

基于增强石英音叉的光声探测器研究进展

姜萌 冯巧玲 梁同利 魏宇峰 王聪颖 梁鹤 何远清

北京航天控制仪器研究所, 北京 100094

摘要 增强石英音叉光声光谱技术作为光声光谱探测技术的一种,具有高灵敏度、高选择性、响应速度快的优势。增强石英音叉光声光谱技术采用可调谐石英音叉代替光声吸收单元和麦克风来实现光声信号探测,微共振管用来增强信号。分析并比较了三种音叉与微共振管耦合方式的增强石英音叉光声探测器,分析了影响系统信号强度与信噪比的因素,并总结了在参数优化方面的进展。在此分析基础上,介绍研制的小型化光声探测器装置和一种新型的太赫兹增强石英音叉光声探测器,并对其采用的定制音叉参数进行分析。随着新型中红外激光光源的应用,石英音叉光声探测装置会逐渐摆脱光束质量对其的限制,得到更广泛应用。

关键词 探测器; 石英增强光声光谱; 石英音叉; 微谐振器; 光声探测装置

中图分类号 TN247

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.090002

Recent Advances in Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectrophone

Jiang Meng Feng Qiaoling Liang Tongli Wei Yufeng Wang Congying

Liang Hu He Yuanqing

Beijing Institute of Aerospace Control Devices, Beijing 100094, China

Abstract As one kind of photoacoustic spectroscopy technology, quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy gas sensor has advantages of high sensitivity, high selectivity and rapid response. Tuning fork and micro resonance tubes is used instead of photoacoustic cell and microphone to realize quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy detection. Micro resonance tubes is used for signal enhancement. Three types of coupling configuration mode between tuning fork and micro resonance tubes are analyzed and compared. The factors which affect the signal amplitude and signal to noise ratio are also analyzed. The progress in terms of parameters optimization is summarized. On basis of the analysis, the latest progress in spectraphone is also provided. In addition, a new type of terahertz quartz-enhanced spectraphone is introduced, which uses a custom made quartz tuning fork. With the development of mid infrared laser source, quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy will not be confined by the limitation of beam quality, and will be used more widely.

Key words detectors; photo-acoustic spectroscopy; tuning fork; micro resonance tubes; photoacoustic spectraphone

OCIS codes 000.2190; 280.4788; 230.1040; 230.3990

1 引言

光声光谱(PAS)是基于光声效应的一种光谱技术,由于其测量精度高,体积小,功耗低,响应速度快,因此在痕量气体浓度检测方面具有广泛的应用价值^[1]。目前国际上已有文献报道光声光谱气体传感器应用领域非常广泛^[2]。例如,空间舱室内痕量气体测量,化学战剂测量,反恐防爆,火灾早期烟气测量,火山活动,火星气体探测;在生物医学领域,通过生物标记物,可以实现慢性肾病CKD、幽门螺旋杆菌感染、脑部、肺部疾病以及支气管哮喘、呼吸过敏等疾病的早期诊断;在农业领域,可以用于农作物农药残留挥发物测量,土壤中氮化物测量以及害虫防治等;在电力领域,可用于智能变电站的变压器油中溶解气测量,以及气体绝缘电器(GIS)的故障检测等^[3-4]。成熟的光声光谱气体传感器系统逐渐在工业过程气控制、汽车尾气排放以及大气污染物监测等领

收稿日期: 2015-03-18; 收到修改稿日期: 2015-04-17; 网络出版日期: 2015-08-12

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,主要从事分布式光纤振动传感器,光纤光栅写制,气体传感器等方面的研究。E-mail: abobjm@163.com

域逐步得以应用。光声光谱技术的发展也为光声层析成像等技术在生物医学的应用提供了技术保障。

光声光谱技术的优势在于可采用中红外光源增加待测气体的种类,采用光声探测单元将由于光吸收造成的热膨胀变成声压信号通过麦克风测量,可以不必使用中红外探测器。传统光谱吸收的传感器^[6]使用中红外探测器,需要专门的制冷器。因此,光声光谱技术在实现高灵敏度测量的同时,降低了系统成本与体积。

随着微机电技术的发展,国内外课题组在小型化、灵敏度和低噪声领域对麦克风做出很多探索,出现了几种新型的麦克风声光探测系统^[6-7]:如增强型石英音叉光声光谱技术(QEPAS),增强型悬臂梁光声光谱技术(CEPAS)以及机电薄膜探测器(EMFIT)。这些新型的光声探测单元都致力于提高声压信号信噪比,提高测量灵敏度以及降低系统体积和功耗,使光声光谱气体传感器向着更加集成化、小型化、实用化的方向发展。

石英增强的光声光谱技术作为光声光谱技术的一种,为痕量体积气体浓度检测提供了可行手段。传统的光声光谱气体吸收池的结构设计必须满足声谐振条件,共振型光声池一般采用黄铜材料加工^[8],由于光声池壁的热扩散效应,对分子吸收热能造成损失,影响声谐振波的产生。传统光声池的 Q 品质因数(与设计尺寸有关)较低40~200。近年来出现的基于微机电技术的微型光声池整体设计思路与传统共振型光声池是一致的,虽然体积显著的降低,但设计与制作工艺难度相应增加。石英增强光声光谱是利用高品质因子 $Q \sim 10000$ 的石英音叉代替传统光声池和麦克风来检测光声信号的技术。其基本思路是用敏锐的声音谐振器,即石英增强光声探测模块,来累积声音的能量。石英音叉探测到待测气体信号后,经锁相放大器,产生与浓度相关的二次谐波信号。这种方式保留了传统光声光谱耐用、成本低的特点,同时消除了因声音的共振条件引起的气室限制,减小了体积,提高系统响应速度。

美国RICE大学和意大利CNR-IFN UOS Bari大学在基于增强石英音叉光声光谱技术领域处于领先地位^[9]。由于石英增强光声光谱技术在小型化、高灵敏度、快速响应等方面的优势,多家机构也开展了对该技术的研究。美国Pacific Northwest National Laboratory采用量子级联激光器作为光源,利用在其中红外波长调谐范围较宽的优势实现对气体的高灵敏度测量^[10]。荷兰Radboud University采用光参量放大器(OPO)作为光源,侧重于实现对生命科学领域生物医学参量的测量^[11]。瑞士IR Microsystems公司最早提出分子弛豫对甲烷测量影响,并对乙炔系统的在线标定、响应时间等产品化方面进行优化改进^[12-13]。

作为国内最早开展该领域相关工作的安徽光机所,主要工作为对影响离轴型音叉共振增强结构的参数进行分析和优化,相比于裸音叉,可实现15.4倍的信号增强,对水蒸气的噪声等效吸收系数达到 $6.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$,通过分析验证湿度对分子弛豫动力效应的影响^[14-16],可提高探测信号强度,提高系统灵敏度。山西大学董磊等^[17-19]提出基于双共振管的同轴耦合系统,实现对两种气体的同时测量,同时探索使用 $4.65 \mu\text{m}$ 中红外量子级联激光器实现对一氧化碳的高灵敏度探测,噪声等效吸收系数为 $1.07 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$ 。重庆大学朱永等^[20]提出采用法布里-珀罗(F-P)腔的结构解调音叉共振产生的微位移,实现全光纤化的音叉光声信号探测,对水蒸气在开放环境中可实现 $1.81 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$ 的噪声等效吸收系数。国内研究机构针对石英增强光声光谱技术的研究也广泛展开,在光源选择以及光声探测单元设计等方面取得进展。本文主要针对光声探测单元的结构进行分析,并提供参数优化的分析结果,提出本单位在光声探测单元设计方面的研究进展。

2 原理分析

石英增强光声探测单元由石英音叉(QTF)和微谐振管(MR)组成,入射的激光光束汇聚在石英音叉的两股叉之间,微型共振管固定于石英音叉的两侧,声波在微共振管之间的谐振能够明显地提高信号强度。

2.1 石英音叉

石英音叉是一种利用石英晶体压电效应制成的晶体振荡器件,可以用来作为时钟、手表的频率标准,是一种广泛使用的低损耗压电材料。石英音叉的共振频率可被设计范围为4~200 kHz,它的谐振频率是由压电材料特性和几何尺寸决定的^[9],因此可以调整,光声探测系统中一般采用的频率为32768 Hz,这种音叉相对于共振频率为4 kHz的大音叉,具有更高的信号增强倍数。激光调制光束和微量气体相互作用产生的声波发生在石英音叉的两叉股之间。石英音叉只有两叉股对称振动,即两叉股向相反的方向弯曲,才能产生有效的压电信号。外界的噪声信号造成音叉的同向运动,不会产生有效压电信号,因此石英音叉声压探测

器可以有效地避免外界噪声的影响。

成品石英音叉封装在密封的圆柱形真空金属管壳内。标称频率值为 32.768 kHz 的石英音叉,受工艺加工和封装技术的影响,实际共振频率与标称值相比会有一定程度的偏移。所以,每个石英音叉在使用之前都需要进行共振频率测试。通过测试得到音叉的共振频率 f_0 以及频率响应曲线的半峰全宽 Δf_{FWHM} ,由此可以计算得到音叉的品质因数 $Q = f_0 / \Delta f_{\text{FWHM}}$ 。品质因子 Q 等于谐振器中积累能量和周期性损失能量的比值。音叉 Q 值在真空中约为 100,000 或者更高,在大气压力下降低至 10000。可以描述 Q 值与压强的关系

$$Q(P) = \frac{Q_0}{1 + Q_0 \alpha \sqrt{P}}, \quad (1)$$

式中 Q_0 是音叉在真空中的品质因数,可以看出音叉 Q 值变化决定于气体种类 α 和气体压力 P 。这种相互关系受到几种因素的作用。由于通过痕量气体时机械粘滞力与摩擦阻力产生的能量损耗, Q 值在压强增大时会迅速衰减;在低气压下,吸收峰碰撞展宽要低于多普勒展宽,这样,在高压下,需要考虑临近谱线的融合;振动-转动弛豫率在高压下更快,这与 Q 在高压下衰减趋势存在竞争关系;声速也与气体压力有关。根据瞬间振动-转动(V-R)弛豫,探测到的光声信号 S 可以表达为

$$S \propto \frac{Q \cdot P \cdot \alpha}{f_0}. \quad (2)$$

由此可以看出光声信号与各个参数之间的比率关系。采用 Q 值高的石英音叉可以增大光声信号强度,提高系统信噪比。在 Q 振荡周期内,吸收的激光能量在声波谐振模式中激发积累,信号强度与有效的积分时间成正比,其中积分时间 $t = Q/f$ 。 Q 值为 10000 的石英音叉,在大气压力下响应时间 $t \approx 320$ ms。去壳后的裸石英音叉如图 1(a)所示,外形尺寸如图 1(b)所示,石英音叉特性如图 1(c)所示^[9]。

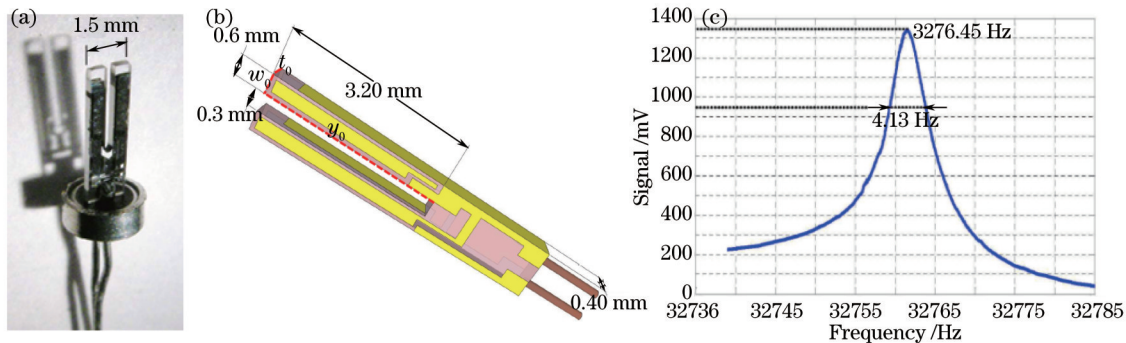


图 1 (a) 标准石英音叉外形图; (b) 石英音叉结构图; (c) 频率响应曲线

Fig.1 (a) Photograph of a typical quartz tuning fork; (b) quartz tuning fork; (c) response of resonant frequency^[9]

由图 1(c)可以看出,石英音叉的谐振宽度在常压下大约为 4 Hz,只有在这个很窄范围内频率可以使音叉产生有效的受激振动。声波在空气中的波长大约为 1 cm,如果外界声源产生的声音信号对音叉施加一个同向的力,声波不会引起压电主动效应。主动压电效应导致股叉产生反向运动和零点响应电位。这样,只有一个方式可以导致音叉通过光声效应产生谐振,产生声波,就是当光源发出的光束通过石英音叉两股叉之间而与叉壁不接触。

石英音叉增强的光声信号经过互阻抗放大器输出的噪声在谐振频率 f_0 主要决定于等效电阻 R 的热噪声

$$\frac{\sqrt{\langle V_N^2 \rangle}}{\sqrt{\Delta f}} = R_f \sqrt{\frac{4kT}{R}}, \quad (3)$$

式中 V_N 是互阻抗放大器输出的电压噪声, Δf 是探测器的带宽, T 是石英音叉的温度。反馈电阻也会引入噪声,但是比石英音叉的热噪声要低几个数量级,当反馈电阻阻值在 10~100 k Ω 范围内,可以忽略不计。受激石英音叉的机械运动和电子响应特性是通过压电效应来实现的,作为机械振荡器件,可以将每个音叉的股叉看做质量为 m 的弹簧平面振动。其特性等效于 RLC 振荡电路,质量 m 对应于电感 L ,阻尼系数 β 对应于电阻 R ,刚性系数 k 对应于电容倒数 $1/C$ 。如图 2 所示, C_p 是平行寄生电容,包括音叉电极、导线等与音叉接触引起的杂散电容。系统测试之前,石英音叉的电学参数需要控制单元(CEU)进行测量。测量系统如图 2 所示,交流扫频信号频率为 f ,电压为 V ,覆盖了音叉的共振频率,音叉的电流为 $I(f)$,测量得到音叉共振频率

时的电流 $I(f_0)$ 和电压 V , 得到音叉等效电阻:

$$R = \frac{V}{I(f_0)}. \quad (4)$$

由于石英音叉的尺寸非常小, 主要的工作区域为石英音叉两叉股之间的间隙, 所以, 仅需要体积很小的样品气体, 即可实现微量气体样品的检测, 这是石英增强光声光谱的一个优点, 但同时痕量气体微弱信号也增大了探测的难度。所以一般在石英音叉的两端各放置一个微型谐振器, 使得声波能在其中形成驻波, 以增强微弱的光声信号。

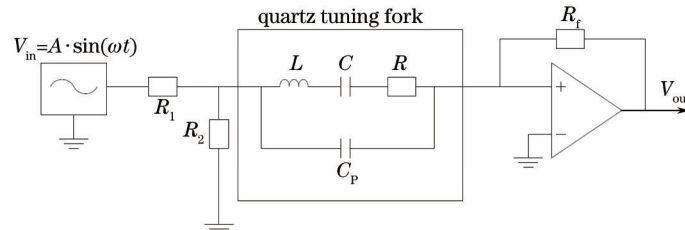


图2 石英音叉等效电路

Fig.2 Schematic of the circuit used to characterize a quartz tuning fork

2.2 微谐振器

Dong 等^[19]认为可以忽略音叉与微共振管之间缝隙, 将微共振管的两个部分(左和右管), 近似地认为是一个单管。基于这种假设, 对于声波波长为 λ_s 时, 每个管长度 l 约为声波波长 $\lambda_s/4$ 。后续的研究发现, 当共振管长度 l 约为声波波长 $\lambda_s/2$, 信号更强。这一现象表明, 共振管的缝隙足够大时, 它们可以被认为是基本独立的系统。更详细的研究表明, 共振管的最佳长度 l 是介于 $\lambda_s/4$ 和 $\lambda_s/2$ 之间。图3为不同间隔共振管对应的声谐振信号。

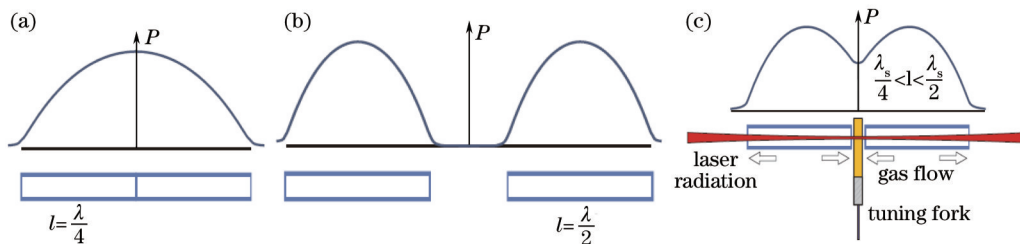


图3 两个共振管的声谐振信号。(a) 连接在一起; (b) 分立不存在声耦合; (c) 介于两者之间存在声耦合

Fig.3 Acoustic resonance in two tubes. (a) Stuck together; (b) separated by a gap so that there is no coupling; (c) intermediate case—two acoustically coupling tubes

2009年, Petra 等^[21]提出调整激光光束与石英音叉的垂直位置来最大化光声信号的技术细节与的理论模型。这个模型包括三个阶段。首先假设激光光束为圆柱形, 音叉谐振频率宽度很窄, 将计算声压波的非齐次波动方程换算成贝塞尔函数。该模型表明声压波的振幅与激光调制频率成正比。然后使用 Euler-Bernoulli 方程来为音叉的简谐振动建模。最后, 用众所周知的音叉机电关系来计算机械振动产生的压电电流。为了推导这个模型解析解, 忽略音叉对声压波的作用, 并认为音叉两个股叉是独立的谐振梁。尽管对

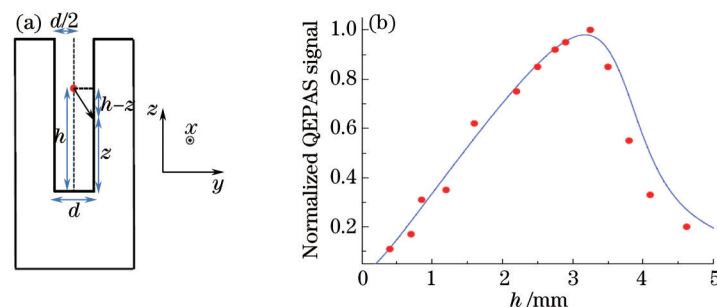


图4 归一化信号强度与共振管与音叉垂直高度的关系

Fig.4 Normalized experimental results (dots) of the QEPAS signals as a function of the vertical position of the QTF

模型进行简化和假设,但是该模型得到了与实验结果相一致的验证。得到最优化的垂直位置 h 在3.3 mm处其结果如图4所示。并且该文献对两种不同谐振频率的音叉即4.25 kHz音叉(尺寸较大)和32.8 kHz音叉(标准音叉)的性能进行比较,获得结果表明频率为32.8 kHz的音叉能够获得更强信号幅度,更适用于光声探测单元。

2010年,Dong等^[19]采用测试方法研究优化微谐振器的参数。对比共振管长度为 $l=3.9$ mm、 $l=4.4$ mm和 $l=5.1$ mm三种不同尺寸,改变它们的内径(ID)和外径(OD),分别测试分析了它们的信噪比 R_{SNR} ,如图所示5所示(1 Torr=133 Pa)。对于给定的石英音叉,它与微共振管之间的距离始终保持50 μm ,石英音叉叉股顶部与共振管管轴距离为0.7~0.9 mm。研究表明当共振管长度 $l=4.4$ mm,内径为0.6 mm时,信噪比最佳。这个长度比声音 $\lambda_s/2=5.2$ mm的半波长更短,该波长是在 $\lambda_s/2=5.2$ mm的半波长更短,该波长是在声速为340 m/s,温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 的情况下计算所得。

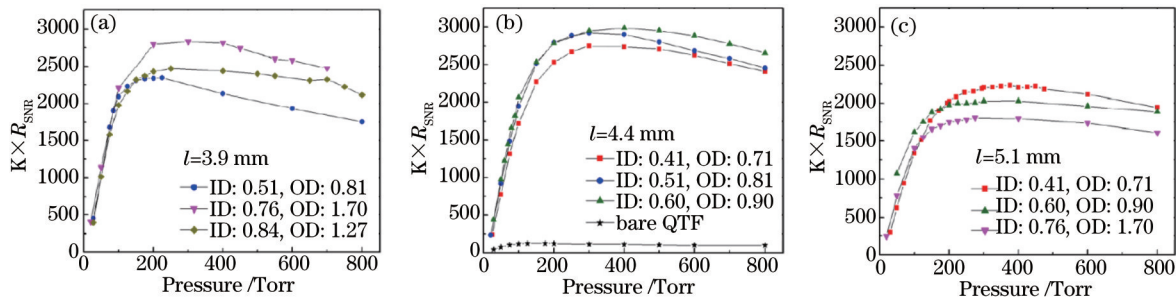


图5 在不同共振管长度和内外径声探测装置中,信噪比与压力的函数关系^[19]

Fig.5 Signal to noise ratio as a function of the pressure with different length, inner and outer diameter of spectrphone configurations^[19]

3 石英音叉探测器类型

石英音叉是一种品质因数 Q 较高的器件,但由于微共振管的品质因数较低,因此当它与微共振管耦合时,由于能量损失,导致耦合系统品质因数下降。声学谐振器在传感器中是唯一频率选择性元件,共振频率能被调谐到石英音叉任何所需的频率带,通常石英音叉的频率在4~20000 Hz之间。微谐振器和石英音叉频率必须有效匹配,才能实现传感功能。这样的频率匹配设计并不简单,因为微谐振器和石英音叉声学耦合影响彼此的谐振性能。

为了有效地提升耦合效果,目前的技术分为三种:1) 共轴(on-beam)耦合,这种配置在光声光谱气体传感器中已被广泛使用,因为其对声波的增强效果最明显,增强倍数最高;2) 离轴(off-beam)耦合^[15];3) 基于锥形光纤倏逝波耦合。共轴型和离轴型耦合的主要区别在于共振管安装的方式是否与光路平行,锥形光纤倏逝波型光声光谱测声器是将光纤拉成锥形,穿过石英音叉的中心来实现传感功能。

共轴型耦合具有声波增强倍数高、测试精度高、响应时间快的特点,是广泛使用的增强石英音叉探测技术方案。但是这种配置也存在着一些缺点:1) 不能够严格地满足声波的谐振条件;2) 开放式共振管引入了声音能量的损失;3) 石英音叉两叉股之间的间隙只有300 μm 宽,这就要求通过音叉两股叉之间的光斑尺寸要小于0.3 mm,增大了光束准直以及聚焦系统的难度,也就增大了系统的成本。离轴型耦合更有利于光学对准,易于满足声波的谐振条件尺寸选择更灵活。对于锥形光纤倏逝波型来说,具有较低的插入损耗,易于光学对准,最大的问题是光纤如何拉锥至1 μm ,如何固定光纤增强探测单元的结构。目前离轴与共轴两种的技术难点主要是共振管对声信号增强的理论分析,这涉及到共振管长度、共振管内径、共振管相对与股叉的高度以及音叉厚度等最佳参数的选择。

3.1 共轴耦合

共轴耦合是目前石英增强光声光谱气体传感器中最常用的耦合谐振方式。典型的声谐振系统由石英音叉和称为声波检测模块或光声检测器的声谐振器组成。共轴耦合谐振系统的配置方法是两薄壁共振管垂直对准石英音叉的平面,共振管位于石英音叉的两侧,共振管轴心与石英音叉两叉股的间隙以及光路在同一条直线上,如图6(a)所示^[18]。为了避免光热效应,激光束进入微谐振器内不能触碰谐振腔壁。

2015年 Dong等^[18]提出采用双谐振管的同轴耦合方式,如图6(b)所示,该装置由一个石英音叉和与其相

匹配的两个微谐振器组成,每个微谐振器由一对分别水平设置在石英音叉两端且垂直石英音叉两叉股壁面的共振管组成,每对共振管的中心轴线与石英音叉两叉股间隙中心在同一直线上,两个微谐振腔上下依次排列。共振管放置的位置响应信号幅度与响应时间不同。双微谐振腔光声探测器使用了32.768 kHz的石英音叉和两个微谐振器,分别由两对长为4 mm,内径为0.8 mm,外径为1.24 mm的不锈钢毛细管组成。不锈钢毛细管与石英音叉的间距保持20 μm 。第一个微谐振器放置在距离石英音叉顶部0.64 mm处,第二个微谐振器放置在距第一个微谐振器1.26 mm处的位置,该处响应速度快,获得的品质因子 Q 为1890,响应时间为18.4 ms,实现了 H_2O 和 CO_2 的两种气体的快速扫描测量。

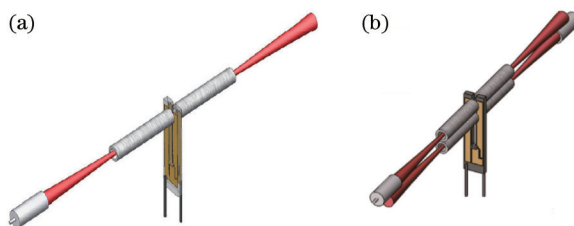


图6 同轴耦合的音叉与微共振管。(a) 单共振管; (b) 双共振管^[18]

Fig.6 Schematic of the on beam QEPAS configuration . (a) Single MR tubes; (b) double MR tubes^[18]

石英音叉输出信号,通过两个管脚与互阻抗放大器连接,将压电效应产生的电流信号变为电压信号输出。实验结果表明,音叉管脚与电路连接的电线长度较长,引入的干扰噪声较大。为了降低噪声,音叉管脚最好直接与印制电路板连接。如图7所示,本单位研制小型化的石英音叉增强光声探测装置,在气室上盖预留出互阻抗放大电路板的安装位置,实现探测装置与探测电路的低噪声连接,信号的信噪比显著提高,PCB: 预制电路板。

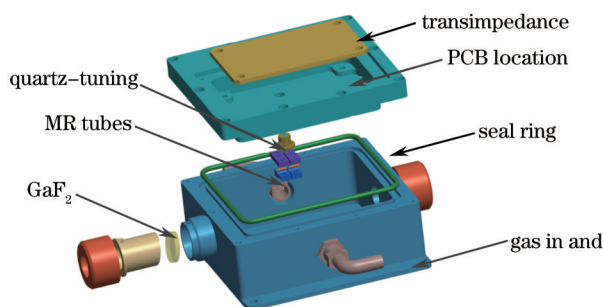


图7 小型化的共轴耦合型石英音叉光声探测装置

Fig.7 Miniaturization of on beam QEPAS spectrophone

3.2 离轴耦合

安徽光机所Liu等^[15]首先提出离轴耦合方式。离轴耦合的谐振方式同样由一个微谐振管和一个石英音叉组成。石英音叉放置在共振管的外部中心位置,并在共振管的中心开一小孔,小孔的中心与石英音叉两叉股间的间隙中心共线。在离轴石英增强光声光谱中,微谐振器的管壁和石英音叉通过谐振器中间的小孔来传感。离轴耦合谐振配置结构示意图如图8所示,石英音叉两叉股靠近微谐振器,但不与其接触。

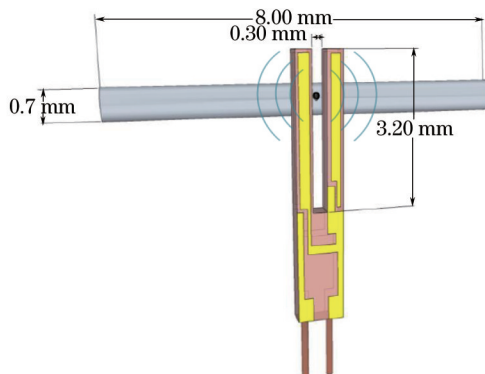


图8 离轴耦合谐振配置结构示意图

Fig.8 Schematic of an off beam QEPAS spectrophone configuration

离轴耦合谐振配置具有一定的技术优势,激光光束不从音叉股叉之间的间隙 $\sim 250\ \mu\text{m}$ 通过,有利于降低光学对准的要求,光源选择更灵活。在离轴石英增强光声光谱中,气体的声波共振是由光源输出的调制光强度在谐振器中激发。光声信号振幅 A 在微谐振器中可表示为^[16]: $A = C(f)\alpha P$,其中 $C(f)$ 是一个几何参数用来描述微谐振器在给定频率 f 下的特性, f 一般与石英音叉谐振频率 f_0 或其高次谐波相同。在微谐振管中声音的振动激发声波在中心狭缝处辐射,进而被放置在微谐振器外部的石英音叉探测。离轴石英增强光声光谱信号在石英音叉谐振频率 f_0 处产生,且光声信号强度与浓度成比例。为了最大限度的提高光声信号,微谐振器和石英音叉间的距离必须谨慎选择,距离太远会降低微谐振器和石英音叉之间的声学耦合,由于粘滞阻力,距离太近会减弱石英音叉的振动。研究表明,石英音叉和微谐振器越接近,越有利于声学耦合,进而产生更高的石英增强光声光谱信号和信噪比。实验表明,离轴耦合石英增强光声光谱信号与共振管内径和管长度有关,内径与管长度的比例随着内径呈线性增加。一旦内径选定,即可确定最佳比例。此外,共振管和石英音叉之间狭缝的尺寸也需要优化。狭缝尺寸小,限制声能量的耦合,而狭缝尺寸大,分散输出的声音能量。为了计算最佳共振管长度,离轴耦合的石英音叉增强的光声光谱信号作为谐振频率的函数呈现洛伦兹线形关系。线性函数的共振频率在 $f=32.11\ \text{kHz}$ 时,计算半峰全宽为 $5.78\ \text{kHz}$,对应 $Q=5.6$ 。根据这一理论,对应于 $f_0=32.750\ \text{kHz}$,共振管长 $L=7.56\ \text{mm}$ 。Liu等^[15]还发现共振管长度为 $0.4\ \text{mm}$,外径为 $0.7\ \text{mm}$,以及内径为 $0.45\ \text{mm}$ 和长度为 $8\ \text{mm}$ 时,最佳狭缝宽度为 $0.15\ \text{mm}$ 的条件下,光声信号是使用裸音叉探测信号的15.7倍。

离轴耦合的增强石英音叉探测装置的最大优势是不必要求光束质量,降低光学准直系统对光束半径的要求,因此可以使用一些低成本的UV-LED光源,实现对氧气的测量,探测极限为 1.27×10^{-6} ,归一化噪声吸收系数为 $3.02\times 10^{-8}\ \text{cm}^{-1}\text{W}/\text{Hz}^{1/2}$ 。

3.3 石英增强倏逝波光声探测

在光声光谱系统中,除了共轴型和离轴型光声光谱系统,还有一种是锥形光纤倏逝波光声探测。锥形光纤倏逝波型光声光谱系统是将光纤拉成锥形,穿过石英音叉的中心来实现传感功能。拉锥光纤通过火焰加热从标准单模光纤拉锥到微米尺度,损耗为 $0.2\ \text{dB}$ 。在制作的过程中,控制火焰移动速度以及光纤拉伸率^[22]。锥形光纤穿过石英音叉的两叉股之间的缝隙,这样激光光束沿光纤传播,光斑尺寸非常小,因此不需要精确的光学对准。激光器输出的调制光波传输到锥形光纤,由于高阶包层模式产生倏逝场,并被附近的目标气体吸收,气体吸收光能跃迁产生的声压波能量被石英音叉检测。石英增强倏逝波光声光谱结构示意图如图9所示。

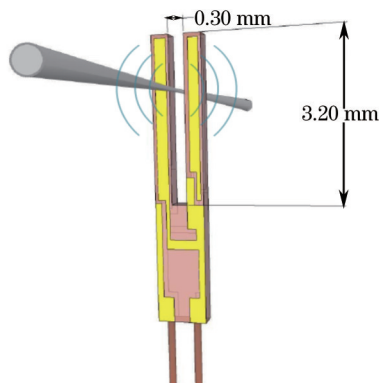


图9 石英增强倏逝波光声光谱结构示意图

Fig.9 Schematic of the quartz enhanced evanescent wave PAS configuration

Jin等^[23]的研究表明,光纤直径拉锥至为 $1.1\ \mu\text{m}$ 最佳。基于有限元法的计算表明,当光纤直径减小到小于 $1\ \mu\text{m}$ 时,空气中渐逝场比例迅速增加。当光纤直径为 $0.6\ \mu\text{m}$ 时,大于80%的光功率将在渐逝场中,这将促使气体传感和激光光源的有效交感。系统采用分布式反馈激光器,输出波长为 $1532.8\ \text{nm}$,光功率为 $9.8\ \text{mW}$,在大气压力下, C_2H_2 的最低检测浓度极限为 1.78×10^{-4} ,相应的归一化噪声等效吸收系数为 $1.96\times 10^{-1}\ \text{cm}^{-1}\text{W}/\text{Hz}^{1/2}$ 。该检测灵敏度还可以通过减少光纤锥的直径和通过使用定制的石英音叉来做进一步优化改进。该方法提供了一种基于开放式谐振器QEPAS的替代方案,具有较低的插入损耗,更容易光学对准,和重复传感潜能。

4 定制音叉用于太赫兹光声测量

太赫兹波(THz)的频率位于红外与微波之间。采用太赫兹波对大气测量的精度比微波区域高3~6数量级,太赫兹测量可对大气平流层和对流层中水蒸气、氮、氧以及氯组分提供高灵敏度测量,为天文学测量、臭氧层耗尽过程、温室气体和环境污染等提供分辨手段。近年来,太赫兹量子级联激光器(THz-QCL)激光器已能够提供紧凑和稳定的高功率光源输出,基于场效应管的半导体纳米线技术能够提供室温下低噪声工作的THz探测器。

对于高性能太赫兹气体光谱测量,石英增强光声光谱技术也是卓越的选择之一,该技术可以不需要相应波长的光电探测器。其次,石英增强光声光谱信号强度取决于吸收气体的能量弛豫率,在太赫兹范围内的气体吸收过程中,转动弛豫速率比中红外光吸收的振动-转动(V-T)弛豫高三个数量级。因此,快速的弛豫转换水平可以降低需求的压强,中红外10~780 Torr的压强水平可以降至10 Torr,充分利用石英音叉高Q值得特点,提高QEPAS传感器系统的选择性。

QEPAS技术拓展到太赫兹光谱区域的应用长期受到以下技术的制约,太赫兹激光束聚焦光束质量较差,很难聚焦在200~250 μm 的石英音叉两股叉之间。激光光束如果接触叉股,会产生不良的非零背景噪声。因此,在太赫兹范围内使用QEPAS技术,必须使用定制的较大叉股间隙的石英音叉。意大利Patimisco等^[24]利用定制的4 kHz的太赫兹石英音叉检测氮气中1.55%甲醇的浓度。该太赫兹石英音叉采用标准光刻技术Z-切向刻蚀石英晶片实现,其尺寸为3.3 cm \times 0.4 cm,厚度为0.8 mm,每个叉股长为17.7 mm,宽为1.3 mm,两叉股间隙为800 μm 。太赫兹石英音叉结构示意图如图11所示。并通过实验测试光声信号强度来优化激光光束与石英音叉的垂直位置,并与理论数据结果进行比较。图12中点表示测试数据,实线为理论数据拟合曲线。

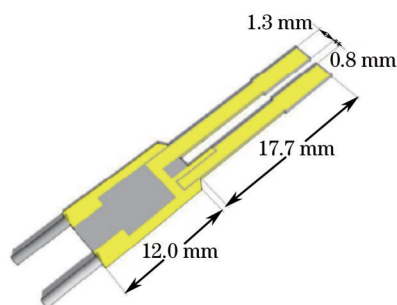


图11 太赫兹石英音叉示意图

Fig.11 Schematic of THz quartz crystal tuning fork

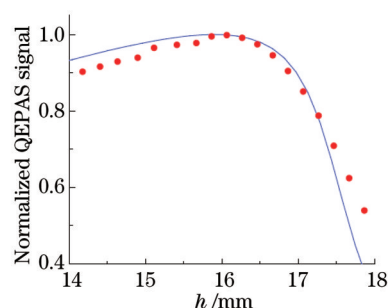


图12 归一化QEPAS信号与THz石英音叉位置的关系

Fig.12 Normalized experimental results of the QEPAS signals as a function of the vertical position of quartz tuning fork

Patimisco等^[25]还利用在3.93 THz即输出波长为76.3 μm 的太赫兹量子级联激光器,输出功率为180 μW ,测量氮气中的甲醇。选择甲醇吸收线位于3.9289 THz,线强 $S=4.28\times 10^{-21}$ cm/mol,定制音叉最佳谐振频率为4.245 kHz,压力为10 Torr,调制幅度为600 mV下,在4 s的平均时间内,探测灵敏度为 7×10^{-6} ,对应噪声等效系数为 2.7×10^{-10} cm⁻¹W/Hz。太赫兹石英增强光声光谱检测限还可通过以下方式进一步提高:1)采用更高输出功率的太赫兹量子级联激光器;2)优化定制音叉的几何参数;3)选择吸收强度大于 10^{-9} cm/mol的分子谱线。

5 结 论

通过对共轴型石英增强光声光谱探测器、离轴型石英增强光声光谱探测器和锥形光纤倏逝波型光声光谱探测器三种配置工作原理的对比分析,总结并阐述不同配置结构的优缺点以及研究进展。同轴型耦合配置获得的光声信号灵敏度是裸音叉的30倍,并隔离了共振传感器外部的其他噪声。后两种方法以共轴配置为基础,降低了对光束质量的严苛要求,但检测灵敏度不高。最近研究表明长波长量子级联激光器可在太赫兹范围内使用QEPAS技术,利用具有较大叉股间隙的定制石英音叉,实现太赫兹辐射光束聚焦最优化,从而提高检测灵敏度,最优结果可与中红外比较。太赫兹QEPAS技术,采用定制的石英音叉,作为非标准的石英音叉,其叉股之间的缝隙是标准型的四倍。这样,对于光束质量不佳的太赫兹中红外激光器可以降

低光学汇聚系统的难度。本单位利用自身光纤传感器研制的基础^[26-27]通过采用共轴型石英增强光声光谱探测器,设计并加工了小型化的吸收气室,实现了二氧化碳和氨气的同时测量。

本文集中研究石英增强光声光谱痕量气体传感器的最新进展以及核心光声探测单元的参数最优化。随着逐渐深入的理论研究作为支撑,更多种新型的光声探测装置会逐渐研制出来。总之,结构紧凑、灵敏度高、选择性强的 QEPAS 传感器作为一种成熟有效的检测方法,应用的领域愈加广泛。

参考文献

- 1 Wang Shutao, Che Rensheng, Wang Yutian, *et al.*. Study on optical fiber gas sensor based on photoacoustic effect[J]. Chinese J Lasers, 2004, 31(8): 979-982.
王书涛, 车仁生, 王玉田, 等. 基于光声光谱法的光纤气体传感器研究[J]. 中国激光, 2004, 31(8): 979-982.
- 2 A A Kosterev, Y A Bakhrkin, F K Tittel. Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region[J]. Appl Phys B, 2005, 80(1): 133-138.
- 3 A A Kosterev, G Wysocki, Y Bakhrkin, *et al.*. Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis[J]. Applied Physics B, 2008, 90(2): 165-176.
- 4 S M Cristescu, S T Persijn, S T Hekkert, *et al.*. Laser-based systems for trace gas detection in life sciences[J]. Appl Phys B, 2008, 92(3): 343-349.
- 5 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. Tunable diode laser spectroscopy monitors the ambient methane with high sensitivity[J]. Chinese J Lasers, 2005, 32(9): 1217-1220.
阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法监测环境空气中甲烷浓度变化[J]. 中国激光, 2005, 32(9): 1217-1220.
- 6 Jiang Meng, Feng Qiaoling, Wei Yufeng, *et al.*. Recent advance in miniaturization of photo-acoustic spectroscopy gas sensor[J]. 2015, 52(2): 020006.
姜 萌, 冯巧玲, 魏宇峰, 等. 小型化光声光谱气体传感器研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(2): 020006.
- 7 Liu Shanzheng, Zhang Wang, Yu Qingxu. Photoacoustic spectrometer based on the combination of tunable erbium doped fiber laser and erbium doped fiber amplifier[J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(4): 964-967.
刘善峥, 张 望, 于清旭. 基于可调谐掺铒光纤激光器和掺铒光纤放大器的光声光谱气体分析仪 [J]. 中国激光, 2009, 36(4): 964-967.
- 8 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.
- 9 P Patimisco, G Scamarcio, FK Tittel, *et al.*. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: a review[J]. Sensors, 2014, 14: 6165-6206.
- 10 M D Wojcik, M C Phillips, B D Cannon, *et al.*. Gas-phase photoacoustic sensor at 8.41 μm using quartz tuning forks and amplitude-modulated quantum cascade lasers[J]. Applied Physics B, 2006, 85(2-3): 307-313.
- 11 S M Cristescu, S T Persijn, S T Hekkert, *et al.*. Laser-based systems for trace gas detection in life sciences[J]. Applied Physics B, 2008, 92(3): 343-349.
- 12 S Schilt, J P Besson, L Thevenaz, *et al.*. Near-infrared laser photoacoustic detection of methane: the impact of molecular relaxation[J]. Applied Physics B, 2006, 82(2): 319-329.
- 13 S Schilt, A A Kosterev, F K Tittel. Performance evaluation of a near infrared QEPAS based ethylene sensor[J]. Applied Physics B, 2009, 95(4): 813-824.
- 14 Sun Shanwen, Yi Hongming, Wang Guishi, *et al.*. Impact of water on quartz enhanced photoacoustic absorption spectroscopy methane sensor performance[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(7): 0715001.
孙善文, 易红明, 王贵师, 等. 水气含量对基于 QEPAS 甲烷气体探测性能的影响[J]. 中国激光, 2012, 39(7): 0715001.
- 15 K Liu, X Guo, H Yi, *et al.*. Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Opt Lett, 2009, 34(10): 1594-1596.
- 16 K Liu, H Yi, A A Kosterev, *et al.*. Trace gas detection based on off-beam quartz enhanced photoacoustic spectroscopy: optimization and performance evaluation[J]. Rev Sci Instrum. 2010, 81(10): 1-6.
- 17 Dong Lei, Ma Weiguang, Jia Suotang, *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, 贾锁堂, 等. 基于脉冲石英增强光声光谱的中红外超高灵敏 CO 探测[J]. 光学学报, 2014, 34(1): 0130002.

- 18 Hongpeng Wu, Lei Dong, Wei Ren, *et al.*. Position effects of acoustic micro-resonator in quartz enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206: 364-370.
- 19 Dong Lei, A A Kosterev, D Thomazy, *et al.*. QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance[J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(3): 627-635.
- 20 Lin Cheng, Zhu Yong, Wei Wei, *et al.*. Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy trace gas detection system based on the Fabry-Perot demodulation[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(5): 1163-1166.
林 成, 朱 永, 韦 玮, 等. 珉珀解调的石英增强光声光谱气体探测系统[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(5): 1163-1166.
- 21 N Petra, J Zweek, A A Kosterev, *et al.*. Theoretical analysis of a quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor [J]. *Appl Phys B*, 2009, 94(4): 673-680.
- 22 H Xuan, W Jin, S Liu, *et al.*. Long-period gratings in wavelength-scale microfibers[J]. *Opt Lett* 2010, 35(1): 85-87.
- 23 Y Cao, W Jin, L H Ho, *et al.*. Evanescent-wave photoacoustic spectroscopy with optical micro/nano fibers[J]. *Opt Lett* 2012, 37(2): 214-216.
- 24 S Borri, P Patimisco, A Sampaolo, *et al.*. Terahertz quartz enhanced photo-acoustic sensor[J]. *Appl Phys Lett* 2013, 103 (2): 1-4.
- 25 P Patimisco, S Borri, A Sampaolo, *et al.*. A quartz enhanced photo-acoustic gas sensor based on a custom tuning fork and a terahertz quantum cascade laser[J]. *Analyst*, 2014, 139: 2079-2087.
- 26 Li Jin, 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.
- 27 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设计[J]. *导航与控制*, 2014, 13(2): 23-27.

栏目编辑: 刘丰瑞