

# 小型化光声光谱气体传感器研究进展

姜萌 冯巧玲 魏宇峰 王聪颖 梁同利

北京航天控制仪器研究所, 北京 100094

**摘要** 光声光谱技术用于探测痕量气体的浓度, 小型化集成的光声光谱气体传感器利于实现便携式在线检测。光声探测作为光声光谱的关键技术决定了系统的灵敏度和体积, 小型化的光声探测系统的核心是微型吸收单元和声光谱振器。总结了近年来光声光谱气体传感器在小型化与集成方面的进展, 分析并比较三种光源、微型吸收单元以及小型化声光谱振器的研制进展以及各自利弊。介绍了北京航天控制仪器研究所近年的研究成果, 采用共振管增强的石英音叉作为紧凑型封装的声光测量器件, 通过铽钛共掺的光纤放大器实现波长为  $2\ \mu\text{m}$ , 功率为 200 mW 的激光输出, 提高了测量精度, 实现对氨气和二氧化碳的同时测量。

**关键词** 光声光谱; 气体传感; 声光探测; 石英音叉; 小型化

中图分类号 TN247

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.020006

## Recent Advance in Miniaturization of Photo-Acoustic Spectroscopy Gas Sensor

Jiang Meng Feng Qiaoling Wei Yufeng Wang Congying Liang Tongli

*Beijing Institute of Aerospace Control Devices, Beijing 100094, China*

**Abstract** Photo-acoustic spectroscopy can be used to detect trace concentration gas. The total size can be made small, making it possible to realize portable *in situ* measurement. The critical technology of photo-acoustic detection is the miniaturization of absorption cell and microphone, which determines the sensitivity and volume of the system. Recent progress of photo-acoustic spectroscopy detection technology in miniaturization and integration is summarized. Three kinds of light sources, absorption cells and photo-acoustic resonators are analyzed and compared, respectively. Meanwhile, the latest progress of Beijing Institute of Aerospace Control Devices is also provided. The quartz tuning fork enhanced photo-acoustic spectroscopy technique is taken to realize miniaturization of absorption cell and photo-acoustic resonator. A compact packaged quartz tuning fork coupling with fiber is demonstrated. A Tm/Ho doped fiber amplifier is used to realize the  $2\ \mu\text{m}$  wavelength output with the power of 200 mW, and ammonia and carbon dioxide can be measured simultaneously.

**Key words** photo-acoustic spectroscopy; gas sensing; photo-acoustic detection; quartz tuning fork; miniaturization

**OCIS codes** 300.6360; 280.4788; 280.3420; 230.1040

## 1 引言

光声光谱(PAS)是一种基于光声效应的吸收光谱技术。通过对单色光源进行调制(强度调制/波长调制)产生具有声学调制特征的激发光并耦合至光声池中;光声池内特定气体分子吸收光能后受激跃迁到振动能级的高能态,进而通过无辐射跃迁将能量转化为平动能,在光声池内形成压力波;利用传声器检测压力波的强度,并根据光声信号幅度与入射光强、气体吸收系数和含量的正比关系,确定光声池内受光激发气体分子的含量<sup>[1]</sup>。光声光谱气体传感过程可以简单描述为气体吸收光能产生周期性热膨胀,从而引起微弱的声压波,采用麦克风来探测声压波的涨落来判断气体浓度。

收稿日期: 2014-07-22; 收到修改稿日期: 2014-09-20; 网络出版日期: 2015-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(61203204)

作者简介: 姜萌(1982—), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事激光器与光电子系统开发、分布式光纤传感、光纤光栅写制等方面的研究。E-mail: abobojm@163.com

光声光谱技术可实现对痕量气体的检测。很多科学研究都集中于对温室效应、酸雨、臭氧层破坏等环境问题的研究,光声光谱可以用来测量生物发酵气,汽车尾气排放造成的污染和土壤氮化物,植物生理学、生物系统的氮检测,微生物学和医学上的无损呼吸分析等。

光声光谱还可以应用在载人航天、工业安全和工业环境领域,用来分辨和检测爆炸物的存在和杀伤性武器、化学武器等泄漏的微量气体。可应用于密封舱内,例如载人空间站、潜艇、战车、战舰密封舱中环境有害污染物的检测<sup>[2]</sup>。低功耗便携式气体预警仪可作为手持的蓄电池式仪器由相关人员携带进入一些特殊环境舱室,进行舱内气体环境定期检查,当有险情发生时,根据易燃易爆和有毒有害气体的浓度,判断安全区域,及时对人员进行疏散。

中红外光谱对应于气体分子振动—转动的基频吸收波段。此区域通常称为指纹区,在这个区域内,气体吸收谱线数目密集,谱线强度大,比近红外波段检测灵敏度高出几个量级,所以该区最适于进行多组分红外光谱的定性和定量分析。在基于中红外吸收技术的红外气体检测中,傅里叶变换红外光谱(FTIR)和光声光谱技术都是其中之一。但是在中红外范围内的测量,相应的激光器、探测器的价格与近红外相比昂贵很多,系统需要在低温下运行,相对较为复杂,不利于研究的广泛开展。但是光声光谱法检测的是声学信号,可以避免这一缺陷。与常见的气体传感器技术,例如可调谐二极管激光器吸收光谱技术(TDLS)相比,光声光谱技术同样是采用波长调制以及锁相检测技术,通过测量二次谐波幅值来实现气体浓度测量。但是光声光谱可以利用量子级联激光器(QCL)、差频激光器(DFG)等新型中红外光源,将气体吸收峰的特征谱线移至中红外区域3~10 μm附近,而且系统体积小,利于集成。TDLS技术在中红外区域的高灵敏度探测需采用中红外光电探测器,需要液氮制冷,增加了系统成本和不稳定性。

美国科罗拉多博尔德国家大气研究中心、英国牛津卢瑟福-爱普尔顿实验室和意大利的科学家合作采用光声光谱技术探测二氧化碳中碳同位素比例的变化来监测火山喷发,该系统只有鞋盒大小,美国科罗拉多博尔德国家大气研究中心工程师Richter称这是一套“能在地球上最恶劣、最考验人的环境中运行的系统”。美国西北大学量子器件中心也开发了一套便携式光声光谱检测仪,能够对爆炸物和化学制剂快速进行早期测量,对可能的恐怖威胁实施预警。美国赖斯大学<sup>[3-7]</sup>采用光声光谱技术检测人体排放的微量氨气和一氧化碳,在美国国家航空局(NASA)Johnson空间中心的生物反应器中进行了72 h氨气排放检测,在1 m光程下采用直接吸收法检测灵敏度达到了 $0.3 \times 10^{-6}$ 。

国内也相继开展了光声光谱多组分气体传感器的研究。成都电子科技大学刘永智课题组探索中红外光纤光源的研制<sup>[8]</sup>,浙江大学也从光源和光声池两方面总结了2014年的新进展<sup>[9]</sup>。重庆大学朱永课题组探索使用法布里-珀罗(F-P)腔解调光声光谱信号<sup>[10]</sup>。山西大学量子光学与光量子器件国家重点实验室探索了采用量子级联激光器进行高灵敏度的一氧化碳探测<sup>[11]</sup>。北京航天控制仪器研究所也开展了针对空间站和舰船密封舱等环境下的氨气、二氧化碳等多组分痕量气体浓度的测量。

光声光谱痕量气体检测典型的应用要求是灵敏度高、信噪比好、长期稳定性、低检测极限、大的动态范围、低数量的虚警、同种设备具有同时测量多种气体的能力、快速的响应时间和时间分辨率,以及易于标校。除此之外,还要便携式使用和成本低廉。

探测器探测到的信号表达为 $S = KI\alpha Q\varepsilon$ ,其中 $K$ 为与吸收相关的系统常数, $I$ 为激光器输出功率, $\alpha$ 为气体吸收系数,与波长选择相关, $Q$ 为品质因数, $\varepsilon$ 为光声转换效率。如果要提高测量信号的强度即系统灵敏度,即要提高激光输出功率、吸收系数以及吸收探测单元的品质因数等。这也意味着目前小型化与集成的光声光谱气体传感器的声光探测技术的核心是光源选择、吸收单元设计和声光探测器设计,这些关键技术的方案采用决定了系统的灵敏度和体积。

## 2 光源的选择

### 2.1 量子级联激光器

量子级联激光器是一种基于子带间电子跃迁的新型单极光源,将数个量子阱结构串联在一起。它的输出波长与有源区量子阱厚度有关,可通过温度或电流进行调谐。已经研制出的量子级联激光器波长范围为3.4~17 μm。量子级联激光器是近年来发展起来的一种理想的中红外光源,它具有较分布反馈式(DFB)激

光器更宽的调谐范围,目前商品级量子级联激光器功率较小,为毫瓦量级,接近  $4\ \mu\text{m}$  附近可以在常温下连续工作,在  $5\sim 8\ \mu\text{m}$  的长波长条件下需以水冷下脉冲等方式准连续工作。由于量子级联激光器在中红外区有大范围的输出波长 ( $3.1\sim 24\ \mu\text{m}$ ),覆盖了大量气体分子振转能级的基频吸收,使得中红外激光光源成为痕量气体高灵敏度探测的有效工具,可以实现多种痕量气体的高灵敏度检测。将量子级联激光器作为气体光谱系统光源的应用研究较早见于 Paldus 等的报道。其使用的是连续光输出的分布反馈式量子级联激光器 (DFB-QCL),中心波长为  $8.5\ \mu\text{m}$  (通过改变温度能够实现  $35\ \text{nm}$  的调谐范围),输出功率为  $16\ \text{mW}$ 。配合工作于  $1.6\ \text{kHz}$  的一阶纵向共振光声池,对  $\text{NH}_3$  的检测得到  $1\times 10^{-7}$  的极限灵敏度,这主要得益于激光器的输出波长与气体分子吸收较强的基频振动跃迁带相重合。美国重航空器公司 Nelson 等利用热电制冷的脉冲量子级联激光器在  $5.26\ \mu\text{m}$  波段对空气中的 NO 进行了探测,在  $210\ \text{m}$  光程、 $6666\ \text{Pa}$  压力下,以液氮制冷的检测器得到  $1.2\times 10^{-10}$  的检测极限,以热电制冷的检测器得到了  $3\times 10^{-10}$  的检测极限。由此可见,能够在常温下高功率运行的量子级联激光器进行气体、爆炸物和化学战剂探测系统的开发,堪称重大技术突破。在光功率方面,量子级联激光器有着突出的光谱学特性,量子级联激光器的缺点是结构复杂,生长层次繁多,阈值电流密度大,散热性差,室温下需脉冲工作,作为半导体激光器,输出功率小且光束质量差。

## 2.2 差频激光器

半导体激光器中还有一种差频激光器,差频激光器的原理是利用二阶非线性效应。当入射光和抽运光进入非线性晶体时,经过频率变换得到一束输出波长为差频的激光。系统中的差频变换器件为铌酸锂晶体 (PPLN),增大信号光的调谐范围可以增大输出光的调谐范围,该激光器可以实现  $3.5\ \mu\text{m}$  波段  $100\ \text{nm}$  的宽带可调谐波长输出,利用该激光器可实现多种气体的同时测量。但是该系统结构复杂,偏振态变化导致耦合效率等性能不够稳定,市场价格较高。

DFG 源于光学的二阶非线性效应,其物理过程为,波长为  $\lambda_p$  的抽运光和波长为  $\lambda_s$  的信号光入射至非线性晶体中时,通过频率变换产生一束差频光,其波长为

$$\lambda_i = \left( \frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_s} \right)^{-1} \quad (1)$$

根据(1)式,假设抽运光是掺铒光纤放大器 (EDFA),波长为  $1535\sim 1560\ \text{nm}$ ,信号光是掺镱光纤放大器 (YDFL),波长为  $1050\sim 1070\ \text{nm}$ ,则最终的输出光波长范围是  $3.211\sim 3.532\ \mu\text{m}$ 。参与非线性频率变换的基频光和差频光之间还要满足相位匹配条件。实验过程中,晶体温度和极化周期在波长改变时需要做出相应的调节,以保证宽带调谐时抽运光和信号光的差频过程始终满足相位匹配。因此,要拓展差频光的调谐范围,必须采用宽带调谐的 DFG 差频光源,鉴于单一光纤激光器的调谐范围有限,将多个不同波段的可调谐光纤激光器进行段间快速切换并分段调谐,以达到拓宽基频光调谐范围的目的。

## 2.3 窄线宽光纤激光器与放大器

由于  $2\ \mu\text{m}$  波段激光器的特殊应用价值,伴随着双包层高功率光纤激光器的发展,人们迫切地需要输出波长接近  $2\ \mu\text{m}$  的高功率光纤激光光源。掺铥/铥 (Tm/Ho) 双包层光纤激光器波长的覆盖范围为  $1.92\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 。该特殊掺杂光纤在  $2000\sim 3500\ \text{nm}$  的损耗为  $0.25\sim 0.2\ \text{dB/m}$ ,当大于  $3500\ \text{nm}$  时,光纤中传输损耗逐渐增大到  $0.8\ \text{dB/m}$ 。铥铥共掺光纤激光器在  $1.94\ \mu\text{m}$  波段对应水的吸收峰,该波段对人眼安全,可以作为激光手术刀,应用于医学方面。最近几年,掺铥双包层光纤激光器得到了较快的发展。在国外,掺铥双包层光纤激光器已经获得了接近  $1000\ \text{W}$  的连续激光输出。2009年,Goodno 等采用主动振荡器的功率放大器 (MOPA) 结构,以输出功率为  $3\ \text{mW}$ 、工作波长在  $2040\ \text{nm}$ 、线宽小于  $5\ \text{MHz}$  的 DFB 激光器作为种子源,经过 4 级放大后,获得了低相位噪声、单频、单模  $608\ \text{W}$  激光输出。这是目前报道的输出激光功率最大的单模、单频掺铥光纤激光器。北京航天控制仪器研究所也采用线宽小于  $4\ \text{MHz}$ 、输出功率为  $3\ \text{mW}$  的 DFB 激光器作为种子源,经过铥铥共掺光纤放大器得到  $200\ \text{mW}$  的  $2\ \mu\text{m}$  窄线宽激光输出。通过光纤放大器可以实现对 DFB 激光器的功率放大,提高测量精度,采用新型的特殊掺杂光纤可实现中红外波段多种痕量气体的同时测量。

## 3 吸收池的设计

光声光谱中典型的吸收池设计是圆柱形,光源汇聚入射到光声池内。由于光束不能照射到池壁上,腔

的直径受到入射光光束尺寸的限制。吸收池的长度通常需要尽可能小,以此来减小需要气体体积和整个系统的体积。但是,长的吸收光程可以增强信号强度,得到更好的信噪比。一般吸收池包括共振光声腔、多通道腔和内腔等类型。如果调制频率不高于腔的谐振频率,描述为共振和非共振的模式。在非共振模式中,腔的尺寸比声波的尺寸小并且不能形成驻波。在谐振操作模式中,光源的调制频率是腔的谐振频率之一。在调制频率时压力波的振幅会被放大,正比于腔的品质因数 $Q$ 。其他谐振频率也会放大,反比于谐振频率的平方和调制频率平方的差。在高 $Q$ 值和临近共振频率间隔较大的情况下,只有调制频率会被放大。

### 3.1 共振光声池

光声腔的尺寸是根据声波的波长来设计的。常用的共振光声腔有亥姆霍兹谐振腔、一维圆柱谐振腔和空腔谐振腔<sup>[12]</sup>。谐振腔的基本设置如图1所示,分别为简单的管道型谐振腔、带有缓冲区的谐振腔和亥姆霍兹谐振腔。缓冲区与管道截面积不同是为了防止噪声耦合进入。亥姆霍兹腔的谐振频率依赖于声速和腔的尺寸。谐振腔的放大倍数还依赖于光声池壁的粘滞系数、热损耗及出射端的损耗。为了与激光光束对称性匹配,最常用的光声池为圆柱形和球形。麦克风探测到的信号与其所处位置压力的振幅成正比,因此把麦克风放在声波的波腹位置,如图1所示,可以衰减外部噪声造成的谐振。

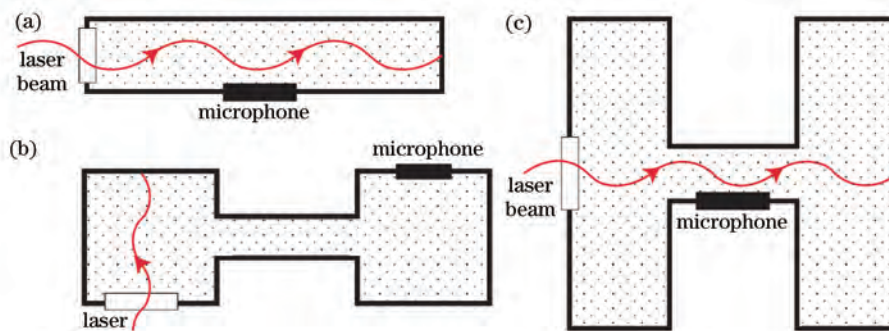


图1 典型的亥姆霍兹谐振腔

Fig.1 Classical Helmholtz resonator

另一种常用的结构是离轴谐振腔(Herriott谐振腔)。它的结构相对简单,体积较小。Herriott谐振腔有两个球面镜放置在腔外,由于焦距和镜面距离的设置,形成多次反射的闭环。如图2所示,镜子互相放置在焦点位置的系统形成了5次反射。多通道光声谐振腔可以使整个系统的体积更小,但是不降低信噪比,这对机载和便携式的应用是很重要的。

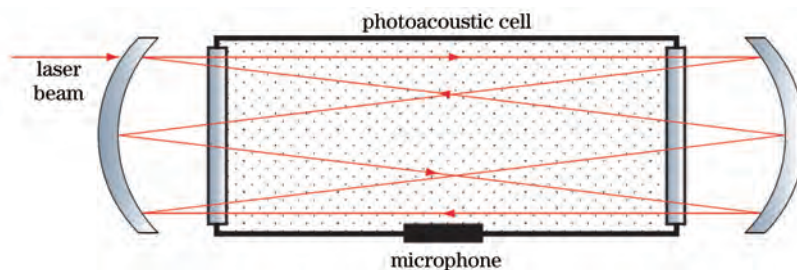


图2 Herriott谐振腔的多通道光声池

Fig.2 A multipass photoacoustic cell of Herriott resonator

### 3.2 微机电(MEMS)光声池

2010年,美国军队研究所Holthoff等提供了微机电光声池系统,采用连续可调量子级联激光器结合MEMS光声池,模拟检测毒气二甲磷酸酯(DMMP),实现了 $5.4 \times 10^{-8}$ 量级的浓度检测<sup>[13-14]</sup>。量子级联激光器输出波长为 $9.6 \mu\text{m}$ ,激光器外部调制频率为 $17.2 \text{ kHz}$ ,这与MEMS光声池的基本共振频率相等,光声池 $Q$ 值为5。光声池由两个 $10 \text{ mm}$ 长的开放截面谐振器组成,每个直径为 $0.864 \text{ mm}$ 。谐振器两侧有一个缓冲区(滤音器),用以抑制噪声。谐振器长度是缓冲区长度的两倍,缓冲区的直径至少是谐振器的三倍。为了进一步抑制气流噪声,该光声池设计复杂的分离样品进口/出口,如图3(a)所示。

图3(b)为MEMS光声池实物图<sup>[15-16]</sup>,光声池有两个锲窗,通过环氧树脂粘结在光声谐振器两侧的缓冲

区上。聚乙烯管连接到缓冲区上,允许气体样品通过进口/出口流动。MEMS 光声池安装在两个印刷电路板之间,它允许麦克风连接5号干电池和锁相放大器(通过卡扣连接器连接)。

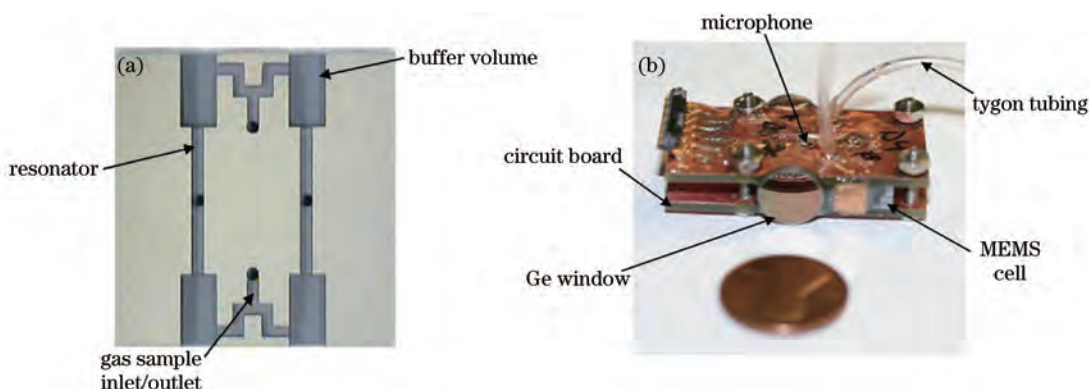


图3 MEMS 光声池制作图与实物图

Fig.3 Schematic diagram and photograph of MEMS scale photoacoustic cell

### 3.3 空芯光子晶体光纤

继2005年英国 Bath 大学、美国 Rochester 大学的研究之后,国内高校自2008年开始提出利用空芯的光子晶体光纤(HC-PCF)作为吸收的参考单元,将空芯的光子晶体光纤纤芯内部填充待测的气体,实现对气体的识别和浓度检测。中国科学院安徽光学精密机械研究所毛庆和<sup>[17-18]</sup>课题组采用丹麦 NKT 公司的 HC-1550-02 型空芯光子晶体光纤在气室内抽真空压强达到 0.1 Pa,向气室内充入 3~4 atm 的 CO<sub>2</sub> 气体,将光纤内气体置换出来,然后采用同模场面积的单模光纤与其熔接,减少损耗。但是在空芯光子晶体光纤与单模光纤熔接过程中,填充气体容易逸散,压强不易测量。反之,如果先放电烧结再与单模光纤熔接,空芯光子晶体容易塌缩,损耗超过 10 dB,影响对气体的测量<sup>[19]</sup>。还有报道采用飞秒激光钻微孔作为进出气口,主要缺陷是气孔较小,环境气体与腔内气体交换平衡的时间较长,测量有一定延迟性。优点是全光纤的吸收腔吸收长度可调节,并且避免了光路透镜的损耗。

香港理工大学靳伟教授采用光子晶体光纤与单模光纤熔接,实现了一种全光纤的微型流体吸收腔<sup>[20-21]</sup>,如图4所示。这种基于空芯光纤的吸收单元对其空气孔进行扩大,如图4(c)所示,采用 13 m 长的空芯光子带隙光纤(HCPBF)实现了低于  $1 \times 10^{-6}$  的测量精度,并提高了这种系统的响应时间。

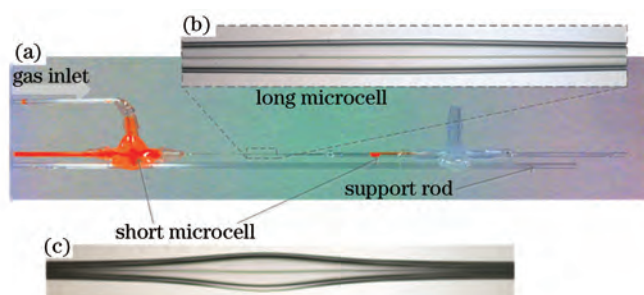


图4 空芯光子晶体光纤制作的微腔实物图。(a)整体结构;(b)长微腔;(c)短微腔

Fig.4 Micrograph of microcell fabricated by hollow-core photonic crystal fibers. (a) Whole structure; (b) long microcell; (c) short microcell

## 4 声传感器

常用的麦克风分为几种类型,电动式传声器、电容式传声器、压电式传声器和驻极体式传声器。电动式传声器灵敏度低,容易产生噪声且频率响应范围较窄。当声波作用在电容式麦克风振膜上时,膜片振动使后极板之间距离改变,导致电容量的变化。压电式传声器是利用声信号使压电换能器发生形变,导致换能器两极间电荷重新分布,从而引起输出电信号的变化。由于微机电技术的发展,国内外课题组在小型化、灵敏度和低噪声领域对麦克风作出很多探索,出现了几种新型麦克风光声探测系统,包括增强型石英音叉的光声光谱(QEPAS),增强的悬臂梁光声光谱(CEPAS)以及机电薄膜探测器(EMFIT)。

现在基于电的电容式薄膜麦克风已经达到其理论极限,为了测量更低的浓度,实现更小的体积,使用了许多更复杂的方法。与传统麦克风式测量相比,石英调谐音叉和光学测量的悬臂梁麦克风在灵敏度和宽的动态范围上展示了优越性,并逐渐代替传统麦克风的高灵敏度测量。

#### 4.1 膜麦克风

典型的膜麦克风是基于弹性金属涂覆的薄膜运动造成电容的改变。外部压力的变化驱使薄膜运动,运动振幅决定了麦克风的灵敏度。电容由两部分组成,即金属涂覆的薄膜和固定的金属电极。如(2)式所示,麦克风的电容直接依赖于麦克风内部材料的介电常数以及电极的通用面积除以他们之间的距离。

薄膜麦克风的电容  $C$  与介电常数  $\varepsilon$ 、电极通用区域面积  $A$  和电极距离  $d$  的关系为

$$C = \varepsilon \frac{A}{d}. \quad (2)$$

根据(2)式可知,为了增大麦克风的灵敏度,通用区域面积  $A$  一般越大越好,距离  $d$  越小越好。但是使用中,大的电极会使麦克风体积增大。膜片振动时压缩空气表现为气体弹簧,减小了薄膜麦克风的灵敏度。减小电极间的内部距离会增大灵敏度,但是也会增大弹簧常数,因为同样放置的薄膜体积的改变量会变大。因此  $A$  的增大和  $d$  的减小不是没有限制的。

另外,使用弹性更好且更薄的膜片会增加灵敏度。但由于弹性薄膜更容易受到放射状的拉伸,这种方法会增大麦克风的非线性,这也会使膜片承受更大的张力,导致薄膜损耗。通常这些作用减小了动态范围,因为为了保护薄膜,施加的最大压力是有限的。与石英音叉和悬臂梁麦克风相比,薄膜麦克风的优点是其广泛的可用性和易测量性。但是传统薄膜型麦克风的灵敏度受限于电噪声和在高激光功率下机械传感器的非线性位移。在高灵敏度测量系统中薄膜麦克风已经逐渐被石英音叉和悬臂梁麦克风所取代。

近期又出现了一种机电薄膜式光纤麦克风。这种膜片式光纤麦克风是利用光纤断面和膜片内表面形成 F-P 腔,当外界压力作用到膜片上时导致膜片发生形变,从而改变 F-P 腔的腔长。腔长的变化量与作用在膜片上的压力存在一定关系,通过对 F-P 腔长变化量的解调实现对外界待测压强的测量。当膜片形变量小于厚度的 30% 时,符合小挠度弯曲情况,膜片的形变量与外界压力具有线性关系。膜片的形变量  $Y$  与外界声压  $P$  的关系为

$$Y = \frac{3(1-\mu^2)P}{16Eh^3}(a^2-r^2)^2, \quad (3)$$

式中  $E$  是膜片材料的杨氏模量,  $\mu$  是材料的泊松比,  $P$  是外界压强,  $a$  是膜片的有效半径,  $h$  是膜片厚度,  $r$  是形变点距离膜片中心的距离。因此为增强声压灵敏度,可以增大膜片半径或减小膜片厚度。因为线性响应区的问题,膜片厚度不能无限度减小。因为膜片灵敏度越高,其固有频率越低,外界声音都可以令其起振,一般膜片的固有频率大于 30 kHz,要牺牲一部分灵敏度。为避免光源功率波动以及光纤传输损耗的影响,一般采用白光干涉解调的方法,但是该方法响应速度较慢,适合准静态测量,而且易受外界环境温度、压力、应变等因素的影响。由于密封在 F-P 腔内的空气受热膨胀,不同材料的热膨胀系数不同,因此膜片式气体传感器温敏系数较高。美国弗吉尼亚理工大学的 Anbo Wang 教授提出全石英真空条件下制作传感头的方法,降低了其温度敏感性,温敏系数为 0.016 nm/°C。如图 5 所示,大连理工大学于清旭教授课题组<sup>[22]</sup>将石英

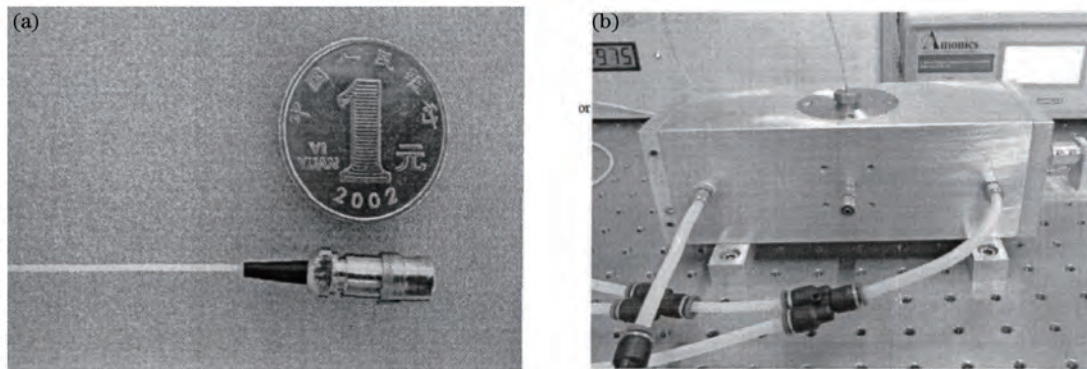


图 5 (a)机电膜片式麦克风与(b)光声池的实物图

Fig.5 Photographs of (a) electromechanical film microphone and (b) photoacoustic cell

膜片与毛细管之间通过 CO<sub>2</sub> 激光器 80 W 激光热熔, 实现温度灵敏度为 0.14 nm/°C。其采用一阶纵向圆共振光声池, 整体尺寸为 200 mm×80 mm×80 mm, 光纤膜片麦克风安装在声场的驻波波腹处, 对 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体的检测灵敏度达到了  $5 \times 10^{-10}$ , 但系统体积较大, 在系统小型化、稳定性和响应速度方面还有待提高。

#### 4.2 石英音叉(QTF)

Tittle 等于 2002 年提出了将石英音叉用于声光信号探测。声压波会激发石英音叉共振, 通过压电效应产生电信号实现测量。2005 年, Kosterev 等<sup>[3]</sup> 采用石英增强光声光谱测量 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体的归一化噪声吸收系数达到  $5.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$ , 实物如图 6 所示。QEPAS 是基于普通的石英音叉, 尺寸小, 成本低廉。QEPAS 系统需要很少量的样品气体, 只有几立方厘米, 对环境噪声耐受性强。石英音叉不需要大的声学共振腔来获得高灵敏度, 因为音叉本身能收集声能量。音叉的品质因数  $Q$  在大气压下可以超过 10000, 这与非常好的谐振腔是一致的。合适的 QTF 麦克风是一个近似频率为 32.76 kHz 的石英音叉, 一般用于电子钟和原子显微镜。由于音叉两叉头间隔不超过 1 mm, 低频噪声导致音叉的两股叉向同方向振动, 因此不会引入噪声信号。QTF 的优点是  $Q$  值高, 具有广泛的可用性和高共振频率。

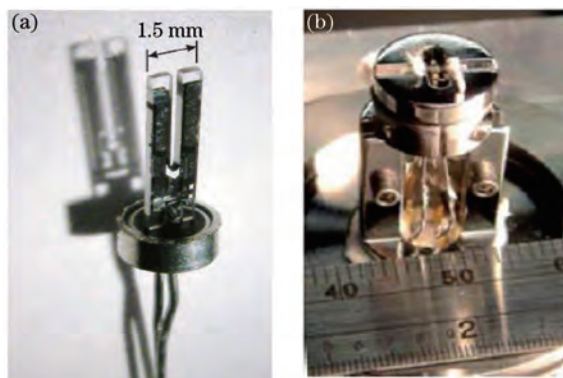


图 6 (a) 石英音叉; (b) 增强结构封装的石英音叉

Fig.6 (a) Quartz tuning fork; (b) packaged quartz fork resonator enhanced with two tubes

调谐音叉是基于压电效应。股叉的变形产生电荷, 通过互阻抗放大器和网络信号分析仪可探测到。为了有效地激发调谐音叉, 光束必须直接通过音叉两股叉的缝隙。为了增大声音和音叉的有效作用长度, 需要增加共振管作为声音谐振器。实验表明共振管能产生 10~20 倍的信号增益。这些大约几厘米长的谐振器很容易添加, 不会大幅增加系统体积。如果没有共振管, 有效接触面积近似等于音叉缝隙的面积。两根管自由端之间的距离必须是声速的半波长才能满足谐振条件。董磊等<sup>[4]</sup> 根据实验分析对共振管的内径和长度进行优化, 获得了最佳的信号强度。

Kosterev 等发现 QEPAS 的灵敏度与样本气体的压强有关。光产生的声音在无界空间和封闭体积内 (例如谐振腔内) 有很大的区别。这种差异的物理原因是在封闭空间内, 被气体吸收的光能在密闭室内积累, 集中在调制周期的持续时间上, 需采用低频调制。反之, 在无界空间内, 能量不断地被向外扩散的声波带走, 所以声压正比于光功率变化速度, 进而正比于光的调制频率  $\omega$ , 因此在无界空间增大调制频率可以增大声压波的振幅。这种开放的气室就使得石英音叉增强的光声系统可以使用高调制频率, 免受低频噪声的干扰。Kosterev 等<sup>[5]</sup> 还探索了探测灵敏度与湿度、压强和音叉厚度的关系, 这与分子的弛豫时间等因素有关。文献提到通过增大气体的湿度和压强可以提高系统测量灵敏度。

北京航天控制仪器研究所也采用基于石英音叉增强的光声光谱技术实现氨气和二氧化碳的同时测量。根据 HITRAN 数据库可知, 二氧化碳气体和氨气在 2  $\mu\text{m}$  附近的吸收谱线强度比在近红外波段 1530~1560 nm 强 1~2 个量级, 能实现较高的测量灵敏度, 而且完全可以避免空气中其他气体如水蒸气的干扰, 另外该波长的可调谐半导体激光器可以工作在室温下, 能够满足便携式仪器的要求。因此, 选用 2  $\mu\text{m}$  的 DFB 激光器, 采用 Avalue 掺铋光纤放大模块, 对 2  $\mu\text{m}$  功率放大 100 倍, 提高了信号强度与测量精度。气体吸收光谱和激光光谱如图 7 所示, 激光器的输出波长在 25 °C、驱动电流 40~140 mA 条件下调谐范围为 4 nm, 线宽为 4 MHz, 中心波长为 2.004  $\mu\text{m}$ 。氨气和二氧化碳的吸收谱线分别为 2.0035  $\mu\text{m}$  和 2.0052  $\mu\text{m}$ , 针对这两条谱线实现两种气体的同时测量。

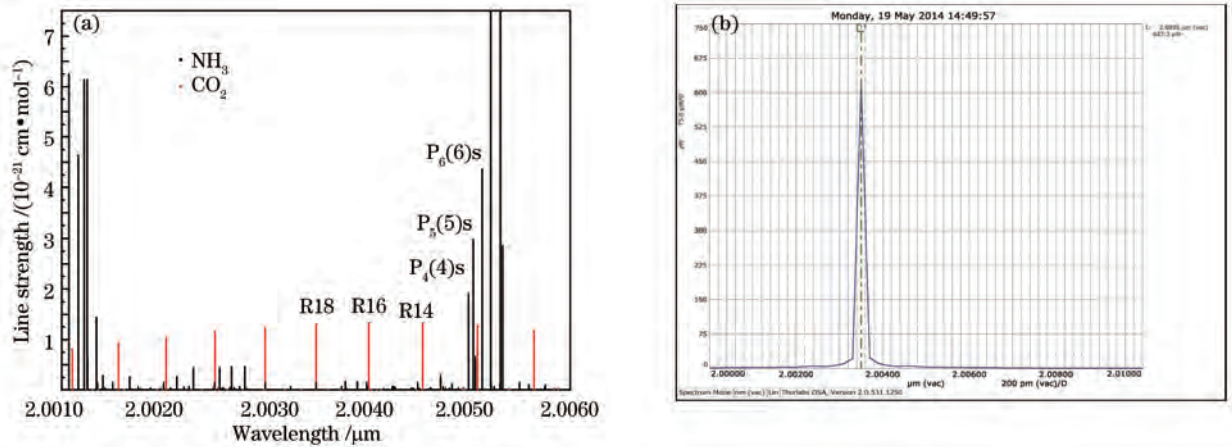


图7 (a)氨气和二氧化碳气体的谱线;(b)激光器谱线

Fig.7 (a) Line strength of ammonia and carbon dioxide simulated in HITRAN2004; (b) DFB laser measured in optical spectrum analyzer (OSA)

采用 Fianium 超连续光源 (WL-SC480-2) 输出波长范围为 400~2500 nm, 进入声光可调谐滤波器单元, 通过工控机的控制选择输出波长为 1980~2035 nm, 如图 8 所示。经过一段纯的  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  气体, 输入到 Thorlabs (OSA203) 光谱仪, 波长扫描范围为 1000~2400 nm, 得到分子的吸收光谱, 如图 8 所示, 实验测量结果与 HITRAN 数据库结果一致。声光探测器采用基于音叉的光声探测系统封装与光纤的尾纤耦合, 系统损耗低于 3 dB。小型化的音叉探测器实物图如图 9 所示。

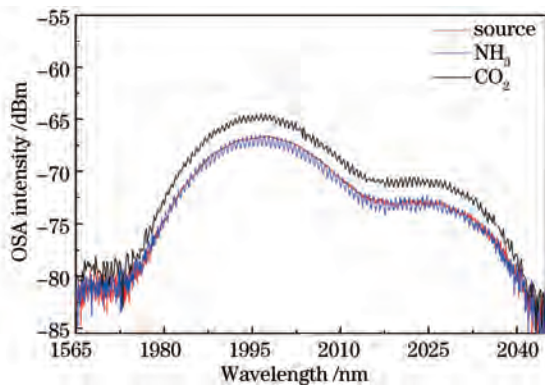


图8 实验测量的氨气和二氧化碳吸收峰光谱

Fig.8 Absorption spectra of ammonia and carbon dioxide in experiment

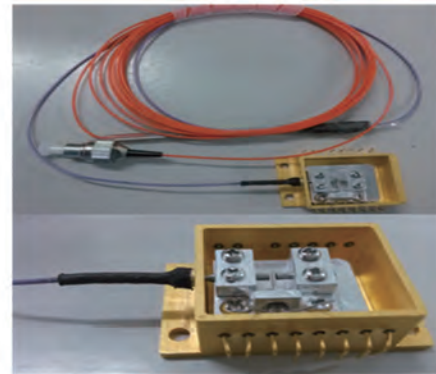


图9 光纤耦合封装的增强型石英音叉探测器

Fig.9 Fiber coupled QEPAS spectrophone

### 4.3 微机械悬臂梁

基于微机械悬臂梁的光声光谱系统显示出了迄今为止最高的灵敏度。微机械悬臂梁的灵敏度比膜片麦克风高两个量级, 比 QTF 高一个量级。2002 年, 悬臂梁麦克风代替传统膜片式麦克风由 Kauppinen 等<sup>[23-24]</sup>提出, 受到压力波的悬臂梁的位移由紧凑型的迈克耳孙干涉仪来测量, 这种声光探测方式提高了系统灵敏度, 对二氧化碳气体在 1572 nm 的测量, 归一化噪声吸收系数 (NNEA) 为  $1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} / \sqrt{\text{Hz}}$ , 这种非谐振式操作模式比之前文献报道的灵敏度提高了 10 倍。

微机械悬臂梁建造在硅片上, 如图 10 所示<sup>[24]</sup>。这是一个很小的像门的结构, 三边都是自由的, 一端会由于压力差沿一个方向弯曲。悬臂梁的一端连接在一个厚的框架上, 其他边都是分离的, 只有几微米的缝隙。悬臂梁的尺寸依赖于特殊的应用。在原子力显微镜中, 悬臂梁的面积只有几千平方微米, 光声光谱用的悬臂梁面积为几平方毫米。

第一次采用微机械制造悬臂梁作为麦克风是由 Ried 等于 1996 年提出的。这种新型的麦克风结构避免了钳状结构引起的剩余应力。

如图 11 所示, 2002 年, Firebaugh 等<sup>[25-26]</sup>报道了一种微悬臂梁光声探测器。与传统黄铜光声池类似, 微



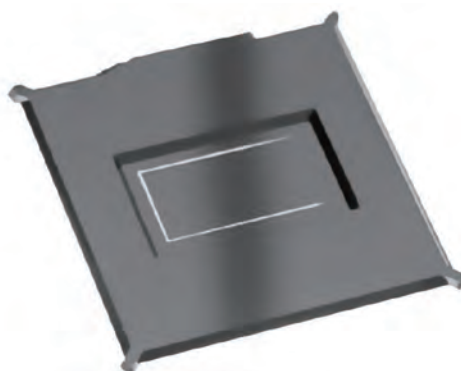


图 10 微加工悬臂梁实物图

Fig.10 A microfabricated cantilever

加工光声池也有光声腔、流动通道和光学端口。光声腔的顶壁一部分是一个灵活的膜,随腔压力水平改变而发生偏移。光声腔壁对红外光是半透明的,所以光会在腔内不断损耗而不是仅仅通过末端的出射窗口透出。图 11 显示了光声池的结构,是由两个键合硅片制作而成的。光声腔长为 15 mm,梯形截面顶部宽度为 750  $\mu\text{m}$ ,深度为 460  $\mu\text{m}$ ,侧壁角为 54.7°。气流通道长度为 32.5 mm,半圆形截面半径为 220  $\mu\text{m}$ ,膜厚度为 2.2  $\mu\text{m}$ 。系统采用光纤位移传感器来监测膜片的位移,光纤头用电动的千分尺安装在三维显微操纵器上,用来定位和校准。传感器靠游标千分尺校准位置。光纤头的角位置确保与校准和实验相同。传感器头在操作过程中被定位,利用光声信号的幅度来探测膜的中心。实验通过 3.39  $\mu\text{m}$  波长的 He-Ne 激光器和机械斩波片实现波长调制,对于氮气中的丙烷气体,可实现最低  $1 \times 10^{-5}$  浓度的探测。由于微加工的悬臂梁是高灵敏的,不需要谐振腔,因此光声系统可以保持较小的体积。这种方案的缺点是光学测量的不稳定性和对外界噪声较为敏感。

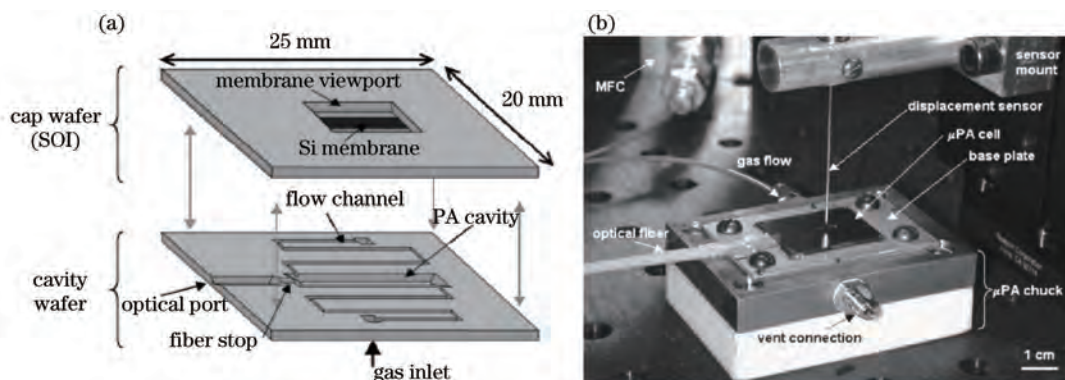


图 11 (a)微加工的光声池结构图(多层粘结的晶片堆栈分离图);(b)微加工的光声池特写图

Fig.11 (a) Drawing of the microfabricated photoacoustic cell (with bonded wafer stack separated for illustration); (b) closeup of the microfabricated photoacoustic detector

## 5 结 论

对上述小型化光声探测系统主要核心部件,包括光源、光声吸收池和麦克风进行了调研和总结。北京航天控制仪器研究所针对小型化和灵敏度测量要求,采用增强型石英音叉的光声光谱技术实现二氧化碳和氨气两种气体的同时测量。通过对二次谐波整形算法以及免标校技术的研究<sup>[27]</sup>,预期研制出拥有自主知识产权的满足空间站环境条件的光纤气体传感监测系统样机,完成空间站、舰船、战车等密封舱内  $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  等多种有害气体组分的在线分析和识别,浓度的实时在线检测,当有害气体超限时发出预警,并能实现在线自标校,满足长期工作要求的系统稳定性。

## 参考文献

- 1 M W Sigrist. Trace gas monitoring by laser-photoacoustic spectroscopy [J]. Infrared Phys Technol, 1994, 36(1): 415-425.

- 2 Fu Xianjin, Yang Le. Design of wearable vital signs monitoring system based on wireless sensor network [J]. *Navigation and Control*, 2014, 13(2): 23-27.  
傅先进, 杨乐. 基于无线传感网络的可佩带式生命体征监测系统[J]. *导航与控制*, 2014, 13(2): 23-27.
- 3 A A Kosterev, T F Tittel, D V Serebryakov, *et al.*. Application of quartz tuning fork in spectroscopic gas sensing [J]. *Rev Sci Instrum*, 2005, 76: 043105.
- 4 L Dong, A A Kosterev, T F Tittel. QEPAS sptrophones: Design, optimization and performance [J]. *Appl Phys B*, 2010, 100(3): 627-635.
- 5 R Levicki, G Wysocki, A A Kosterev, *et al.*. Carbon dioxide and ammonia detection using 2  $\mu\text{m}$  diode laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Appl Phys B*, 2007, 87(1): 157-162.
- 6 N Petra, J Zweck, A A Kosterev, *et al.*. Theoretical analysis of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor [J]. *Appl Phys B*, 2009, 94(4): 673-680.
- 7 G Wysocki, A A Kosterev, T F Tittel. Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of  $\text{CO}_2$  at  $\lambda=2 \mu\text{m}$  [J]. *Appl Phys B*, 2006, 85(2-3): 301-306.
- 8 Chen Hao, Li Jianfeng, Ou Zhonghua, *et al.*. Progress of mid-infrared fiber lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, 48(11): 111402.  
陈昊, 李剑锋, 欧中华, 等. 中红外光纤激光器的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2011, 48(11): 111402.
- 9 Chen Lejun, Liu Yuling, Yu Feihong. New research progress of photoacoustic spectroscopy gas detector [J]. *Optical Instruments*, 2006, 28(5): 86-91.  
陈乐君, 刘玉玲, 余飞鸿. 光声光谱气体探测器的新进展 [J]. *光学仪器*, 2006, 28(5): 86-91.
- 10 Tian Li, Zhu Yong, Wei Wei, *et al.*. Research on the fiber Fabry-Perot demodulation technique based on all-optical quartz enhanced photoacoustic spectroscopy system [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(6): 060602.  
田莉, 朱永, 韦玮, 等. 全光式石英增强光声光谱系统光纤法珀解调技术研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(6): 060602.
- 11 Dong Lei, Ma Weiguang, Zhang Lei, *et al.*. Mid-IR ultra-sensitive CO detection based on pulsed quartz enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(1): 0130002.  
董磊, 马维光, 张雷, 等. 基于脉冲石英增强光声光谱的中红外超高灵敏度 CO 探测 [J]. *光学学报*, 2014, 34(1): 0130002.
- 12 Zheng Dezhong, Zhao Nan. Design and experimental analysis of new photoacoustic cell [J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(4): 0415002.  
郑德忠, 赵南. 新型光声腔的设计及实验分析 [J]. *中国激光*, 2014, 41(4): 0415002.
- 13 P M Pellegrino, R G Polcawich. Advancement of a MEMS photoacoustic chemical sensor [C]. *SPIE*, 2003, 5085: 52-63.
- 14 P Pellegrino, R Polcawich, S L Firebaugh, *et al.*. Miniature photoacoustic chemical sensor using micro-electromechanical structures [C]. *SPIE*, 2004, 5416: 42-53.
- 15 D A Heaps, P Pellegrino. Examination of a quantum cascade laser source for a MEMS-scale photoacoustic chemical sensor [C]. *SPIE*, 2006, 6218: 621805.
- 16 D A Heaps, P Pellegrino. Investigations of intraband quantum cascade laser source for a MEMS-scale photoacoustic sensor [C]. *SPIE*, 2007, 6554: 65540F.
- 17 Wang Haibin, Liu Ye, Wang Jinzu, *et al.*. Preparation of all-fiber low pressure  $\text{CO}_2$  gas cell based on hollow-core photonic crystal fiber [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(7): 0706007.  
王海宾, 刘晔, 王进祖, 等. 光纤型空芯光子晶体光纤低压  $\text{CO}_2$  气体腔的制备 [J]. *光学学报*, 2013, 33(7): 0706007.
- 18 Huang Chongde, Chen Dijun, Cai Haiwen, *et al.*. Laser frequency stabilization technology based on hollow-core photonics crystal fiber gas cell [J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(8): 0802006.  
黄崇德, 陈迪俊, 蔡海文, 等. 空芯光子晶体光纤吸收池的激光稳频技术 [J]. *中国激光*, 2014, 41(8): 0802006.
- 19 Li Jing, Wang Wei, Wang Xuefeng, *et al.*. Pivotal technology and development of photonic crystal fiber-optic gyroscope [J]. *Navigation and Control*, 2014, 13(1): 51-56.  
李晶, 王巍, 王学锋, 等. 光子晶体光纤陀螺仪关键技术及进展 [J]. *导航与控制*, 2014, 13(1): 51-56.
- 20 C Wang, W Jin, J Ma, *et al.*. Suspended core photonic microcells for sensing and device applications [J]. *Opt Lett*, 2013, 38(11): 1881-1883.
- 21 Y Cao, W Jin, H L Ho, *et al.*. Miniature fiber-tip photoacoustic spectrometer for trace gas detection [J]. *Opt Lett*, 2013, 38(4): 434-436.

- 22 Yu Qingxu, Jia Chunyan. Diaphragm based miniature fiber optic pressure sensor with FP cavity [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2009, 17(12): 2887–2892.  
于清旭, 贾春燕. 膜片式微型F-P腔光纤压力传感器[J]. *光学精密工程*, 2009, 17(12): 2887–2892.
- 23 V Koskinen, J Fosen, K Roth, *et al.*. Cantilever enhanced photoacoustic detection of carbon dioxide using a tunable diode laser source [J]. *Appl Phys B*, 2007, 86(3): 451–454.
- 24 J Fosen, V Koskinen, K Roth, *et al.*. Dual cantilever enhanced photoacoustic detector with pulsed broadband IR-source [J]. *Vib Spectrosc*, 2009, 50(2): 214–217.
- 25 S L Firebaugh, K F Jesen, M A Schmidt. Miniaturization and integration of photoacoustic detection [J]. *J Appl Phys*, 2002, 92( 3): 1555–1563.
- 26 S L Firebaugh, K F Jensen, M A Schmidt. Miniaturization and integration of photoacoustic detection with a microfabricated chemical reactor system [J]. *JMEMS*, 2001, 10(12): 232–237.
- 27 Hu Yajun, Zhao Xuehong, Zhang Rui, *et al.*. Research on the effect of light intensity modulation on the line shape of the second harmonic in the wavelength modulation technology [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(11): 1130002.  
胡雅君, 赵学虹, 张 锐, 等. 波长调制技术中光强调制对二次谐波线型的影响研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(11):1130002.

栏目编辑: 吴秀娟