

采用带间级联激光器的痕量气体检测技术进展

杜振辉^{1*}, 韩瑞炎¹, 王晓雨¹, 王拴棵¹, 孟硕¹, 李金义²

¹天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072;

²天津工业大学天津市电工电能新技术重点实验室, 天津 300387

摘要 带间级联激光器(ICL)是近年来发展起来的高性能中红外光源,覆盖中红外 3~6 μm 谱段。其具有电光效率高、阈值电流低、可室温连续工作等优点,是痕量气体检测领域最具吸引力的半导体激光器之一。分析了中红外指纹吸收光谱的特征,简述了带间级联激光器的发展、工作原理和特性,综述了基于中红外宽带吸收光谱的高灵敏、特异性检测技术的发展,并对今后发展做了讨论和展望。

关键词 光谱学;带间级联激光器;痕量气体检测;中红外谱段;可调谐激光吸收光谱分析;波长调制光谱

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0911006

Interband Cascade Lasers Based Trace Gas Sensing: A Review

Du Zhenhui^{1*}, Han Ruiyan¹, Wang Xiaoyu¹, Wang Shuangke¹, Mengshuo¹, Li Jinyi²

¹State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

²Key Laboratory of Advanced Electrical Engineering and Energy Technology,

Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

Abstract Interband cascade lasers (ICL) are recently developed MIR-infrared (MIR) light sources with high-performance. They cover the MIR spectral region of 3-6 μm band, and boast the advantages of high efficiency of electro-optic conversion, low-threshold current, and continuous wave operation at room-temperature. ICLs are one of the most promising MIR lasers for trace gas detection. In this paper, we firstly analyzed the characteristics of the MIR fingerprint absorption spectra, and then briefly described the development, working principle and characteristics of ICLs. We also reviewed the sensitive and selective detection technology for trace gas with the MIR absorption spectrum. In the last parts, the future development of ICL based sensors was prospected.

Key words spectroscopy; interband cascade laser; trace gas detection; mid-infrared; tunable laser absorption spectroscopy; wavelength modulation spectroscopy

OCIS codes 300.6380; 140.3490; 140.3600; 140.3570

1 引 言

气体检测在当今社会中发挥着非常重要的作用,并广泛应用在生产安全监测^[1-2]、工艺流程优化控制^[3]、工业废气排放源监测与控制、危害生态或人体健康的痕量成分探测、人体呼气分析及某些疾病的早期诊断与筛查^[4-7]、化学反应过程测量与诊断、星际生命探测^[8]等领域。随着全球环境、生态以及能源问题日益加剧,痕量气体检测技术受到了空前

的关注。

气体检测方法有气相色谱(GC)、色谱-质谱联用(GC-MS)、传感器^[9-11]和光谱分析^[12]等。GC和GC-MS是两种常用于痕量气体分析的化学方法,但这两种方法的采样和预处理过程复杂、耗时,分析成本也较高。气体传感器包括传统的电化学式、生物式、半导体式、热导式等成本较低,但在稳定性、灵敏度、选择性及检测精度等方面需要做折衷考虑;近年来发展起来的微机电系统(MEMS)式微气体传感

收稿日期: 2018-04-08; 修回日期: 2018-05-16; 录用日期: 2018-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(61505142)、天津市自然科学基金(16JCQNJC02100)、国家重大仪器设备开发专项(2012YQ06016501)

* E-mail: duzhenhui@tju.edu.cn

器集成了气敏元件、信号处理、补偿/校准单元,具有优良的性能,并朝着智能化、多元化的方向发展。

光谱分析基于分子的特征吸收(或发射)光谱,通过选择适宜波段和检测方法,可以实现分子的高灵敏度检测,适用于现场快速检测和实时在线分析。吸收光谱分析包括非色散红外光谱、傅里叶变换光谱、光学差分吸收光谱、激光光谱等方法,具有高灵敏度高精度等特点,被广泛应用在气体测量领域。近年来,随着新型中红外光源和探测器技术的进步,中红外激光光谱的痕量气体探测技术取得了快速发展。

中红外光谱($2.5\sim 25\ \mu\text{m}$)源于分子的振转能级跃迁,是分子最强的基频指纹吸收区,早期受中红外光源和探测器技术水平的制约,从液氮制冷的铅盐激光器、差频相干激光系统(DFG)、光学参量振荡器(OPO),到液氮制冷的中红外探测器,都存在系统复杂、成本高的缺点,在痕量气体检测领域的发展和运用逊色于近红外光谱分析技术。

带间级联激光器(ICL)是新一代中红外半导体激光器^[14],与PN结型激光器不同,ICL靠电子使有源区内的多量子阱能级发生粒子数反转,激光波长由量子阱层厚度决定,而不是半导体材料的能隙。ICL具有阈值电流和功耗低、体积小、室温连续工作等优点,覆盖波长范围 $3\sim 6\ \mu\text{m}$,适宜于有机物分子的高灵敏探测,使得中红外谱段的痕量气体探测再次受到关注。

本文将综述 ICL 用于痕量气体检测的现状和发展,概述中红外谱段的分子吸收特征;讨论 ICL 的发展历程、结构原理和输出特性;分析基于 ICL 的高灵敏度检测技术及现有 ICL 痕量气体探测系统,并对其今后的发展做了分析和展望。

2 分子中红外吸收特征

物质的红外光谱是其分子结构的反映,谱图中

的吸收与分子的振动转动形式相对应。近红外吸收光谱覆盖了大量含氢化学键(O—H,N—H,C—H等)的倍频吸收区,但近红外吸收谱线具有严重的重叠性和不连续性,且谱线的强度远小于中红外;远红外光谱主要对应于分子的转动和晶格的振动,在异构体研究方面具有显著优势,但由于远红外光源能量较弱,不适合用于痕量气体测量;中红外吸收光谱对应分子振转能级跃迁,覆盖了有机物分子基团的双键、三键振动区以及部分含氢化学键振动区。且谱线强度远大于近红外光谱区,是应用最为广泛的红外吸收光谱区,因此本区最适合用于痕量气体测量和分析。

中红外基频指纹强吸收光谱的大多位于 $1600\sim 3300\ \text{cm}^{-1}$ 范围,如烷烃分子中的CH伸缩振动和弯曲振动以及CC伸缩振动,基频吸收在 $3000\ \text{cm}^{-1}$ 附近(或略小);烯烃的CC伸缩振动在 $1600\sim 1680\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现中等强度的吸收峰,CH伸缩振动在 $3095\sim 3300\ \text{cm}^{-1}$ 出现中强吸收峰, CH_2 伸缩振动在 $3000\ \text{cm}^{-1}$ 附近;炔烃CCH键和CC键的基频分别在 $3200\sim 3300\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2100\sim 2300\ \text{cm}^{-1}$;芳烃包括苯环中CH和环形CC伸缩振动以及CH弯曲振动,其中CH伸缩振动在 $3000\sim 3100\ \text{cm}^{-1}$ 。因此, $1600\sim 3300\ \text{cm}^{-1}$ ($3\sim 6\ \mu\text{m}$)谱段是痕量气体检测的理想谱段。表1所示为常见分子基团伸缩振动及基频吸收峰数据(来自NIST Chemistry WebBook)。

中红外基频指纹吸收谱具有吸收强、谱线宽且密集的特点。分子在 $3000\ \text{cm}^{-1}$ 附近(约为 $3.3\ \mu\text{m}$)的基频吸收强度比近红外吸收高约2个数量级(或以上),图1为HITRAN数据库的空气中常见气体的吸收光谱。图2为CO和 NH_3 的中红外和近红外吸收谱线的对比,中红外吸收强度和宽度都远大于近红外吸收光谱($1\ \text{atm}=1.01\times 10^5\ \text{Pa}$)。

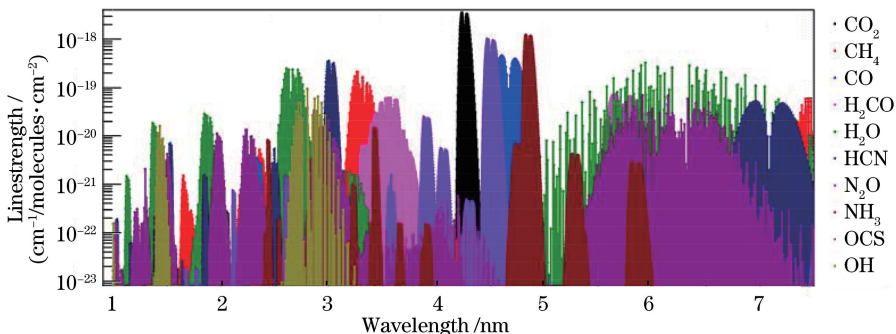


图1 气体吸收谱线(数据来源 HITRAN 2012)

Fig. 1 Spectral lines of gases in the air (data from HITRAN 2012)

表 1 典型化合物分子的基团吸收峰^[15]
Table 1 Absorption peaks of typical compound molecules^[15]

Chemical bond	Wavenumber range /cm ⁻¹	Chemical formula	NO	Wavenumber /cm ⁻¹
—O—H stretch	3200-3690	CH ₃ COOH	ν_1	3583
		CH ₃ OH	ν_1	3681
		HO ₂	ν_1	3436.2
—CH ₃ stretch	2870-3100	CH ₃ CHO	ν_1	3005
			ν_2	2917
			ν_{11}	2967
		CH ₃ CH ₃	ν_1	2954
			ν_5	2896
			ν_7	2969
—CH ₂ stretch	2850-3100	C ₄ H ₁₀	ν_{10}	2985
			ν_3	2853
			ν_{13}	2930
			ν_{21}	2912
			ν_{29}	2853
—CH stretch	3000-3100	CH ₂ (CH) ₂ CH ₂	ν_1	3003
		CHCl ₃	ν_{18}	3055
			ν_1	3034
C—H stretch Benzene ring)	3000-3100	C ₆ H ₆	ν_1	3062
			ν_5	3068
			ν_{12}	3063
			ν_{15}	3047
			ν_2	3034
=C—H stretch	3000-3100	CH ₂ CHCH ₂	ν_3	3023
≡C—H stretch	~3300	C ₂ H ₂	ν_{14}	3020
			ν_1	3374
—S—H stretch	2550-2630	H ₂ S	ν_3	3289
		CH ₃ SH	ν_1	2615
			ν_3	2626
—P—H stretch	~2320	PH ₃	ν_3	2605
			ν_1	2321
—NH ₂ stretch	3300-3500	CH ₃ NH ₂	ν_3	2327
			ν_1	3361
C=C	1600-1680	CH ₂ CHCHO	ν_{10}	3427
		C ₂ H ₄	ν_6	1625
C=O	1600-1850	(CH ₃) ₂ CO	ν_2	1623
		HCO ₂ H	ν_3	1731
—C≡C—	2100-2300	C ₄ H ₂	ν_3	1770
		—C≡N	NCCN	ν_2
ν_1	2330			
ν_3	2158			

中红外基频指纹吸收强有利于痕量气体的高灵敏检测,然而,宽吸收谱线却不太容易筛选到“孤立”谱线,而且易受到检测环境中临近谱线的干扰,如空气常见 CO₂、H₂O、CH₄ 以及其他有机物气体。这也是中红外指纹谱区痕量气体检测的特有问题。

3 带间级联激光器

带间级联激光器是基于量子工程的半导体激光器^[16]。自 1995 年 Yang^[14] 首次提出第二型带间级联激光器的概念以来,ICL取得了显著进展。

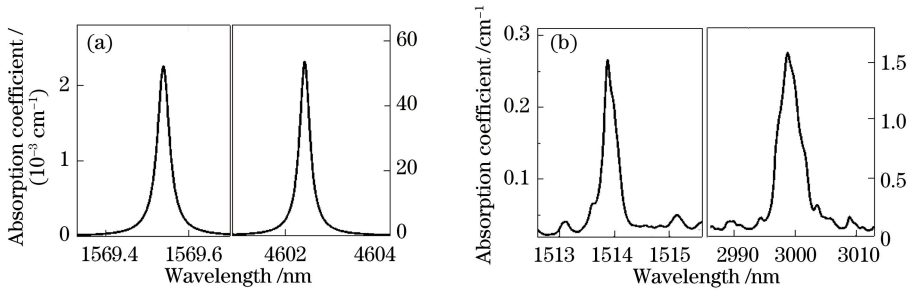


图 2 (a) CO 和(b) NH₃ 的近红外-中红外吸收光谱数据对比($T=296\text{ K}, P=1\text{ atm}, L=1\text{ cm}$, HITRAN 2012)

Fig. 2 Comparison of NIR and MIR spectrum of (a) CO and (b) NH₃

($T=296\text{ K}, P=1\text{ atm}, L=1\text{ cm}$, data from the HITRAN 2012)

1997 年 Lin 等^[17] 制作了第一个 ICL 器件, 实现了波长为 $3.8\ \mu\text{m}$ 的激光的激射。2004 年 Yang 等^[18] 在 ICL 中引入分布反馈(DFB)布拉格光栅, 制作的连续分布反馈式(DFB)-ICL 工作温度达 175 K , 边模抑制比可高达 30 dB 。2013 年德国 Nanoplus 公司推出商品化的 DFB-ICL^[19], 提供了 $3\sim 6\ \mu\text{m}$ 中红外波段的 DFB-ICL, 且由于该波段具有许多强度较高的气体吸收线, 因此它的提出极大地促进了 ICL 的发展以及其在高灵敏气体检测领域的应用。我国在 ICL 的研制方面起步较晚, 但近年来中国科学院半导体研究所也积极开展了相关研究工作并取得了显著进展^[20]。

ICL 的核心是 InAs、Ga(In)Sb 和 Al(In)Sb 组成的多量子阱级联结构^[16], 其能带结构如图 3 所示, 在正向偏压下电子从注入区注入到导带 E_c 能级上, 由于势垒层的阻挡, 将迟豫到价带空穴 E_h 能级

并发射光子。 E_h 能级上的电子通过隧道穿过势垒, 散射到下一个注入区, 诱导新的光子发射。与常规的半导体激光器(LD)不同, ICL 的有源区为串联连接, 这种串联连接结构使的每个注入电子在正向偏压下可以重复利用、发射多个光子, 从而具有高的量子效率和电压效率。量子级联激光器(QCL)也是采用有源区串联连接的方式, 但其与 ICL 有着不同的光子跃迁机制: QCL 为单极性器件, 电子运输和跃迁都在导带内, 导致了快速声子散射参与到子带间跃迁中并在激射之前起主导作用; 而 ICL 为双极性器件, 其利用导带的电子和价带的空穴的光学跃迁发光而不涉及快速声子散射, 这种设计结构使得 ICL 的阈值电流和功率消耗显著降低, 从而延长激光器的使用寿命并且对激光器的封装和尺度要求更灵活。此外, ICL 室温连续工作的最短波长也小于 QCL(ICL 约为 $3.0\ \mu\text{m}$; QCL 约为 $4.0\ \mu\text{m}$)。

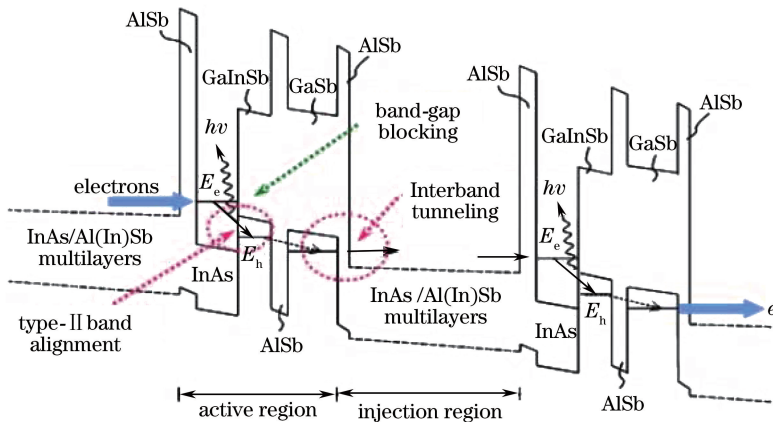


图 3 带间级联激光器的能带结构示意图^[16]

Fig. 3 Schematic diagram of energy band structure of interband cascade laser^[16]

商品化 DFB-ICL 的阈值电流只有十几 mA、正向工作电压小于 6 V 、工作波长在 $3\sim 6\ \mu\text{m}$ 范围内可选、输出激光功率 5 mW 以上、边模抑制比 $\geq 30\text{ dB}$ ^[19]; 且光谱稳定性好、动态单纵模。DFB-

ICL 具有较高的频率调制效率, 电流调谐速率是近红外 DFB 二极管激光器的 4 倍 ^[21]; 在注入电流调谐下具有很高的光谱纯度, 动态线宽为数百 kHz ^[22], 这些特性表明 DFB-ICL 特别适合于高分辨

的激光光谱分析应用。

4 高灵敏的中红外检测技术

随着激光技术的不断发展和科学技术的不断进步,基于吸收光谱分析的气体检测技术在近年来取得了显著进展。吸收光谱分析方法是基于 Beer-Lambert 定律而发展而来的,且具有高灵敏度的特点。在 Beer-Lambert 定律的基础上,发展出了调谐激光吸收光谱(TLAS)^[23]、光声光谱(PAS)技术^[24-25]、腔增强吸收光谱法(CEAS)^[26]等各类实用的光谱分析测量技术,并成功应用在基于 ICL 的高灵敏度气体探测研究中^[25-27-28]。PAS 技术具有灵敏度高,稳定性好,操作简单等特点,但其响应速度较慢,无法实现高时间分辨率的气体测量;CEAS 技术结构简单,维护方便,灵敏度高,光路调节简单,但其易受光源光强涨落的干扰;TLAS 技术具有测量灵敏度高、分辨率高、检测限低等特点,且能够实现气体的在线原位检测。各类光谱技术相辅相成,极大地推动了基于 ICL 的痕量气体的高灵敏度检测。

激光吸收光谱分析中常用的方法主要包括直接吸收光谱(DAS)和调制谱方法^[23]。DAS 通过注入电流或温度对激光器做波长调谐,直接记录气体吸收信号,可以基于分子吸收系数对气体浓度做绝对测量、或根据光谱线形分析得到气体的温度和压强。调制谱方法通过激光频率调制和交流检测抑制噪声,提高检测灵敏度,根据调制频率高低的不同,有频率调制谱(FMS)和波长调制谱(WMS)。WMS 是 FMS 的低频特例,由于成本和技术难度低而应用更为广泛。

中红外指纹谱的特征是吸收强、谱线宽且密集,高浓度气体检测时采用 DAS 即可满足要求,对于痕量气体则要采用 WMS,此时宽带谱受到的干扰将不能忽略,这些干扰包括其他分子的吸收谱线、光学系统中的光学条纹干扰,被测气体的宽带吸收与干扰一起受调制而混叠,对检测灵敏度和精度造成影响。因此,痕量气体检测时要解决宽带吸收调制谱及干扰问题。

本课题组在中红外可调谐激光吸收光谱方向开展了较深入的研究,设计了基于中红外 DFB-ICL 激光器和空芯光波导(HWG)的高灵敏气体传感器平台^[29-30]、研究了适用于分子宽带指纹谱的调制谱技术^[31-32]、宽带光谱分析系统中的光学条纹消除技

术^[31,33]、多组分同时检测技术^[32,34]、多次反射气体池评价^[35-36]、HWG 气体池特性研究^[37-38]等。

4.1 宽带吸收的调制谱

在波长调制谱中,通常采用二次谐波(WMS-2*f*)或归一化二次谐波(WMS-2*f*/1*f*)。WMS-2*f* 信号的大小和线形都与调制系数密切相关,常规 TLAS 技术面向孤立的窄线宽谱线,只考虑 WMS-2*f* 信号获得最大幅值;而对于宽带吸收谱则要折衷考虑 WMS-2*f* 信号的幅度和线形,并保证谐波信号不混叠。为此,定义了一个评价参数,即谱区分度^[31]:

$$S_{SD} = \frac{h_{CD}}{0.5 \times (h_A + h_B)}, \quad (1)$$

式中 h_A 和 h_B 分别是谐波信号的相邻谷值(或峰值) A、B 的信号幅度, h_{CD} 是 A、B 中间点的信号幅度,如图 4 所示。 S_{SD} 是介于 0~1 之间的常数,通过 WMS-2*f* 信号幅度、 S_{SD} 与调制幅度的折衷,获得宽带吸收的最佳调制幅度,以最大程度上降低临近谱线干扰。

本课题组利用此方法实现带状谱分子 CS₂ 的高灵敏度测量,实验结果如图 5 所示。测量得到的 2*f* 信号与气体浓度之间具有良好的线性关系,拟合度可高达 0.996,且由 Allan 方差评价可知,CS₂ 检测限可低至 19.5×10^{-9} 。

4.2 消除光学条纹干扰

光学条纹来源于光学系统中多束界面反射光的干涉,激光器窗镜、透镜端面、光纤端面、检测器窗镜等都是光学条纹的可能来源。光学条纹存在于所有光学系统,是影响 TLAS 检测精度的最主要因素之一。光学条纹具有环境依赖性,环境温度波动及振动、外力引起的光学元件微小形变都会导致光学条纹改变,也因此无法通过简单的扣背景方式消除光学条纹干扰。且由于中红外光学玻璃及防反射膜的性能和带状谱线形特征,使得中红外系统更易于受到光学条纹干扰。

常用光学条纹消除方法有:1)采用改进光学部件减小光学条纹,如防反射膜、楔形窗镜、光纤端面楔形角等;2)对光学条纹做“平均”,如光学元件的主动振动或转动、漫反射镜;3)抵消光学条纹,如 DAS 中的平衡检测法、WMS 中的双频调制技术和调制系数优化^[31,33];4)后期信号处理方法,如信号滤波、光谱模态识别^[31,33]。其中调制系数优化和信号模态识别是简单、无额外成本的有效方法。

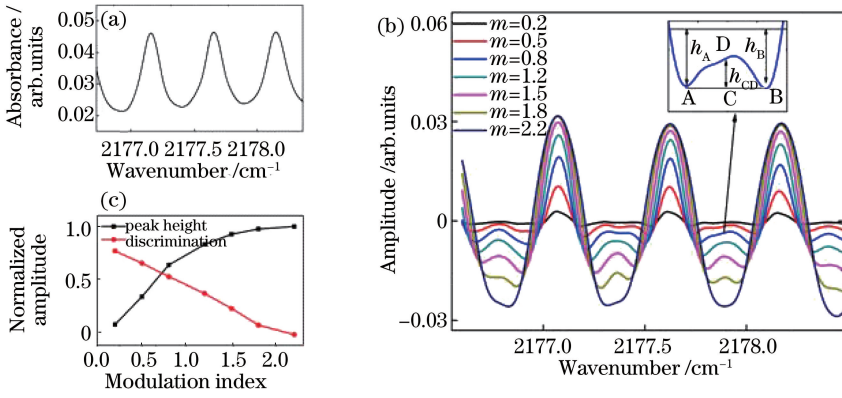


图 4 宽带吸收调制谱的调制幅度优化。(a)二硫化碳吸光度($152 \times 10^{-6} \text{ m}$);(b)不同调制系数下的 WMS- $2f$ 信号, 插图为光谱区分度 S_{SD} 的定义描述;(c)谱区分度 S_{SD} 和 WMS- $2f/1f$ 信号^[31]

Fig. 4 Optimization of the modulation amplitude for broadband absorption spectrum. (a) Absorbance of carbon disulphide ($152 \times 10^{-6} \text{ m}$); (b) WMS- $2f$ signal with various modulation amplitude, the up-panel illustrates the definition of parameter S_{SD} ; (c) parameter S_{SD} and WMS- $2f/1f$ signal^[31]

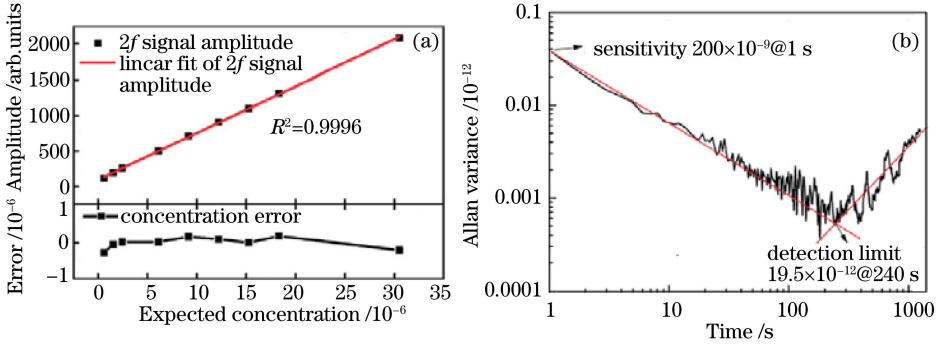


图 5 (a)不同浓度的 CS_2 的 $2f$ 信号与浓度的线性拟合及测量误差;(b) Allan 方差^[31]

Fig. 5 (a) Linear fitting of $2f$ signal and the CS_2 concentration with the measurement error; (b) Allan variance^[31]

4.2.1 调制系数优化方法

基于光学条纹大小受调制幅度影响的干扰抑制方法。在 WMS 系统中,光学条纹的二次谐波信号 $A_{X,2f}$ 可以表示为^[31,33]

$$A_{X,2f} = G_0 \{ [2J_2(2\pi v_e^a) I_c]^2 + \{ [J_1(2\pi v_e^a) - J_3(2\pi v_e^a)] I_1 \cos \varphi_1 \}^2 \}^{1/2}, \quad (2)$$

式中 G_0 是光电转换系数为, $J_k(2\pi v_e^a)$ 为 k 阶第一类贝塞尔函数, v_e^a 为光学条纹间隔归一化后的激光中心频率, v_e^a 为光学条纹间隔归一化后的调制幅度。 $2f$ 谐波信号中的光学条纹幅度与 v_e^a 直接相关, I_c 、 I_1 为光强值。根据二阶贝塞尔函数特性,当 v_e^a 为 0.82, 1.34, 1.83, 2.35, 2.85 时, $J_2(2\pi v_e^a)$ 项的值为 0, 光学条纹的 $2f$ 谐波有极小值点, 如图 5 所示。

基于此原理,通过合理的调制系数优化,可将系统中的最大光学条纹抑制到接近零,使得气体吸收信号幅度与光学条纹幅值之比(SFR)取得最大值,有效提高 TLAS 的重复性。

为了进一步验证优化调制指数的性能,进行了

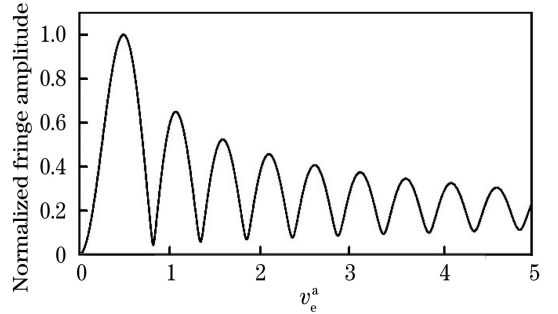


图 6 归一化的光学条纹 $2f$ 信号与调制幅度的关系^[33]

Fig. 6 Relationship between normalized $2f$ signal of fringes and modulation amplitude^[33]

O_2 测量实验,测量结果如图 7(a)和(b)所示,图中黑线为浓度测量值,灰线为温度测量值。当 $m = 2.2$ 时,激光氧气分析仪长期稳定性较差,体积分数波动范围约为 1.7×10^{-2} ,这主要是由光学条纹漂移引起的。当 $m = 4.1$ 时,体积分数波动范围大幅减小至原来的 $1/8$,约为 2.2×10^{-3} 。同时使用 Allan 方差对测量结果进行分析,结果如图 7(c)所示。当 $m =$

2.2 时,最佳积分时间为 1.5 s,检测极限为 150×10^{-6} 。当 $m=4.1$ 时,最佳积分时间提升至为 2.6 s,检测极限优化为 120×10^{-6} 。测量结果表明通过调

制系数的优化可以在抑制系统中的主光学条纹的同时保留较大的气体吸收信号,提高 TLAS 系统的重复性和灵敏度。

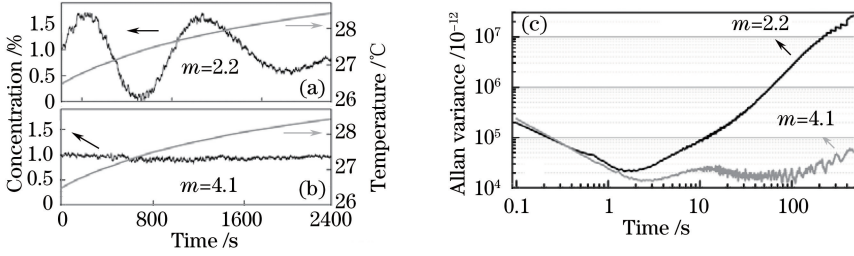


图 7 体积分数为 1% 的氧气测量结果。(a) $m=2.2$ 时的体积分数测量值;(b) $m=4.1$ 时的体积浓度测量值;(c) Allan 方差^[33]

Fig. 7 1% Oxygen volume concentration measurements. (a) Volume concentration measurement at $m=2.2$;
(b) volume concentration measurement at $m=4.1$; (c) Allan variance^[33]

4.2.2 信号模式识别方法

信号模式识别方法利用光谱信号与噪声干扰的线形特征的差异性实现光学条纹的消除。吸收光谱源于分子能级跃迁、是非周期的高斯或洛伦兹线形;光学条纹源于激光干涉、为周期性正弦信号;噪声为随机信号。基于光谱信息与光学条纹和噪声的线型差异,本课题组利用经验模态分解(EMD)算法实现

干扰和噪声的消除^[31,33]。利用 EMD 算法将检测信号分解为若干个内禀模态函数(IMF),各 IMF 分量展现各成分的形态特征,据此去除掉条纹和噪声的 IMF 分量,然后再重构 WMS-2f 信号。使用 EMD 分解和重构 WMS-2f 信号的过程如图 6 所示,重构信号中完全没有了条纹干扰和噪声,痕量气体检测灵敏度有很大的提高。

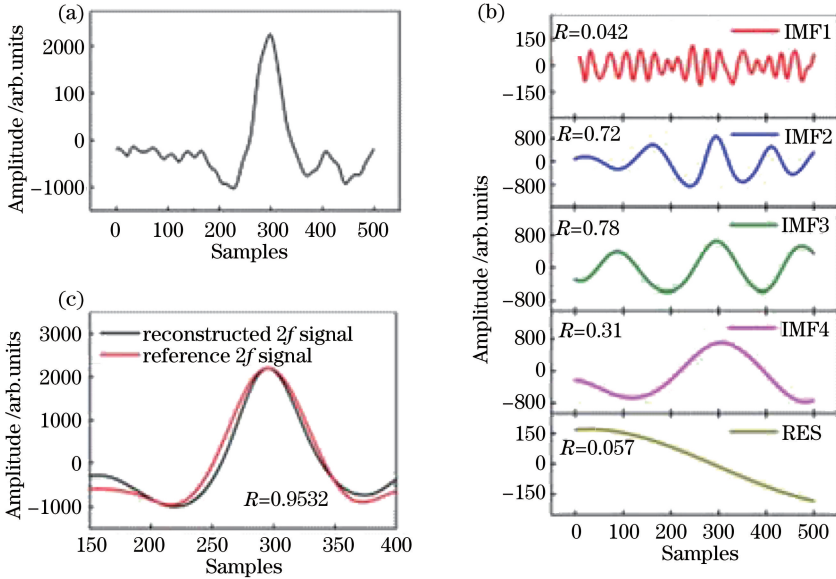


图 8 信号模式分析的条纹去除过程。(a)实测 WMS-2f 信号;(b) IMF 分量集合;
(c)去除条纹后的重构 WMS-2f 信号与仿真信号对比^[31]

Fig. 8 Schematic of fringes removal process by modal analysis. (a) Measured WMS-2f signal; (b) IMF components;
(c) comparison of the reconstructed WMS-2f signal after removing the fringes with the simulated signal^[31]

4.3 多组分同时检测技术

中红外指纹谱的密集特点也有优点,即可以采用单个激光器做多组分同时检测。通过改进的多谱线处理算法,不仅可以实现检测的特异性,还可以实现多组分同时检测。在光学薄条件下,混合气体的

WMS-2f 谐波信号 $S_{2f,t}$ 近似等于所有组成的单位浓度 WMS-2f 谐波信号 $S_{2f,i}$ 与各自浓度光程 δ_i 乘积之和^[39]:

$$S_{2f,t}(\bar{\nu}) = \sum_{i=0}^N \delta_i * S_{2f,i} \quad (3)$$

基于此原理,本课题组提出了基于 LM 算法的多组分光谱拟合方法^[34],并利用单个 DFB-ICL 实现空气中的甲硫醇(CH₃SH)、甲烷(CH₄)和水同时在线测量。测量结果如图 9 所示。这三种气体的检测不确定度均小于 2.0%,且 CH₃SH 检测限可低至

7.1×10^{-9} ,传感器的选择性、灵敏度有了很大的提高。此外本课题组还利用单只 DFB-ICL 激光器实现了 CS₂、CO、N₂O 三种气体的同时测量,其检测的不确定度分别为 2.6%、2.8%和 1.8%。

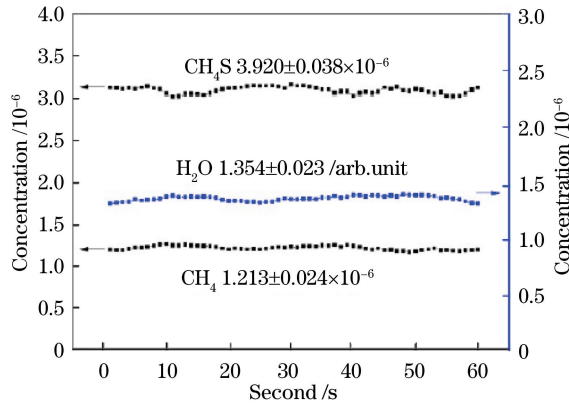


图 9 1 min 内对 CH₃SH(3×10^{-6})-氮气(20%)-空气(50%)的混合气体连续测量的 CH₃SH、CH₄、水的测量结果^[34]

Fig. 9 Measurement results for methyl CH₃SH, CH₄, and water in a mixed gas of CH₃SH (3×10^{-6}) nitrogen (20%) and air (50%) in one minute^[34]

5 DFB-ICL 的痕量气体探测

近年来,很多国内外机构加入到 ICL 应用研究中,以 ICL 为核心部件的气体传感器或仪器取得了迅速发展和应用。2004 年 Rice 大学的 Horstjann 等^[25]研制了基于 ICL 光声光谱技术的甲醛传感器;2007 年 Wysocki 等^[40]利用两个 ICL,结合 WMS 技术,研制出甲醛和乙烷气体传感器;2010 年 Sonnenfroh 等^[41]采用 WMS 技术,研制了环境中 CH₄ 浓度监测分析仪。DFB-ICL 商品化后,中红外的痕量气体分析仪或传感器得到了快速发展。

我国在 ICL 痕量气体测量领域的发展迅速,国内多家研究机构和大学都开展了相关研发工作,包括中国科学院安徽光学精密机械研究所、吉林大学^[42-44]、香港中文大学^[45]、山西大学^[46]、汕头大学^[47]、哈尔滨工程大学^[48]、天津工业大学^[12, 49]等,本课题组也开展了相关研究,并利用 ICL 实现了 CH₃SH^[34, 50-51]、乙烯(C₂H₄)^[49]、CH₄^[52]、甲硫醚(CH₃SCH)^[12]等气体的检测。表 2 为近年来国内外报道的 ICL 痕量气体分析仪器或传感器的汇总。

6 结束语

带间级联激光器的发明和商品化,促进了中红外痕量气体分析技术和传感器的发展和应用,尤其在小型化、便携式痕量气体传感器和分析仪器方面。但是,相对于社会生产、生活及科学研究中对痕量气体检测的巨大需求,尤其是对有机物气体、大分子气体的高灵敏探测,当前的工作只是序幕,痕量气体检测对 DFB-ICL 及检测技术的需求包括:1)低成本 DFB-ICL,以发展高性能、低成本的痕量气体传感器,拓展在生产安全监测、工艺流程优化控制的应用;2)更低功耗、小型的 DFB-ICL,以发展便携式、可穿戴式气体传感器,拓展在呼气分析、环境安全探测等领域的应用;3)更宽波长调谐范围的 DFB-ICL 或 DFB-ICL 阵列,以实现多种痕量气体的同时检测,拓展在燃烧诊断、化学反应过程动力学过程等科学研究方面的应用;4)大功率 DFB-ICL,发展大气窗口波段的痕量气体、大气光化学反应等超高灵敏的遥测技术和装置。

伴随着痕量气体检测的新需求、新的高灵敏检测技术和更高性能和低成本器件的发展,中红外的痕量气体检测技术必将会迎来更大的发展。

表 2 ICL 痕量气体传感器或检测仪器概况

Table 2 Summary of ICL based trace gas sensors or instruments

Gas	Wavelength /nm	LOD ¹	Technology	Group
CH ₄	3291	1.4×10 ⁻⁹	DAS;WMS	Jilin University ^[42-43,53]
	3000	15×10 ⁻⁹	DAS	Rice University ^[54-55]
	3240	3×10 ⁻⁹	OF-CEAS ²	Physical Sciences Incorporated ^[41]
	3334	11.2×10 ⁻⁹	WMS	Oxford University ^[56]
	3337	11.2×10 ⁻⁹	WMS	Shantou University ^[47]
	3392	48×10 ⁻⁹	WMS	Shanxi University ^[46]
C ₂ H ₆	3266	53×10 ⁻⁹	WMS	Tianjin University ^[52]
	3330	150×10 ⁻¹²	WMS	RiceUniversity ^[40,55,57-58]
	3336	239×10 ⁻¹²	WMS	JilinUniversity ^[42,44]
	3340	269×10 ⁻⁹	WMS	ShanxiUniversity ^[46]
	3337	239 ×10 ⁻¹²	PAS;WMS;DAS	Tianjin PolytechnicUniversity ^[49]
CH ₃ SH	3393	25×10 ⁻⁹	DAS	TianjinUniversity ^[34,50-51]
	3392	7.1×10 ⁻⁹	WMS	
H ₂ CO	3530	150×10 ⁻⁹	ICOS ³	George WashingtonUniversity ^[59]
	3599	0.26×10 ⁻⁹	DAS	RiceUniversity ^[40,60]
	3560	3.5×10 ⁻⁹	WMS	IbarakiUniversity ^[61]
	3356	73×10 ⁻⁹	WMS	The ChineseUniversity of Hong Kong ^[45]
	3600	6×10 ⁻⁹	WMS	
CO	4692	0.6×10 ⁻⁹ (399 cm)	WMS	meå University ^[62]
	4600	0.5 nmol/mol (76 m)	DAS	Physikalisch-Technische Bundesanstalt ^[63]
NO	5184	30×10 ⁻⁹ (82 mm)	DAS	Darmstadt University ^[64]
CH ₃ SCH	3337	2.8×10 ⁻⁹	WMS	Tianjin Polytechnic University ^[12]
C ₁₀ H ₂₂	3380	0.3×10 ⁻⁹	PAS	Danish Fundamental Metrology ^[65]
NH ₃	2999	9.7×10 ⁻⁹	WMS	TianjinUniversity ^[66]

¹ Limit of Detection

² Optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy

³ Integrated cavity output spectroscopy

参 考 文 献

[1] Iseki T, Tai H, Kimura K. A portable remote methane sensor using a tunable diode laser [J]. Measurement Science and Technology, 2000, 11(6): 594-602.

[2] Shemshad J, Aminossadati S M, Kizil M S. A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diode laser [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 171: 77-92.

[3] Linnerud I, Kaspersen P, Jaeger T. Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy [J]. Applied Physics B, 1998, 67(3): 297-305.

[4] Paredi P, Kharitonov S A, Barnes P J. Elevation of exhaled ethane concentration in asthma[J]. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 2000, 162(4): 1450-1454.

[5] Puri B K, Ross B M, Treasaden I H. Increased

levels of ethane, a non-invasive, quantitative, direct marker of n-3 lipid peroxidation, in the breath of patients with schizophrenia [J]. Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry, 2008, 32(3): 858-862.

[6] Skeldon K D, McMillan L C, Wyse C A, *et al.* Application of laser spectroscopy for measurement of exhaled ethane in patients with lung cancer [J]. Respiratory Medicine, 2006, 100(2): 300-306.

[7] Popa C, Patachia M, Banita S, *et al.* The level of ethylene biomarker in the renal failure of elderly patients analyzed by photoacoustic spectroscopy [J]. Laser Physics, 2013, 23(12): 125701.

[8] Vance S, Christensen L E, Webster C R, *et al.* Volatile organic sulfur compounds as biomarkers complementary to methane: infrared absorption spectroscopy of CH₃SH enables insitu measurements on Earth and Mars [J]. Planetary and Space Science,

- 2011, 59(2/3): 299-303.
- [9] Tanda N, Washio J, Ikawa K, *et al.* A new portable sulfide monitor with a zinc-oxide semiconductor sensor for daily use and field study[J]. *Journal of Dentistry*, 2007, 35(7): 552-557.
- [10] Mori M, Itagaki Y, Sadaoka Y, *et al.* Detection of offensive odorant in air with a planar-type potentiometric gas sensor based on YSZ with Au and Pt electrodes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 191: 351-355.
- [11] Dennison M J, Turner A P F. Biosensors for environmental monitoring [J]. *Biotechnology Advances*, 1995, 13(1): 1-12.
- [12] Li J Y, Luo G, Du Z H, *et al.* Hollow waveguide enhanced dimethyl sulfide sensor based on a 3.3 μm interband cascade laser[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 3550-3557.
- [13] Bhattacharyya P, Basu P K, Mondal B, *et al.* A low power MEMS gas sensor based on nanocrystalline ZnO thin films for sensing methane [J]. *Microelectronics Reliability*, 2008, 48(11/12): 1772-1779.
- [14] Yang R Q. Infrared laser based on intersubband transitions in quantum wells [J]. *Superlattices and Microstructures*, 1995, 17(1): 77-83.
- [15] NIST Chemistry WebBook[EB/OL]. [2018-04-08]. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [16] Yang R Q, Li L, Jiang Y C. Interband cascade Lasers: From original concept to practical devices [J]. *Progress in Physics*, 2014, 34(4): 169-190.
杨瑞青, 李路, 江宇超. 带间级联激光器:从原始概念到实际器件[J]. *物理学进展*, 2014, 34(4): 169-190.
- [17] Lin C H, Yang R Q, Zhang D, *et al.* Type-II interband quantum cascade laser at 3.8 μm [J]. *Electronics Letters*, 1997, 33(7): 598-599.
- [18] Yang R Q, Hill C J, Yang B H, *et al.* Continuous-wave operation of distributed feedback interband cascade lasers[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(18): 3699-3701.
- [19] Razeghi M, Tournié E, Brown G J, *et al.* DFB interband cascade lasers for tunable laser absorption spectroscopy from 3 to 6 μm [J]. *Proceedings of SPIE*, 2013, 8993:899318.
- [20] Xing J L, Zhang Y, Xu Y Q. Interband cascade laser and its preparation method: 103579904A [P]. 2014-02-12.
邢军亮, 张宇, 徐应强. 带间级联激光器及其制备方法:103579904A[P]. 2014-02-12.
- [21] Li J Y, Du Z H, An Y. Frequency modulation characteristics for interband cascade lasers emitting at 3 μm [J]. *Applied Physics B*, 2015, 121(1): 7-17.
- [22] Du Z H, Luo G, An Y, *et al.* Dynamic spectral characteristics measurement of DFB interband cascade laser under injection current tuning [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(1): 011903.
- [23] Mihalcea R M, Baer D S, Hanson R K. Tunable diode-laser absorption measurements of NO₂ near 670 and 395 nm [J]. *Applied Optics*, 1996, 35(21): 4059-4064.
- [24] Lewicki R, Wysocki G, Kosterev A A, *et al.* Carbon dioxide and ammonia detection using 2 μm diode laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2007, 87(1): 157-162.
- [25] Horstjann M, Bakhirkin Y A, Kosterev A A, *et al.* Formaldehyde sensor using interband cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2004, 79(7): 799-803.
- [26] Courtilot I, Morville J, Motto-Ros V, *et al.* Sub-ppb NO₂ detection by optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a blue diode laser[J]. *Applied Physics B*, 2006, 85(2/3): 407-412.
- [27] Lassen M, Bruschi A, Balslev-Harder D, *et al.* Phase-sensitive noise suppression in a photoacoustic sensor based on acoustic circular membrane modes [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(13): D38.
- [28] Richard L, Ventrillard I, Chau G, *et al.* Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with an interband cascade laser: application to SO₂ trace analysis[J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(9): 1-7.
- [29] Du Z H, Zhang Z Y, Zhen W M, *et al.* Mid-infrared DFB-ICLs based sensor for odorous sulfocompounds monitoring [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2015, 10(2): 165-173.
杜振辉, 张哲远, 甄卫萌, 等. 基于中红外 DFB-ICL 激光器的硫系恶臭气体传感器[J]. *大气与环境光学学报*, 2015, 10(2): 165-173.
- [30] Li J Y, Du Z H, Wang R X, *et al.* Applications of hollow waveguide in spectroscopic gas sensing [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(7): 2259-2266.
李金义, 杜振辉, 王瑞雪, 等. 空芯光波导在光谱气敏检测中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(7): 2259-2266.
- [31] Du Z H, Li J Y, Cao X, *et al.* High-sensitive carbon disulfide sensor using wavelength modulation spectroscopy in the mid-infrared fingerprint region [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 247: 384-391.
- [32] Cao X H, Li J Y, Gao H, *et al.* Simultaneous

- determination of carbon disulfide, carbon monoxide, and dinitrogen oxide by differential absorption spectroscopy using a distributed feedback quantum cascade laser[J]. *Analytical Letters*, 2017, 50(14): 2342-2350.
- [33] Xiong B, Du Z H, Li J Y. Modulation index optimization for optical fringe suppression in wavelength modulation spectroscopy[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2015, 86(11): 113104.
- [34] Du Z H, Wan J X, Li J Y, *et al.* Detection of atmospheric methyl mercaptan using wavelength modulation spectroscopy with multicomponent spectral fitting[J]. *Sensors*, 2017, 17(2): 1-10.
- [35] Du Z H, Gao H, Cao X H. Direct high-precision measurement of the effective optical path length of multi-pass cell with optical frequency domain reflectometer [J]. *Optics Express*, 2016, 24 (1): 417-426.
- [36] Gao H, Cao X, Li J, *et al.* Evaluating the thermal stability of multi-pass cells' effective optical path length using optical frequency domain reflectometer [J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 10157: 101572J.
- [37] Liu L, Du Z, Li J. Calibration of effective optical path length for hollow-waveguide based gas cell using absorption spectroscopy [J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 10157: 101572K.
- [38] Du Z H, Wang R X, Li J Y. Preliminary investigation of the capillary adsorption for a hollow waveguide based laser ammonia analyzer [J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 10157: 101572T.
- [39] Schilt S, Thévenaz L, Robert P. Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(33): 6728-6738.
- [40] Wysocki G, Bakhirkin Y, So S, *et al.* Dual interband cascade laser based trace-gas sensor for environmental monitoring [J]. *Applied Optics*, 2007, 46 (33): 8202-8210.
- [41] Sonnenfroh D M. Interband cascade laser-based sensor for ambient CH₄ [J]. *Optical Engineering*, 2010, 49(11): 111118.
- [42] Zheng C T, Ye W L, Sanchez N P, *et al.* Infrared dual-gas CH₄/C₂ H₆ sensor using two continuous-wave interband cascade lasers [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(21): 2351-2354.
- [43] Song F, Zheng C T, Yan W H, *et al.* Interband cascade laser based mid-infrared methane sensor system using a novel electrical-domain self-adaptive direct laser absorption spectroscopy (SA-DLAS) [J]. *Optics Express*, 2017, 25(25): 31876-31888.
- [44] Li C G, Dong L, Zheng C T, *et al.* Ppbv-level ethane detection using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a continuous-wave, room temperature interband cascade laser [J]. *Sensors*, 2018, 18(3): 1-8.
- [45] Ren W, Luo L Q, Tittel F K. Sensitive detection of formaldehyde using an interband cascade laser near 3.6 μm [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 221: 1062-1068.
- [46] Dong L, Tittel F K, Li C G, *et al.* Compact TDLAS based sensor design using interband cascade lasers for mid-IR trace gas sensing [J]. *Optics Express*, 2016, 24(6): A528-A535.
- [47] Ye W L, He X, Meng Y X, *et al.* Highly-accurate mid-infrared atmospheric methane sensor system [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(11): 1128003. 叶玮琳, 何迅, 孟永贤, 等. 一种高精度中红外大气甲烷传感系统的研制 [J]. *光子学报*, 2017, 46(11): 1128003.
- [48] Yuan Z G, Yang X T, Xie W Q, *et al.* Research on the online test of diesel NO_x emission by TDLAS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38 (1): 194-199. 袁志国, 杨晓涛, 谢文强, 等. 基于 TDLAS 直接检测法的柴油机 NO_x 排放在线测试 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(1): 194-199.
- [49] Li J Y, Du Z H, Zhang Z Y, *et al.* Hollow waveguide-enhanced mid-infrared sensor for fast and sensitive ethylene detection [J]. *Sensor Review*, 2017, 37(1): 82-87.
- [50] Du Z H, Zhen W M, Zhang Z Y, *et al.* Detection of methyl mercaptan with a 3393-nm distributed feedback interband cascade laser [J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(4): 1-8.
- [51] Du Z H, Li J Y, Gao H, *et al.* Ultrahigh-resolution spectroscopy for methyl mercaptan at the ν₂-band by a distributed feedback interband cascade laser [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 196: 123-129.
- [52] Liu L, Xiong B, Yan Y, *et al.* Hollow waveguide-enhanced mid-infrared sensor for real-time exhaled methane detection [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(15): 1613-1616.
- [53] Song F, Zheng C T, Yu D, *et al.* Interband cascade laser-based ppbv-level mid-infrared methane detection using two digital lock-in amplifier schemes [J]. *Applied Physics B*, 2018, 124(3): 1-9.
- [54] Dong L, Li C G, Sanchez N P, *et al.* Compact CH₄ sensor system based on a continuous-wave, low power consumption, room temperature interband cascade laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108 (1): 011106.

- [55] Ye W L, Li C G, Zheng C T, *et al.* Mid-infrared dual-gas sensor for simultaneous detection of methane and ethane using a single continuous-wave interband cascade laser[J]. *Optics Express*, 2016, 24(15): 16973-16985.
- [56] Manfred K M, Ritchie G A D, Lang N, *et al.* Optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a 3.24 μm interband cascade laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(22): 221106.
- [57] Li C G, Dong L, Zheng C T, *et al.* Compact TDLAS based optical sensor for ppb-level ethane detection by use of a 3.34 μm room-temperature CW interband cascade laser[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 232: 188-194.
- [58] Li C G, Zheng C T, Dong L, *et al.* Ppb-level mid-infrared ethane detection based on three measurement schemes using a 3.34 μm continuous-wave interband cascade laser[J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(7): 1-13.
- [59] Miller J H, Bakhirkin Y A, Ajtai T, *et al.* Detection of formaldehyde using off-axis integrated cavity output spectroscopy with an interband cascade laser [J]. *Applied Physics B*, 2006, 85(2/3): 391-396.
- [60] Dong L, Yu Y J, Li C G, *et al.* Ppb-level formaldehyde detection using a CW room-temperature interband cascade laser and a miniature dense pattern multipass gas cell [J]. *Optics Express*, 2015, 23(15): 19821-19830.
- [61] Tanaka K, Miyamura K, Akishima K, *et al.* Sensitive measurements of trace gas of formaldehyde using a mid-infrared laser spectrometer with a compact multi-pass cell [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2016, 79: 1-5.
- [62] Ghorbani R, Schmidt F M. ICL-based TDLAS sensor for real-time breath gas analysis of carbon monoxide isotopes [J]. *Optics Express*, 2017, 25(11): 12743-12752.
- [63] Nwaboh J A, Qu Z C, Werhahn O, *et al.* Interband cascade laser-based optical transfer standard for atmospheric carbon monoxide measurements [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(11): E84-E93.
- [64] Diemel O, Pareja J, Dreizler A, *et al.* An interband cascade laser-based in situ absorption sensor for nitric oxide in combustion exhaust gases [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(5): 1-8.
- [65] Lassen M, Harder D B, Bruschi A, *et al.* Photoacoustic sensor for detection of oil contamination in compressed air systems [J]. *Optics Express*, 2017, 25(3): 1806-1814.
- [66] Yang X, Liu L, Li J Y, *et al.* Mid-infrared DFB-ICLs based sensor design for odorous ammonia monitoring [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2017, 12(6): 411-418.
杨旭, 刘霖, 李金义, 等. 基于中红外DFB-ICL的氨气传感器设计[J]. *大气与环境光学学报*, 2017, 12(6): 411-418.