

功率增强型光声光谱气体传感技术的研究进展

王强^{1**}, 许可¹, 姚晨雨¹, 王震¹, 常军², 任伟^{1*}

¹香港中文大学机械与自动化工程学系, 香港 沙田 999077;

²山东大学信息科学与工程学院, 山东 济南 250100

摘要 光声光谱(PAS)技术是痕量气体传感领域内十分重要的探测技术,科研人员正致力于提升光声光谱气体传感技术的性能,以满足不同的应用需求,其中通过增强激发光功率来提升探测灵敏度是当前行业内的研究热点,并已取得了许多突破性进展。介绍了这一重要领域的研究现状,总结了各类技术手段的工作原理、技术特点以及最新研究成果,并对其发展趋势进行了分析。

关键词 光谱学; 光声光谱; 功率增强; 气体传感

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0911008

Recent Advances of Power-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy for Gas Sensing

Wang Qiang^{1**}, Xu Ke¹, Yao Chenyu¹, Wang Zhen¹, Chang Jun², Ren Wei^{1*}

¹Department of Mechanical and Automation Engineering, the Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong 999077, China;

²School of Information Science and Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China

Abstract Photoacoustic spectroscopy (PAS) plays an important role in trace gas sensing. Researchers are focusing on improving the performance of PAS-based gas sensors to satisfy different applications. As a promising way to promote the detection sensitivity, power-enhanced PAS has attracted increasing attention in this field with many breakthroughs. This article aims to discuss the status of this important research field, starts from classifying the most used and different technologies to summarizing the fundamental, technical characteristics and current achievements, towards a reasonable development tendency analysis.

Key words spectroscopy; photoacoustic spectroscopy; power enhancement; gas sensing

OCIS codes 300.6390; 300.6360; 110.5125; 280.4788

1 引言

传感器是现代社会发展和信息化、自动化推进中最重要的组成部分,可用于一些重要物理、化学和生物信息的量化分析,其中,对痕量气体特别是有毒、有害、易燃、易爆等气体的精准检测尤为重要^[1]。例如,我国以神州系列飞船为代表的载人航天工程、以南海可燃冰开采为代表的深海能源勘探技术等重大项目,均需要对不同痕量气体进行严格控制,以确保仪器设备的正常运行和工作人员的生命安全。在全球气候问题研究中,需要对大气中 CO₂、CH₄、O₃

等气体的含量进行监测^[2]。对空气中 CO、SO₂、氮氧化物等气体的监测有助于追踪污染源^[3]。在食品包装制作过程中,严格控制水汽、氧气等的含量对食品安全和保质、保鲜至关重要^[4]。对人体呼吸气体中气体成分与含量的精确分析,可为现代医疗科技的发展提供重要支持^[5]。因此,针对痕量气体发展响应快、灵敏度高、准确性高的检测技术具有重要的意义。

近年来,随着激光技术的发展,激光器的性能不断提升,激光吸收光谱技术被国内外公认为是最具有发展前途的高新技术产业之一。该技术最基本的

收稿日期: 2018-04-13; 修回日期: 2018-05-10; 录用日期: 2018-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(11502222,51776179)

* E-mail: renwei@mae.cuhk.edu.hk(通信作者); ** E-mail: woshiwq1989@163.com

原理是检测由气体分子吸收引起的微弱的激光变化,结合激光与气体分子之间的作用模型可以得到气体的种类、浓度、温度和压力等信息。但穿过气体分子的透射光在接收端会形成一定程度的光背景,提取微弱的吸收光强信号需要配合使用超高灵敏度的光学探测器和处理电路,这不仅增加了系统的成本和复杂度,而且也会因高性能中红外光电探测器的缺乏而限制此项技术在气体基频吸收波段的使用,因此,发展高性能的光谱气体传感技术越来越引起科研人员的重视。

光声光谱(PAS)气体传感技术是一种典型的间接激光吸收光谱技术。当被调制的激光与气体分子相互作用时,光能会转化为热能,造成气体周期性伸缩,从而使得气体分子的信息会以声波的形式被检测到^[6-7]。该方法可以完全避免光背景的干扰,具有大幅提升气体检测灵敏度的潜力,且摆脱了对光电探测器的依赖,兼具结构简单、系统体积小等特点。此技术最明显的优势是光声信号与激光激发功率成正比,因此通过增强声谐振腔内激光的激发功率来提升传感器的解析灵敏度成为业内研究的热点,并取得了一些突破性成果。本文总结了该领域内功率增强型光声光谱气体传感技术的研究现状,着重介绍在声谐振腔内实现激发光功率提升的技术原理、特点和最新进展,并对该领域的未来动态进行展望,以期为相关科研人员提供参考。

2 光声光谱气体传感的基本原理与技术特点

2.1 基本原理

光声光谱气体传感是一种基于光声效应的间接吸收光谱技术,文献[7-9]对光声光谱气体传感的机理进行了较为详尽的描述,这里只简要介绍光声光谱气体传感系统中光声信号的产生过程,如图1所示($h\nu$ 为被吸收光子的能量,V-R为气体分子的振动-转动光谱, T 为气体分子的温度)。调制单色光源(波长调制或强度调制)产生用于光声光谱的抽运光源(激发光源),激光器出射光的波长与气体分子的特征吸收带相匹配可以实现光子与气体分子的相互作用。当激光穿过目标气体时,气体分子吸收光子能量受激跃迁到高能态;随后,处于激发态的气体分子通过非辐射跃迁到低能态,将吸收的光子能量转化为气体分子的平动能,进而周期性加热局部气体分子,并产生与激光调制频率相关的声波信号,其声压强度可利用声传感器(例如微音器)探测。通过设计和利用声谐振腔将激光器的调制频率调整到声谐振腔的某一共振频率,在声谐振腔内形成的声波能得到进一步放大,且所形成的声波强度与系统参数及被测气体具有特定的关系^[10]:

$$S_{PAS} = k \frac{\alpha ClPQ}{fV}, \quad (1)$$

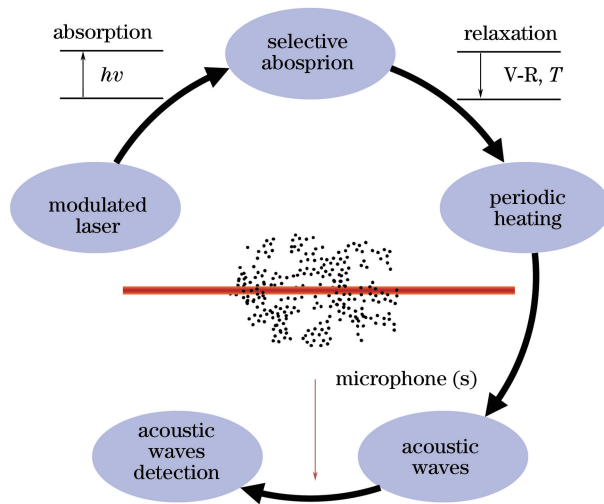


图1 光声光谱过程示意图

Fig. 1 Schematic of the principle of PAS gas sensing

式中: k 为与声传感器相关的系统参数; α 为单位目标气体的吸收系数; C 为目标气体的体积浓度; l 和 V 分别为吸收路径和体积; P 为抽运光源的激励强度; Q 为声谐振腔的品质因子; f 为声谐振腔的谐振

频率。

2.2 技术特点

在激光吸收光谱传感系统中,激光光强的变化与目标气体分子的关系遵循 Beer-Lambert 定

律^[11]:

$$\left(\frac{I_i}{I_0}\right) = \exp[-pCS_i(T)\Phi_i I], \quad (2)$$

式中: I_0 与 I_i 分别为入射光和透射光的光强; p 为混合气体的总气压,单位为 atm, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$; $S_i(T)$ 为气体吸收谱线 i 在温度 T 下的线吸收强度,单位为 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$; Φ_i 为描述吸收谱线的线型函数。

从(2)式可以看出,目标气体的浓度信息包含在被吸收的激光能量中。传统激光吸收光谱气体传感系统通过比较在激光传播路径中是否有目标气体两种情况下的激光强度来获取气体的吸收信息。在检测痕量气体时,被吸收的激光相比于光电探测器的可探测光强要弱得多,因此光电探测器需要具备极高的性能才能既避免功率饱和,又能高分辨率地解析被吸收的激光。光声光谱气体传感则完全不同,被探测的信号强度只与被吸收的激光能量有关,无需对剩余的激光进行解析,避免了对高性能光电探测器的依赖。相比于其他激光吸收光谱传感技术,光声光谱气体传感的技术特点可以总结为:

1) 探测得到的声波与透射光无关,因此与激光器相关的散粒噪声、闪烁噪声以及相对强度噪声对信号的影响被显著地降低;另外,在传统激光吸收光谱气体传感器中普遍存在的干涉噪声的影响也将被显著抑制。

2) 对光声信号的探测由声传感器完成,不需要使用任何光电探测器,解除了探测模块对激光波长的选择限制。同一探测模块可将气体传感的探测区域拓展至紫外、可见光、近红外,甚至是光电探测器性能不佳的中远红外、太赫兹波段。

3) 在非饱和吸收的情况下^[12],光声光谱声波的强度与激发光源的强度呈正比。

光声光谱气体传感的特点 1) 和 2) 从原理上克服了其他传统激光吸收光谱传感系统中的技术限制,而技术特点 3) 则为提升光声光谱类气体传感器的性能提供了可行的技术手段。

3 功率增强型光声光谱气体传感

光声现象由物理学家 Bell 于 1880 年发现。自 1938 年 Viengerov 利用光声现象实现氮气中 CO_2 的检测^[13]以来,提升光声光谱气体传感器的检测灵敏度一直是业内的研究热点。由于痕量气体对光源的吸收很小,气体光声信号的强度十分微弱。近年来,人们利用光声信号强度与激发光源强度呈正比

的特性,通过增强激发光源的强度来提升被吸收的有效激光能量,以激发更强的光声信号,从而提高基于光声光谱技术的气体传感器性能。此类方法按照其工作原理可以分为功率放大型、外腔功率增强型、激光器内腔功率增强型几类光声光谱技术。

3.1 功率放大型光声光谱技术

以固体激光器^[14]和气体激光器^[15]为代表的大功率激光器的发展,基本上满足了光声光谱气体检测对大功率激励光源的需求,但其体积大、操作复杂、价格昂贵的缺点限制了它的应用范围。研究人员在实际需求中倾向于使用结构紧凑、成本低、稳定性好的可调谐半导体激光器^[16-18],其中以响应速度快、窄线宽的分布反馈式半导体激光器的应用最为广泛,但该类型激光器的输出功率只有十几毫瓦^[19],限制了光声光谱气体传感器的性能。

光纤通信行业的发展大大促进了光纤放大器的开发和应用。目前,市场上的商用光纤放大器可以有效地工作在 S 波段(1450~1550 nm)、C 波段(1520~1570 nm)和 L 波段(1565~1610 nm)^[19-20],且放大后的光功率可达几瓦至十几瓦。

掺铒光纤放大器(EDFA)的基本结构如图 2(a)^[21]所示(WDM 表示波分复用器),其中掺铒光纤(EDF)是 EDFA 的核心器件,在石英光纤中掺杂入微量 Er^{3+} 制成。EDFA 通常选用与较大 Er^{3+} 吸收截面相对应的 980 nm 或 1480 nm 大功率激光器作为抽运激光,具有高增益、低噪声、偏振无关、光纤兼容性好、功率增益稳定等性能。为提高装配了近红外分布反馈式半导体激光器的光声气体传感系统的灵敏度,一种可行的技术手段是利用光纤放大器以外部放大的方式增强分布反馈式半导体激光器的出射光功率,其基本原理如图 2(b)所示,光放大技术弥补了近红外波段激发光源的低功率和吸收谱线的弱吸收强度。

用 EDFA 来实现该方法的研究受到了研究人员的重视,相关报道不断出现。其中:2003 年美国 Pranalytica 公司的 Webber 等^[22]采用光纤放大器将近红外半导体激光器的光功率放大至 500 mW,利用光声光谱技术将 NH_3 (1532 nm) 的检测灵敏度提升了 15 倍;2015 年, Wu 等^[23]系统地研究了 EDFA 对 L 波段半导体激光的放大,成功获得了 1.4 W 的 L 波段激光,实现了 H_2S 气体(1582 nm)体积分数为 10^{-9} 量级的检测灵敏度;2016 年, Ma 等^[24]利用 EDFA 将 C 波段半导体激光器功率放大至 1.5 W,实现了乙炔(1530 nm)体积分数为 10^{-9}

量级的检测灵敏度;2018年,Chen等^[25]利用该技术将1532.83 nm激光放大至1 W,通过优化系统参数将乙炔气体的检测灵敏度提升到了 10^{-10} 量级

($1\delta=0.37\times 10^{-10}$)。此类提升激光功率的方法原理清晰、易实现。但功率放大器的性能决定了对激光器功率放大的上限和激光器可放大的波长。

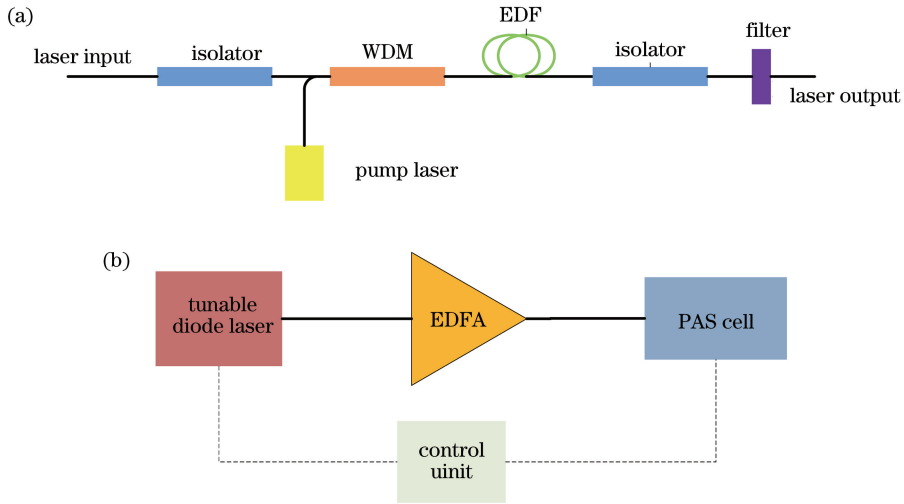


图 2 (a) EDFA 结构图;(b)功率放大型光声光谱技术的基本原理

Fig. 2 (a) Typical schematic of EDFA; (b) basic schematic of power-amplified PAS gas sensor

3.2 外腔功率增强型光声光谱技术

为突破光放大器性能对功率的限制,研究人员尝试借助多光程腔或外腔增强的方法来提高声谐振腔内的功率。为了提高探测灵敏度,传统吸收光谱气体传感通常使用多光程腔来增加激光的有效吸收路径;同时,多光程腔内激光的多次往返特性使得激光器的光强得以积累,因此多光程腔可以用来提升光声光谱气体传感器的探测灵敏度。

2005年,Rey等^[26]针对多光程声谐振腔对光声信号的放大进行了系统研究,并针对一维纵向光声池给出了详细的模型分析。2005年,Song等^[27]利用一个多光程声谐振腔实现了光功率在腔内的叠加,所用多光程声谐振腔的原理如图3所示,其入射窗口是一个镀铝膜的平面镜,并开设一个小孔以便入射光进入腔体,腔体的另一端采用的是一块镀铝膜的球面镜。光声池整体采用典型的差分结构^[28-29],以减弱环境共模噪声对信号的影响。实验以水汽为目标气体对该方法进行验证,激光在多光程声谐振腔内实现了8次往返,通过光强的累积将光声光谱的探测灵敏度提升了近8倍。

多光程声谐振腔可以有效积累光能以激发出较强的光声信号,通过优化腔体设计可以将能量积累的倍数进一步提高到几十倍。例如,Hao等^[30]利用柱面镜形成的多光程声谐振腔得到了114次激光往返,将腔内激光放大了45倍。然而,这种方法采用的腔体体积较大,不适合微型化气体传感器的设计。

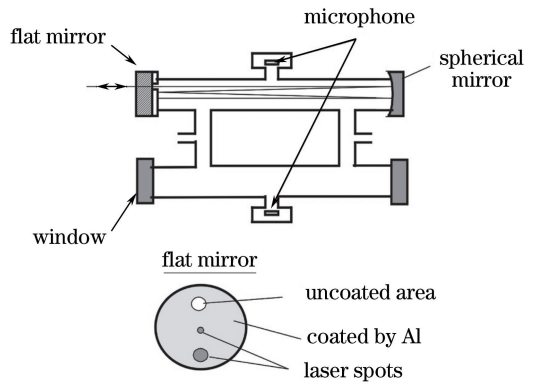


图 3 多光程声谐振腔的原理图^[27]

Fig. 3 Schematic of a multipass photoacoustic resonator^[27]

腔增强吸收光谱技术将窄线宽激光耦合到高Q值的增强腔内,使光程得到极大延长,从而表现出了很高的光谱灵敏度^[31];同时,在增强腔内激光的能量可以得到极大积累,因此具有高Q值属性的增强腔为获得更高倍数的激光能量积累提供了选择。激光能量在增强腔内的放大倍数与腔体的Q值成正比,放大倍数可以达到2~3个数量级,增强腔与光声光谱技术的结合有望实现超灵敏气体检测。

图4给出了几种典型的外腔功率增强型光声池结构。Rossi等^[32]采用反馈技术将激光器的出射波长与线形增强腔(法布里-珀罗腔)的腔模式锁定,在法布里-珀罗腔内积累激光能量,利用强度调制激发光声信号,实现了对光声信号100倍的增强效果。Hippler等^[33]基于光反馈技术利用窄腔模式的法布

里-珀罗腔将可见光可调半导体激光器(635 nm)的线宽压缩,实现了两者的紧密锁定,将 3 mW 激光光功率增强至 2.5 W,实现了对气体分子的高灵敏检测,其归一化噪声等效吸收系数达 $2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。另外,Kachanov 等^[34]提出了更为简单的锁定技术,省去了部分复杂的光学器件和高带宽电学器件,并将该技术应用到光声光谱气体检测系统。他们将中红外激光器(10.4 μm)的出射波长锁定到由三块高反镜(反射率为 99.99%)组成的 V 型增强腔上,腔内功率得到了 181 倍的增强,达到 9.6 W,在气体检测实验中实现了高灵敏度水汽检测,其归一化噪声等效吸收系数可达 $1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。

为使光声池结构实现小型化,可以采用毫米尺寸的石英音叉(最小体积为 3 mm^3)替代聚声腔和微音器来聚集光声能量,并将其作为声波探测元件,该技术由美国莱斯大学 Tittel 教授领导的课题

组^[36]首次提出。2014 年,Borri 等^[37-38]结合腔增强吸收光谱技术和石英音叉设计了小型蝶形增强腔(总体积约为 12 cm^3),通过压电陶瓷(PZT)调节腔体长度将增强腔的模式锁定在激光器波长上。与其他腔增强型光声光谱不同,此技术巧妙地利用了压电陶瓷的有限反馈带宽,实现了激光器的慢速扫描和快速调制均可由加载于激光器上的电流来驱动。由于压电陶瓷的反馈带宽有限,无法跟随快速调制的激光器波长,因而实现了腔内激光的快速强度调制。在实验中,他们使用镀有电介质膜的高反镜(>99.9%),在蝶形腔内对激光放大了 500 倍,对 CO_2 实现了 10^{-12} 量级的探测灵敏度,等效归一化噪声等效吸收系数达 $3.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。2017 年,Wojtas 等^[39]采用更高反射率(>99.99%)的反射镜对增强腔进行优化,对腔内激光的能量放大了 1276 倍,对 NO 实现了 4.8×10^{-9} 量级的体积分数探测灵敏度。

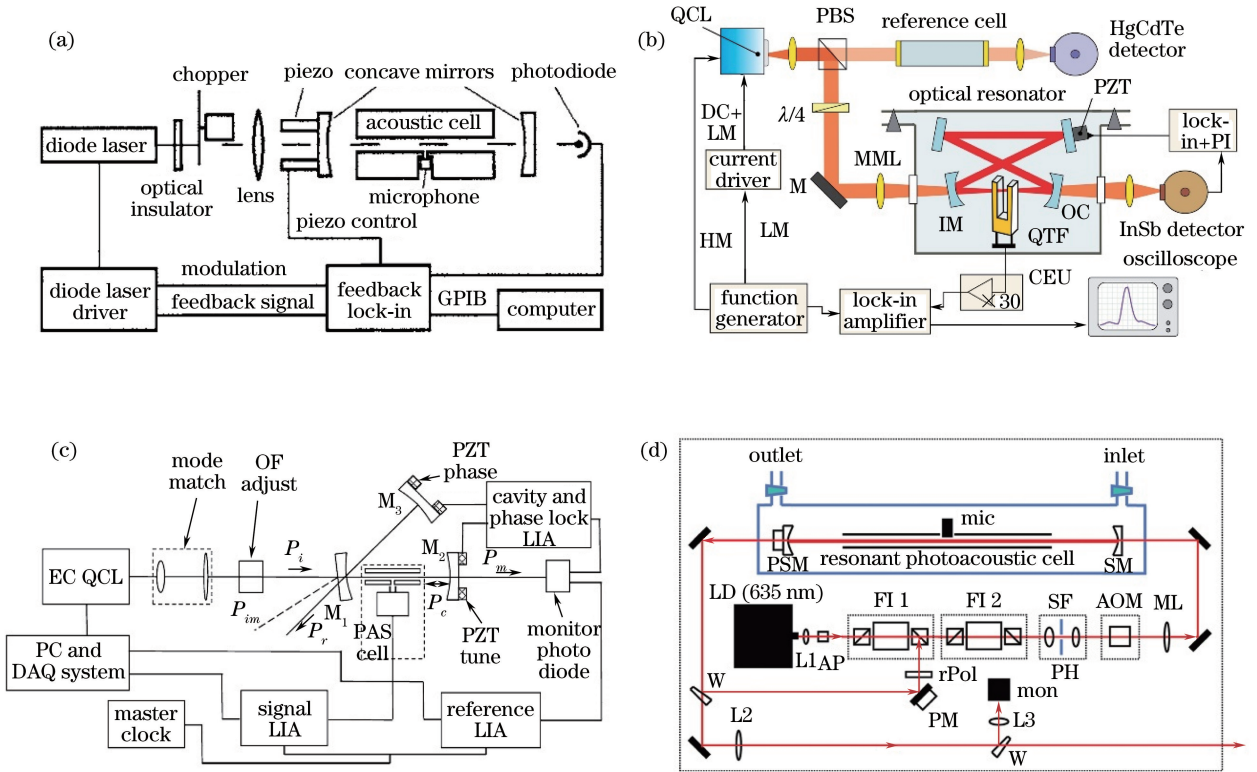


图 4 几种典型的外腔功率增强型光声池。(a)基于反馈控制的线形腔结构^[32],

将腔模式锁定于激光器的出射波长;(b)基于反馈控制的蝶形腔结构^[37],将腔模式锁定于激光器的中心波长;

(c)基于光学反馈的 V 型腔结构^[35],将激光器波长锁定于腔模式并压窄激光线宽;

(d)基于光学反馈的线形腔结构^[33],将激光器波长锁定于腔模式并压窄激光线宽

Fig. 4 Several typical external optical build-up photoacoustic cells. (a) Feedback-controlled linear resonator, locking the cavity mode to the central wavelength of laser; (b) feedback-controlled bow-tie resonator, locking the cavity mode to the central wavelength of the laser; (c) optical-feedback V-shaped build-up cavity, locking the laser to the cavity mode; (d) optical-feedback linear build-up cavity, locking the laser wavelength to the cavity mode

3.3 激光器内腔增强型光声光谱技术

激光器类型多样,包括固体激光器、气体激光器、液体激光器、半导体激光器以及自由电子激光器等。任何激光器腔内的光功率要远高于其输出光功率,这一特性为光声光谱技术满足大功率激光的需求提供了一种思路,即将光声池置于激光器的光谐振腔内部,充分利用激光器腔内的高功率。1987年,Röper等^[40]提出并验证了这种方法的可行性,他们将圆柱形声谐振腔分别置于同一 HeNe 激光器(3.39 μm)的腔内和腔外对乙炔(C_2H_2)气体的浓度进行光声探测,初步观测到了腔内的光声信号强度比腔外光声信号强度至少大 2 倍。Harren等^[41]实现了真正意义上的激光器内腔增强型光声光谱气体传感,将共振光声池置于 CO_2 波导激光器内激发其一阶纵向谐振模式,在 CO_2 波导激光器内部可以达到极高的光功率(约为 130 W),并实现了对酸膜属果实(Rumex)产生的 C_2H_4 的高灵敏度检测。腔内功率为 100 W 时的探测灵敏度达到 6×10^{-12} ,等效最小可探测吸收系数为 $1.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$;腔内功率为 130 W 时, C_2H_4 气体分子对激光吸收与弛豫振荡过程出现了饱和效应,这一现象被其他研究人员用于研究气体分子不同吸收谱线的饱和参数^[42]。1993年,Starovoitov等^[43]研究了以同位素 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 激光器作为光源的内腔增强型光声光谱,目的是克服空气中 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 的影响,并实现对空气中氨、磷和砷的高灵敏度检测,三者的探测灵敏度分别为 0.3×10^{-9} 、 3×10^{-9} 、 4×10^{-9} 。

虽然气体激光器腔内的功率非常大,且单色性要好于其他一般类型的激光器,但其体积庞大且价格昂贵,限制了气体激光器内腔光声光谱技术的广泛应用。截至目前,该类技术只被用于实验室环境下的研究。基于其他类型激光器的内腔光声光谱技术也已有报道,如 Bozóki等^[44]结合近红外外腔半导体激光器与一维纵向光声池实现了基于半导体激光器的内腔光声光谱技术,所用激光器波长为 1.13 μm ,可实现的最小可探测吸收系数为 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$,并成功应用于水汽浓度的检测。Starovoitov等^[45]结合量子级联外腔半导体激光器和一维纵向光声池在中红外波段(5.5 μm)实现了半导体激光器内腔光声光谱技术,证明了置于半导体激光器腔内的光声信号比腔外大 80~320 倍。2017年,Wang等^[46]将激光器内腔增强型光声光谱技术的研究拓展到了光纤激光器领域,采用光纤耦合的方式设计了透射式一维纵向光声池,并将其置于环

形腔光纤激光器内形成内腔光声光谱结构,探测了乙炔(C_2H_2)气体在近红外(1531.6 nm)处的吸收谱线,获得了 10^{-6} 量级的探测灵敏度。光纤激光器内腔增强型光声光谱系统的结构设计简单,成本低,适合在实际应用中进一步推广。图 5 列出了上述几种典型激光器内腔增强型光声光谱结构示意图。

4 光纤激光器内腔增强型光声光谱

光纤激光器是激光技术领域一种极其重要的激光器类型,光纤既是增益介质又是波导介质,便于对抽运光的充分吸收,可实现超过 60% 的高光-光转换效率。微米级尺寸的纤芯使得光纤内易形成高功率密度,且光纤具有较高的表面积/体积比,散热快,无需额外的散热冷却系统。掺杂的稀土离子具有十分丰富的能级结构,能够覆盖从可见光到红外(800~2100 nm)的宽波段。表 1 给出了几类典型稀土离子的工作波长。另外,光纤激光器的全光纤结构省去了复杂的各类光学镜,具有结构简单、系统体积小、使用灵活方便、易于与光纤网络集成等优点。与其他激光器相比,光纤激光器具备卓越的性能,在传感领域对温度、应力、折射率、电流、声波和风速等参量的探测已得到了广泛认可^[47-50]。近些年来,针对气体检测的光纤传感器备受关注,已成为领域内的研究热点^[51-56]。

表 1 几种典型稀土离子的工作波长

Table 1 Operating wavelengths of several typical rare earth ions

Rare earth ion	Spectral range / μm	Pump wavelength / nm
Nd^{3+}	0.92, 1.06, 1.35	808
Er^{3+}	1.55	980 or 1480
Yb^{3+}	1.0-1.2	91 or 975
Pr^{3+}	1.3, 1.05	1017
Tm^{3+}	1.45-1.51, 1.71-2.1, 2.25-2.4	790
Ho^{3+}	2.0	803

在光声光谱气体检测领域,由于光纤激光器独特的技术优势,将激光器内腔增强型光声光谱技术与成熟的光纤激光器技术结合,在简化系统结构、降低操作难度、提升气体传感的便携性及降低应用成本等方面,具有十分重要的意义。本节以掺铒光纤激光器为例,介绍光纤激光器内腔增强型光声光谱技术中的关键技术和相关技术的最新进展。

4.1 激光技术

光纤激光器的基本组成部件包含抽运激光、波分复用器、稀土掺杂光纤、谐振腔(线形腔或环形腔)

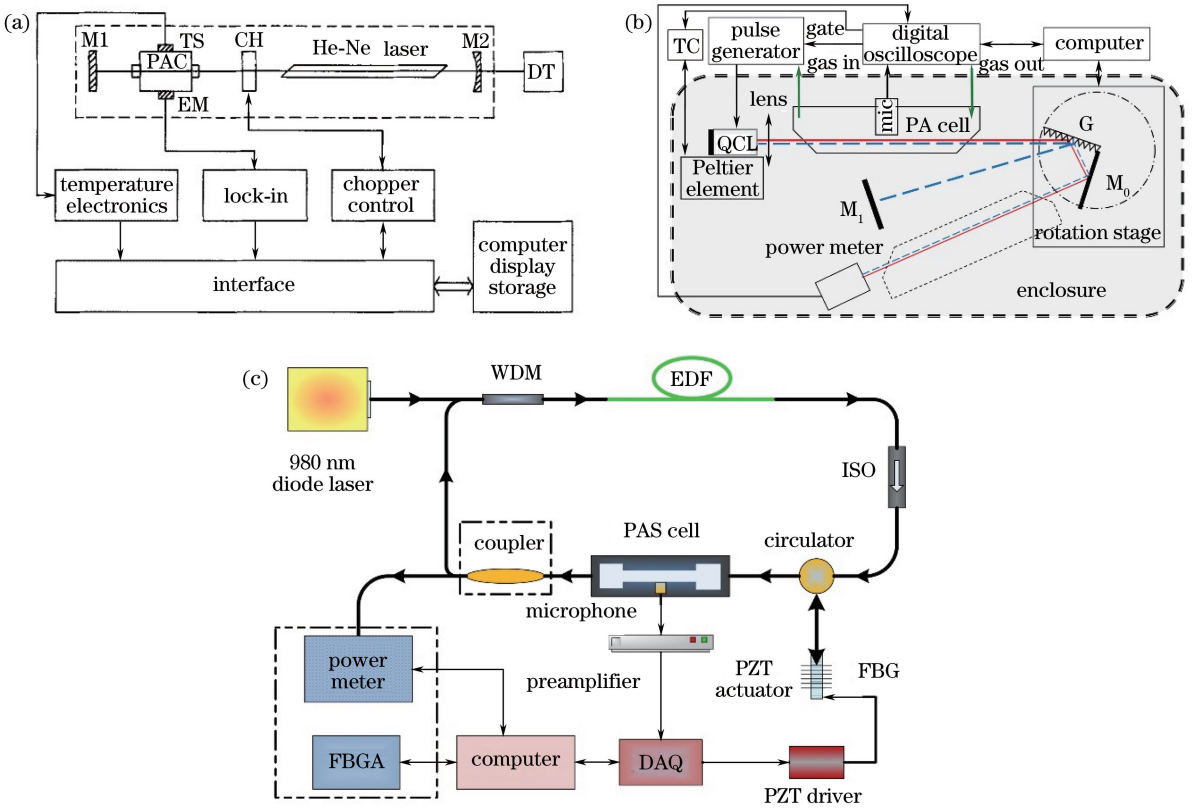


图 5 几种典型激光器内腔增强型光声光谱结构示意图。(a)基于 $3.39 \mu\text{m}$ 的 HeNe 气体激光器^[40]；
(b)基于 $5.5 \mu\text{m}$ 的可调谐外腔半导体激光器^[45]；(c)基于 $1.5 \mu\text{m}$ 的可调谐环形腔光纤激光器^[46]

Fig. 5 Schematics of several typical laser-intracavity PAS sensors. (a) Based on $3.39 \mu\text{m}$ HeNe gas laser; (b) based on $5.5 \mu\text{m}$ tunable external cavity diode laser; (c) based on $1.5 \mu\text{m}$ tunable fiber ring laser

等,以稀土元素作为增益介质,在抽运光的作用下光纤纤芯内易形成极高的功率密度,产生激光增益介质能级的“粒子数反转”,当形成正反馈回路(谐振腔)时就可以形成激光振荡,从而产生激光^[57]。光纤通信行业的迅速发展大大丰富了通信波段内光学器件的种类,为传感领域提供了一大批性能优越、价格合适的仪器设备^[58]。

本研究选择掺铒光纤激光器作为光源来介绍光纤激光器内腔增强光声光谱,主要有以下两个原因:1)在光纤通信领域, $1.55 \mu\text{m}$ (C波段)是一个重要的低损耗窗口,掺铒光纤激光器可提供这一波段的光源;2)C波段覆盖 $1520 \sim 1570 \text{ nm}$ 的光,在这一波段内存在多种气体分子的吸收谱线^[59]。图 6 为通过 HITRAN 数据库查找到的在化学、医疗、电力等行业中 7 种重要气体分子在 C 波段内的吸收谱线,其中: K_a 为气体分子的吸收截面; ν 为激光的波数。

粒子在抽运高能级上的能级寿命很短,极易跃迁到亚稳态,一般可将掺铒光纤激光器的工作介质简化为二级系统,激光器内的瞬态状况由(3)~(5)式表示^[60-61]：

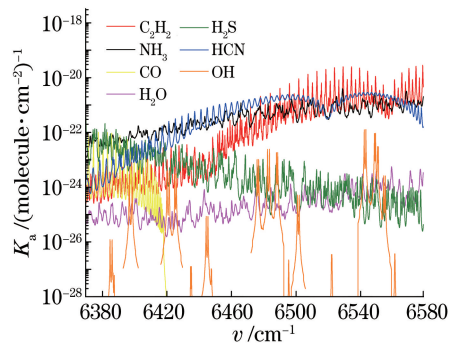


图 6 不同气体分子在 C 波段内的吸收谱线
Fig. 6 Absorption spectra of different gas molecules in C band

$$\frac{dN_2}{dt} = W_p N_1 - \frac{N_2}{\tau_2} - \frac{\eta_s q}{S\tau_c} [\sigma_e N_2 - \sigma_a N_1], \quad (3)$$

$$N_1 = N_c - N_2, \quad (4)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\eta_s l_a}{\tau_c} [(1+q)\sigma_e N_2 - q\sigma_a N_1] - \frac{\delta}{\tau_c} q, \quad (5)$$

式中: N_1 和 N_2 分别为掺杂离子处于低能级和高能级的浓度; N_c 为掺铒光纤中的总掺杂粒子数浓度; q 为光纤谐振腔内的总光子数; σ_e 和 σ_a 分别为光纤激

光模式的发射截面和吸收截面; σ_{ap} 为抽运激光模式的吸收截面; τ_2 为离子的稳态寿命; τ_c 为谐振腔内的环行时间; l_a 为掺铒光纤的长度; δ 为腔损耗; $W_p = \eta_p P_p \sigma_{ap} / (Sh\nu_p)$ 为抽运概率; P_p 为抽运激光的能量; $h\nu_p$ 为抽运光子的能量; S 为纤芯截面积; η_p 和 η_s 为光纤纤芯中抽运光和信号光的系数。

激光器谐振腔内激光模式的光强正比于其对应的光子数量:

$$P(\nu) \propto \bar{q} = \frac{A - B\delta}{\delta}, \quad (6)$$

其中:

$$\begin{cases} A = \frac{S\tau_c l_a (W_p \tau_2 \sigma_e - \sigma_a) N_c}{\tau_2 (\sigma_e + \sigma_a)} \\ B = \frac{S\tau_c (1 + W_p \tau_2)}{\eta_s \tau_2 (\sigma_e + \sigma_a)} \end{cases}. \quad (7)$$

从(6)式可以看出,激光谐振腔内的激光强度与腔损耗呈反比。对于几乎所有的激光器而言,激光输出是腔损耗的重要组成^[57]。与其他激光器不同,激光器内腔光声光谱技术需要的激励光源为激光器谐振腔内部形成的激光,不需要任何激光输出(少量的激光输出仅用作对激光器内部运行状态的监测^[55])。因此,在光纤激光器内腔光声光谱系统中,这一特点可以减小腔内损耗,进一步提升激光谐振腔内的有效光功率。

4.2 激光调制技术

光声池中光声信号的产生对应于气体分子对激光的周期性吸收,因此需要对激光器进行调制才能产生光声信号。在光声光谱气体传感领域,调制激光器的通用技术方案是波长调制或强度调制。激光器的调制频率一般与声谐振腔的共振频率 f_0 相对应,例如:波长调制频率一般等于 f_0 或 $f_0/2$,以分别激发出光声一次谐波信号和二次谐波信号;而强度调制的频率一般等于 f_0 ,以激发出较强的光声信号^[1,6]。

当光纤激光器作为光源应用于传感时,其起振波长通常由光纤可调谐滤波器^[51,54]或光纤光栅(FBG)^[62]等器件主动控制。部分波长调制技术也可以直接应用于光纤激光器内腔光声光谱系统,但商用光纤可调谐滤波器的价格普遍较高,而且性能不一。例如:微光光学公司的全光纤法布里-珀罗可调谐滤波器具有低至兆赫兹的线宽,可以覆盖 C+L 波段的宽调谐范围,但其输入光功率最大只有几十毫瓦,并不满足光纤激光器内腔的高功率要求。光纤光栅在激光技术和传感领域得到了大规模应用,

能够承受较高的光功率,例如:O-ELAND 公司生产的光纤光栅最大可承受的光功率超过 1000 W。最近,Wang 等^[55]利用光纤光栅和压电陶瓷搭建了可用于光纤激光器内腔光声光谱的波长调制器,如图 7(a)所示,它可承受超过 1 W 的光功率。

最常见的激光强度调制方式是利用斩波器或光开关实现激光的周期性通断,而光纤激光器内如果采用类似的器件对激光进行强度调制,就可获得高功率的脉冲激光。这是因为腔内激光被周期性切断时,对应谐振腔内的腔损耗被周期性改变,当腔内掺铒光纤在高损耗状态下积累的能量在低损耗状态快速释放而发出激光时,就会形成高功率调 Q 激光。Delgado-Pinar 等^[63]利用图 7(b)所示的强度调制器实施调 Q 技术,实现了功率为 10 W 的全光纤调 Q 激光器。受此启发,Zhang 等^[64]结合光纤光栅和声光调制器(AOM)搭建了激光器内腔的强度调制器,研究了基于声光调 Q 的光纤激光器内腔光声光谱技术,相比于同等条件下的外腔光声光谱,这种技术将光声信号的强度提升了近 2 个数量级。

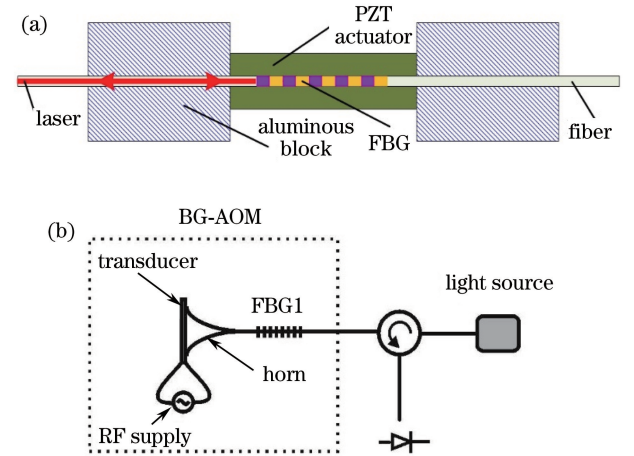


图 7 (a) 基于光纤光栅的波长调制器^[55];

(b) 采用光纤光栅和声光调制器的强度调制器^[63]

Fig. 7 (a) Wavelength modulator based on FBG^[55];

(b) intensity modulator combining FBG and AOM^[63]

4.3 声波检测技术

声波的信噪比是决定光声光谱探测灵敏度的重要因素,这主要依赖于声波检测技术,特别是声传感器的性能。当前,应用于光声光谱的常见声波传感器主要包括电动式/电容式麦克风、石英音叉和激光干涉式声压传感器,如图 8 所示。

电动式麦克风通过声膜切割磁感线实现声电转换,不需要外部供电就可以工作,结构简单,技术成熟,是最早被用于光声光谱系统的声波传感器,但其

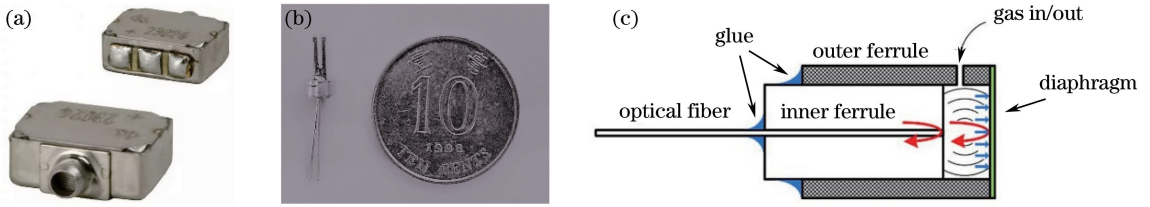


图 8 三类典型的声波传感器。(a)电容式微音器;(b)石英音叉;(c)采用聚合物薄膜的声压光纤探头
 Fig. 8 Three typical acoustic sensors. (a) Condenser microphone; (b) quartz tuning fork;
 (c) fiber-tip acoustic sensor based on polymer diaphragm

频率响应有限。相比于电动式麦克风,电容式麦克风主要通过静电感应来实现声电转换,结构更为紧凑,电容变化频率与幅度均正比于声波的频率与强度,频率响应范围可达 2 Hz~10 kHz,应用更为广泛^[65-67]。但与此同时,由于其较宽的频率响应,这类声波传感器容易受到环境声学噪声的影响,很难实现高灵敏度声波探测,其检测环境通常需保持极安静或配合差分式光声池使用^[28-29]。

基于石英音叉的光声光谱(QEPAS)技术是光声气体传感领域的重大革新^[36],采用石英音叉替代麦克风来探测声波,用敏锐(赫兹量级谐振带宽)的声波共振器件替代共振光声池来积累声波能量。石英音叉具有价格低廉、体积小、品质因数高的优点,而且对外界环境中的声学噪声具有免疫特性,因此受到了科研人员的青睐。经过十多年的发展,QEPAS 技术已经应用于环境监测、工业生产、农业生产、医学诊断等^[68]。但当前的商用石英音叉无法检测低弛豫率的气体分子,也无法采用发光二极管(LED)、光纤放大激光、太赫兹激光等光束质量不高的光源。2013 年,Patimisco 等^[69]为解决这些问题研发了大尺寸的新型石英音叉,实现了对低弛豫率气体(例如 CO₂、CO、NO 等)的有效检测,并将太赫兹光源(>30 μm)应用在了 QEPAS 系统中^[70]。另外,光声信号的大小与石英音叉的谐振频率、品质因数等参量相关,石英音叉的谐振频率、品质因数参量会受气体温度、压力的影响,因此需要经常对石英音叉进行校准,以保证气体分子浓度测量的准确性。尽管微音器和石英音叉都能实现对声波的高灵敏传感,但使用过程中的带电属性限制了其在强电磁干扰区或探测目标为易燃、易爆气体时的应用。

激光干涉式声压检测是另外一类可用于光声光谱的全光型声传感器,由激光经光纤传输后在光纤端面完成反射和透射,透射的激光聚焦到感声装置表面后反射耦合进入同一条光纤,并与之前的反射光发生干涉,然后被光电探测器探测,以解调感声装

置因声压发生的形变^[71]。感声装置的选用是这项技术的关键,它需满足既能对干涉光实现高反射,又能感知声波的微弱变化。已报道的感声装置主要包含悬臂梁^[72]、石英音叉^[73]、聚合物薄膜^[74]、金属银膜^[75]和石墨烯薄膜^[76]。这类声传感器通过干涉解调能实现非常高的探测灵敏度,但因制造工艺复杂,目前的研究大都限于实验室内,尚未得到大规模应用。

4.4 优缺点分析

光纤激光器内腔增强型光声光谱结合了光声光谱技术和光纤激光器技术的优点,是一种新型的气体传感技术。除了无背景检测、无需任何光电探测器,以及避免了吸收光谱技术中的干涉噪声外,还具有以下独有的技术优点:

1) 高功率激发光源。光纤激光器的内腔功率远大于其激光输出功率,因此可以较容易地获得高功率光源来激发光声信号,充分利用光纤激光器内腔的高功率特性和光声信号与激发光强呈正比的特点来提升探测的信噪比。

2) 无激光输出的光源结构。与其他的激光气体传感不同,激光器内腔的激光可以直接用来激发光声信号,此结构不需要激光输出。因此,这一特点可以极大地降低光谐振腔的腔损耗,从而提高腔内的有效激光功率。

3) 系统结构更紧凑。结合光声气室的光纤激光器既是一个光源,又是一个光声传感器,省去了外腔的光路耦合,使整体结构更加紧凑。

激光器内腔增强型光声光谱技术可能存在的一个缺点是,其可探测气体浓度的线性区小于外腔光声光谱。这主要是因为目标气体分子对激光器腔内激光的吸收贡献了一部分腔损耗,使得内腔光功率在腔内气体浓度高时会下降,影响了光声信号与气体浓度的线性关系^[55]。目前,可通过缩短腔内有效吸收距离等手段来降低内腔损耗对线性区间的影响,使其线性探测范围更接近外腔光声光谱法。

5 结束语

光声光谱气体传感器因其出色的性能在光学气体传感领域扮演着越来越重要的角色,当前研究人员正致力于提升其传感性能,其中一项重要的研究是通过增强声谐振腔内的激发光功率来提升有效光声信号。本课题组将这一研究总结为功率放大型、外腔功率增强型、激光器内腔增强型三类,并分别介绍了其工作原理、技术特点以及最新研究进展。激光器内腔增强型光声光谱已在气体激光器、近红外半导体激光器、中红外量子级联激光器、光纤激光器内实现。光纤激光器因体积小、光纤柔软性好、功率密度高、不需冷却等特点而得到广泛应用,因此,本课题组以光纤激光器内腔增强型光声光谱为例介绍了这一气体传感方法的关键技术及其发展。

目前,激光器内腔增强型光声光谱仍处于发展初期,具有很大的发展潜力,其未来的发展趋势主要体现在充分发挥激光技术与光声光谱技术两者的技术优势上,紧密结合现代制造工艺,发展多功能、高灵敏度、新结构和小型便携式传感器,包括以下4个方面内容:1)多组分检测功能,利用掺铒光纤激光器宽调谐范围的特性,实现同一装置对 C_2H_2 、 NH_3 、 HCN 、 CO 、 H_2S 、 OH 等的检测;2)全光纤传感结构,利用微纳光纤等光波导结构,实现全光纤光声光谱气体传感;3)中红外探测区拓展,大部分气体分子的基频带光谱处于中红外波段,其吸收强度大于近红外波段的泛频吸收谱线,可结合中红外光纤激光器技术拓展其应用;4)微型传感器的研发,结合微加工技术充分利用激光干涉式声传感器、石英音叉等的小尺寸结构,研发微型光声光谱气体传感器,实现其大规模市场化应用。

参 考 文 献

- [1] Hodgkinson J, Tatam R P. Optical gas sensing: a review[J]. *Measurement Science and Technology*, 2012, 24(1): 012004.
- [2] Akimoto H. Global air quality and pollution[J]. *Science*, 2003, 302(5651): 1716-1719.
- [3] Liu Q W, Wang X B, Chen Y F, *et al.* Detection of atmospheric NO_2 concentration by differential absorption lidar based on dye lasers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(4): 0428004.
刘秋武, 王晓宾, 陈亚峰, 等. 基于染料激光器的差分吸收激光雷达探测大气 NO_2 浓度[J]. *光学学报*, 2017, 37(4): 0428004.
- [4] Wang Q, Chang J, Wei W, *et al.* Dual-beam wavelength modulation spectroscopy for sensitive detection of water vapor[J]. *Applied Physics B*, 2014, 117(4): 1015-1023.
- [5] Wang Z, Wang Q, Ching J Y L, *et al.* A portable low-power QEPAS-based CO_2 isotope sensor using a fiber-coupled interband cascade laser[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 246: 710-715.
- [6] Chen Y, Gao G Z, Cai T D. Detection technique of ethylene based on photoacoustic spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(5): 0511001.
陈颖, 高光珍, 蔡廷栋. 基于光声光谱的乙烯探测技术[J]. *中国激光*, 2017, 44(5): 0511001.
- [7] Bozöki Z, Pogány A, Szabó G. Photoacoustic instruments for practical applications: present, potentials, and future challenges [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46(1): 1-37.
- [8] Elia A, Lugarà P M, Franco C D, *et al.* Photoacoustic techniques for trace gas sensing based on semiconductor laser sources[J]. *Sensors*, 2009, 9(12): 9616-9628.
- [9] Tan Y, Zhang C, Jin W, *et al.* Optical fiber photoacoustic gas sensor with graphene nanomechanical resonator as the acoustic detector[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2017, 23(2): 199-209.
- [10] Kosterev A A, Tittel F K, Serebryakov D V, *et al.* Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76(4): 043105.
- [11] Liu X, Jeffries J B, Hanson R K. Measurements of spectral parameters of water-vapour transitions near 1388 and 1345 nm for accurate simulation of high-pressure absorption spectra[J]. *Measurement Science and Technology*, 2007, 18(5): 1185-1194.
- [12] Dumitras D C, Dutu D C, Matei C, *et al.* Laser photoacoustic spectroscopy: principles, instrumentation, and characterization[J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, 9(12): 3655-3701.
- [13] Viengerov M L. New method of gas analysis based on Tyndall-Roentgen optoacoustic effect[J]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1938, 19: 687-688.
- [14] Pilgrim J, Bomse D S. Diode pumped solid state laser photoacoustic spectrometer[C]. *OSA Advanced Solid State Lasers*, Washington, USA, 2001: ME4.
- [15] Ivascu I R, Matei C E, Patachia M, *et al.* CO_2 laser photoacoustic measurements of ethanol absorption coefficients within infrared region of 9.2-10.8 μm [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 163: 115-119.
- [16] Liu K, Zhao W, Wang L, *et al.* Quartz-enhanced

- photoacoustic spectroscopy of HCN from 6433 to 6613 cm^{-1} [J]. *Optics Communications*, 2015, 340: 126-130.
- [17] Mordmüller M, Köhring M, Schade W, *et al.* An electrically and optically cooperated QEPAS device for highly integrated gas sensors [J]. *Applied Physics B*, 2015, 119(1): 111-118.
- [18] Wang Q, Chang J, Wang F P, *et al.* Recovery of pure wavelength modulation second harmonic signal waveforms in distributed feedback diode laser-based photoacoustic spectroscopy [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, 245: 54-62.
- [19] Wu H, Dong L, Liu X, *et al.* Fiber-amplifier-enhanced QEPAS sensor for simultaneous trace gas detection of NH_3 and H_2S [J]. *Sensors*, 2015, 15 (10): 26743-26755.
- [20] Ma Y, He Y, Tong Y, *et al.* Ppb-level detection of ammonia based on QEPAS using a power amplified laser and a low resonance frequency quartz tuning fork [J]. *Optics Express*, 2017, 25 (23): 29356-29364.
- [21] Wu H P. Research on new quartz enhanced photoacoustic spectroscopy [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2017.
武红鹏. 新型石英增强光声光谱技术研究 [D]. 太原: 山西大学, 2017
- [22] Webber M E, Pushkarsky M, Patel C K. Fiber-amplifier-enhanced photoacoustic spectroscopy with near-infrared tunable diode lasers [J]. *Applied Optics*, 2003, 42(12): 2119-2126.
- [23] Wu H, Dong L, Zheng H, *et al.* Enhanced near-infrared QEPAS sensor for sub-ppm level H_2S detection by means of a fiber amplified 1582 nm DFB laser [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 221: 666-672.
- [24] Ma Y, He Y, Yu X, *et al.* Compact all-fiber quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor with a 30.72 kHz quartz tuning fork and spatially resolved trace gas detection [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(9): 091115.
- [25] Chen K, Gong Z, Yu Q. Fiber-amplifier-enhanced resonant photoacoustic sensor for sub-ppb level acetylene detection [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 274: 184-188.
- [26] Rey J M, Marinov D, Vogler D E, *et al.* Investigation and optimization of a multipass resonant photoacoustic cell at high absorption levels [J]. *Applied Physics B*, 2005, 80(2): 261-266.
- [27] Song K, Oh S, Jung E C, *et al.* Application of laser photoacoustic spectroscopy for the detection of water vapor near 1.38 μm [J]. *Microchemical Journal*, 2005, 80(2): 113-119.
- [28] Miklós A, Hess P, Bozóki Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(4): 1937-1955.
- [29] Yin X, Dong L, Wu H, *et al.* Sub-ppb nitrogen dioxide detection with a large linear dynamic range by use of a differential photoacoustic cell and a 3.5 W blue multimode diode laser [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 247: 329-335.
- [30] Hao L, Qiang S, Wu G, *et al.* Cylindrical mirror multipass Lissajous system for laser photoacoustic spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, 73(5): 2079-2085.
- [31] Gagliardi G. Cavity-enhanced spectroscopy and sensing [M]. [S.l.]: Springer, 2016.
- [32] Rossi A, Buffa R, Scotoni M, *et al.* Optical enhancement of diode laser-photoacoustic trace gas detection by means of external Fabry-Perot cavity [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(4): 041110.
- [33] Hippler M, Mohr C, Keen K A, *et al.* Cavity-enhanced resonant photoacoustic spectroscopy with optical feedback cw diode lasers: a novel technique for ultratrace gas analysis and high-resolution spectroscopy [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(4): 044308.
- [34] Kachanov A, Koulikov S. Method and apparatus for the photo-acoustic identification and quantification of analyte species in a gaseous or liquid medium: US8327686 [P]. 2012-12-11.
- [35] Kachanov A, Koulikov S, Tittel F K. Cavity-enhanced optical feedback-assisted photo-acoustic spectroscopy with a 10.4 μm external cavity quantum cascade laser [J]. *Applied Physics B*, 2012, 110(1): 47-56.
- [36] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, *et al.* Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2002, 27(21): 1902-1904.
- [37] Borri S, Patimisco P, Galli I, *et al.* Intracavity quartz-enhanced photoacoustic sensor [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(9): 091114.
- [38] Patimisco P, Borri S, Galli I, *et al.* High finesse optical cavity coupled with a quartz-enhanced photoacoustic spectroscopic sensor [J]. *Analyst*, 2015, 140(3): 736-743.
- [39] Wojtas J, Gluszek A, Hudzikowski A, *et al.* Mid-infrared trace gas sensor technology based on intracavity quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Sensors*, 2017, 17(3): 513.
- [40] Röper J, Chen G, Hess P. Intracavity photoacoustic resonance spectroscopy of C_2H_4 [J]. *Applied Physics*

- B, 1987, 43(1): 57-59.
- [41] Harren F J M, Bijnen F G C, Reuss J, *et al.* Sensitive intracavity photoacoustic measurements with a CO₂ waveguide laser[J]. *Applied Physics B*, 1990, 50(2): 137-144.
- [42] Groot T T. Trace gas exchange by rice, soil and peats: a study based on laser photoacoustic detection [D]. Nijmegen: Katholieke Universiteit Nijmegen, 2002.
- [43] Starovoitov V S, Trushin S A. Highly sensitive ¹³C¹⁶O₂-laser photoacoustic detection of ammonia, phosphine and arsine in air[J]. *Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A*, 1993, 2(5): 505-514.
- [44] Bozóki Z, Sneider J, Szabó G, *et al.* Intracavity photoacoustic gas detection with an external cavity diode laser [J]. *Applied Physics B*, 1996, 63(4): 399-401.
- [45] Starovoitov V S, Kischkat J F, Semtsiv M P, *et al.* Intracavity photoacoustic sensing of water vapor with a continuously tunable external-cavity quantum-cascade laser operating near 5.5 μm[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(21): 4955-4958.
- [46] Wang Q, Wang Z, Chang J, *et al.* Fiber-ring laser-based intracavity photoacoustic spectroscopy for trace gas sensing[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(11): 2114-2117.
- [47] Pei L, Weng S J, Wu L Y, *et al.* Progress in optical fiber laser sensing system [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(7): 0700001.
裴丽, 翁思俊, 吴良英, 等. 光纤激光传感系统的研究进展[J]. *中国激光*, 2016, 43(7): 0700001.
- [48] Shi J, Wang Y, Xu D, *et al.* Temperature sensor based on fiber ring laser with Sagnac loop[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(7): 794-797.
- [49] Liu Z, Tan Z, Yin B, *et al.* Refractive index sensing characterization of a singlemode-claddingless-singlemode fiber structure based fiber ring cavity laser[J]. *Optics Express*, 2014, 22(5): 5037-5042.
- [50] Meng Q, Dong X, Ni K, *et al.* Optical fiber laser salinity sensor based on multimode interference effect [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2014, 14(6): 1813-1816.
- [51] Peng Y, Zhang W, Li L, *et al.* Tunable fiber laser and fiber amplifier based photoacoustic spectrometer for trace gas detection[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 74(4): 924-927.
- [52] Fomin A, Zavlev T, Rahinov I, *et al.* A fiber laser intracavity absorption spectroscopy (FLICAS) sensor for simultaneous measurement of CO and CO₂ concentrations and temperature [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 210: 431-438.
- [53] Liu K, Liu T, Yu L, *et al.* Investigation of gas detection based on fiber laser intracavity absorption spectroscopy[C]. *Optoelectronics Global Conference (OGC)*, 2015: 1-4.
- [54] Yu L, Liu T, Liu K, *et al.* Intracavity multigas detection based on multiband fiber ring laser [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 226: 170-175.
- [55] Wang Q, Wang Z, Ren W. Theoretical and experimental investigation of fiber-ring laser intracavity photoacoustic spectroscopy (FLI-PAS) for acetylene detection [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2017, 35(20): 4519-4525.
- [56] Fjodorow P, Hellmig O, Baev V M, *et al.* Intracavity absorption spectroscopy of formaldehyde from 6230 to 6420 cm⁻¹ [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(5): 147.
- [57] Zhou B K, Gao Y Z, Chen T R, *et al.* Principles of lasers[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000.
- [58] Chesnoy J. Undersea fiber communication systems [M]. San Diego: Academic Press, 2015.
- [59] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, *et al.* The HITRAN2012 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 130(11): 4-50.
- [60] Liu K, Liu T G, Peng G D, *et al.* Theoretical investigation of an optical fiber amplifier loop for intra-cavity and ring-down cavity gas sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 146(1): 116-121.
- [61] Zhang Y, Zhang M, Jin W, *et al.* Investigation of erbium-doped fiber laser intra-cavity absorption sensor for gas detection[J]. *Optics Communications*, 2004, 232(1/2/3/4/5/6): 295-301.
- [62] Zhao Y, Chang J, Wang Q, *et al.* Research on a novel composite structure Er³⁺-doped DBR fiber laser with a π-phase shifted FBG [J]. *Optics Express*, 2013, 21(19): 22515-22522.
- [63] Delgado-Pinar M, Zalvidea D, Diez A, *et al.* Q-switching of an all-fiber laser by acousto-optic modulation of a fiber Bragg grating [J]. *Optics Express*, 2006, 14(3): 1106-1112.
- [64] Zhang Q D, Chang J, Wang Q, *et al.* Acousto-optic Q-switched fiber laser-based intra-cavity photoacoustic spectroscopy for trace gas detection [J]. *Sensors*, 2017, 18(1): E42.
- [65] Schilt S, Thévenaz L, Niklès M, *et al.* Ammonia

- monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(14): 3259-3268.
- [66] Besson J P, Schilt S, Rochat E, *et al.* Ammonia trace measurements at ppb level based on near-IR photoacoustic spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2006, 85(2/3): 323-328.
- [67] Haisch C, Menzenbach P, Bladt H, *et al.* A wide spectral range photoacoustic aerosol absorption spectrometer[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(21): 8941-8945.
- [68] Patimisco P, Sampaolo A, Dong L, *et al.* Recent advances in quartz enhanced photoacoustic sensing [J]. *Applied Physics Reviews*, 2018, 5(1): 011106.
- [69] Patimisco P, Sampaolo A, Dong L, *et al.* Analysis of the electro-elastic properties of custom quartz tuning forks for optoacoustic gas sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 227: 539-546.
- [70] Borri S, Patimisco P, Sampaolo A, *et al.* Terahertz quartz enhanced photo-acoustic sensor [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(2): 021105.
- [71] Wang Q Y. Study of optical fiber Fabry-Perot acoustic wave sensor and its application[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- 王巧云. 光纤法布里-珀罗声波传感器及其应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [72] Zhou S, Slaman M, Iannuzzi D. Demonstration of a highly sensitive photoacoustic spectrometer based on a miniaturized all-optical detecting sensor[J]. *Optics Express*, 2017, 25(15): 17541-17548.
- [73] Köhring M, Willer U, Böttger S, *et al.* Fiber-coupled ozone sensor based on tuning fork-enhanced interferometric photoacoustic spectroscopy[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2012, 18(5): 1566-1572.
- [74] Cao Y, Jin W, Ho H L, *et al.* Miniature fiber-tip photoacoustic spectrometer for trace gas detection [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(4): 434-436.
- [75] Liu B, Lin J, Liu H, *et al.* Extrinsic Fabry-Perot fiber acoustic pressure sensor based on large-area silver diaphragm [J]. *Microelectronic Engineering*, 2016, 166: 50-54.
- [76] Ma J, Xuan H, Ho H L, *et al.* Fiber-optic Fabry-Perot acoustic sensor with multilayer graphene diaphragm[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2013, 25(10): 932-935.