

基于 TDLAS 的纳米光纤甲烷传感器

王硕^{1,2}, 蒋源^{1,2}, 崔帅威^{1,2}, 苏殿强^{1,2}, 姬中华^{1,2}, 彭文鑫³, 赵延霆^{1,2*}

¹山西大学激光光谱研究所量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西 太原 030006;

²山西大学极端光学协同创新中心, 山西 太原 030006;

³国家电网重庆市电力公司电力科学研究院, 重庆 404100

摘要 展示一种基于可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)的微型化纳米光纤甲烷传感器。在比尔-朗伯定律的基础上,选择 1.6 μm 附近的甲烷吸收线,对分布式反馈半导体激光器(DFB-DL)进行波长调制,使用锁相放大器解调出二次谐波信号,建立一套完整的基于纳米光纤的 TDLAS 系统。使用该系统测量室温下不同入射功率和不同压强对二次谐波信号的影响,同时获得了该系统的压力展宽系数和压力频移系数,发现直径较小的纳米光纤可以对甲烷产生更强的吸收。所设计的纳米光纤传感器是一个在低功率条件下进行微量气体测量的有力工具,在气体种类分析和定量分析方面有着巨大的应用潜力。

关键词 激光光谱技术; 可调谐半导体激光吸收光谱技术; 分布式反馈半导体激光器; 纳米光纤

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP220549

Nanofiber Methane Sensor Based on TDLAS Technology

Wang Shuo^{1,2}, Jiang Yuan^{1,2}, Cui Shuaiwei^{1,2}, Su Dianqiang^{1,2}, Ji Zhonghua^{1,2},
Peng Wenxin³, Zhao Yanting^{1,2*}

¹State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China;

²Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China;

³Chongqing Electric Power Research Institute, State Grid, Chongqing 404100, China

Abstract In this paper, we demonstrate a miniaturized nanofiber methane sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS). Based on the Beer-Lambert law, we chose a methane absorption line near 1.6 μm , performed a wavelength modulation on a distributed feedback diode laser (DFB-DL), used a lock-in amplifier to demodulate the second harmonic signal, and established a complete TDLAS system based on nanofiber. The system is used to examine the influence of different incident powers and pressures on the second harmonic signal at room temperature. We obtain the system's pressure broadening and frequency shift coefficients through experiments. It is found that nanofibers with a smaller diameter can produce stronger absorption for methane. Moreover, the designed nanofiber sensor is a powerful tool for tracing gas measurements under low power conditions and has considerable application potential in gas species and quantitative analyses.

Key words laser spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; distributed feedback diode laser; nanofiber

1 引言

随着现代工业的发展,痕量气体光学探测技术的需求也大大增加,从最简单的开放路径痕量气体吸收光谱^[1-2]到复杂的片上集成波导光学传感器^[3-4],从气体直接吸收光谱技术^[5]到波长调制光谱(WMS)技术^[6-8],

激光器的发展使得光学探测技术有了长足的进步。最常用的是可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS),包括直接吸收光谱技术和波长调制光谱技术。TDLAS是一种灵敏度高、选择性强的方法,它的优势在于:高选择性,每一种分子都对应一种特定的波长,这样在测量单一气体时能避免其他分子的干扰;可以

收稿日期: 2022-01-17; 修回日期: 2022-01-20; 录用日期: 2022-01-24; 网络首发日期: 2022-02-07

基金项目: 国家电网有限公司总部管理科技项目(5700-202127198A-0-0-00)

通信作者: *zhaoyt@sxu.edu.cn

通过改变激光的波长实现对不同气体的探测;根据半导体激光器的窄线宽以及波长随注入电流变化而改变的特性,可以实现极高的探测灵敏度。TDLAS 装置结构简单,可进行非接触式探测,适合进行现场的实时探测,被广泛应用于气体传感领域。

要进一步提升 TDLAS 探测的灵敏度,可以使用增加光程的方法,如多光程池,它利用激光在腔镜之间的多次反射,实现米或几十米的吸收光程,这种方法对器件提出了很高的要求,难以实现设备的小型化。纳米光纤为气体传感提供了一种简单的可替代方案。纳米光纤是近几年发展起来的前沿方向之一,是一种直径为几百纳米的单模光纤^[9],使用传统的单模光纤拉锥而成,激光在光纤外以消逝场的形式传播^[10-11]。气体分子进入纳米光纤的消逝场中,受到激发从而产生吸收光谱^[12-13],然后吸收光谱信号又被耦合入光纤中,在光纤的另一端被探测器探测。此外,纳米光纤具有对光场的强约束能力,在本课题组的实验中,激光束通常被约束在直径 1 μm 的范围内,可以实现激光的低功率入射。因此,纳米光纤可应用于低功率的激光气体传感器中。

为探究 TDLAS 在低功率的弱光条件下探测的能力,本文使用纳米光纤对甲烷进行气体传感测试,实验中测量了入射功率低于 9 nW 的光谱信号;还测量了压强对二次谐波信号幅值和宽度的影响。实验结果显示,纳米光纤在气体传感方面具有优异的性能。

2 基本原理

根据比尔-朗伯定律,当一束光强为 $I_0(\nu)$ 的激光穿过待测气体时,共振于分子跃迁波长的光会被待测分子吸收,从而可以在探测器上观察到透射光强的衰减,这就是该分子的吸收光谱。透射光强 $I_T(\nu)$ 为

$$I_T(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)CL], \quad (1)$$

式中: C 为气体的浓度; L 为光在气体中的光程; $\alpha(\nu)$ 为气体的吸收系数。不同气体的吸收谱线强度不同,吸收系数也不同,同时也与压强、温度等有关。因此,通过测量从待测气体中透射出来的激光的光强变化,就可以得知被测气体的相关信息。

实验中所使用的纳米光纤由普通商用单模光纤加工而成。光纤的两端被固定到两个滑动平台上,滑动平台由计算机控制;在火焰加热光纤后,缓慢进行牵引拉锥^[14-15],拉锥的过程中,会在光纤中通入波长为 1653 nm 的激光,使用探测器来实时观察光纤中激光透过率的变化情况;最终获得的纳米光纤的透过率为 97% 左右,直径为 500 nm,控制精度为 ± 10 nm,长度为 5 mm,如图 1(a) 所示。将拉制好的纳米光纤密封在一个玻璃气池中,气池的另一侧装有进出气阀门和气压计。甲烷分子在消逝场中吸收共振于其分子跃迁波长的光,未被吸收的光则被耦合进光纤后输出,由探测器探测。

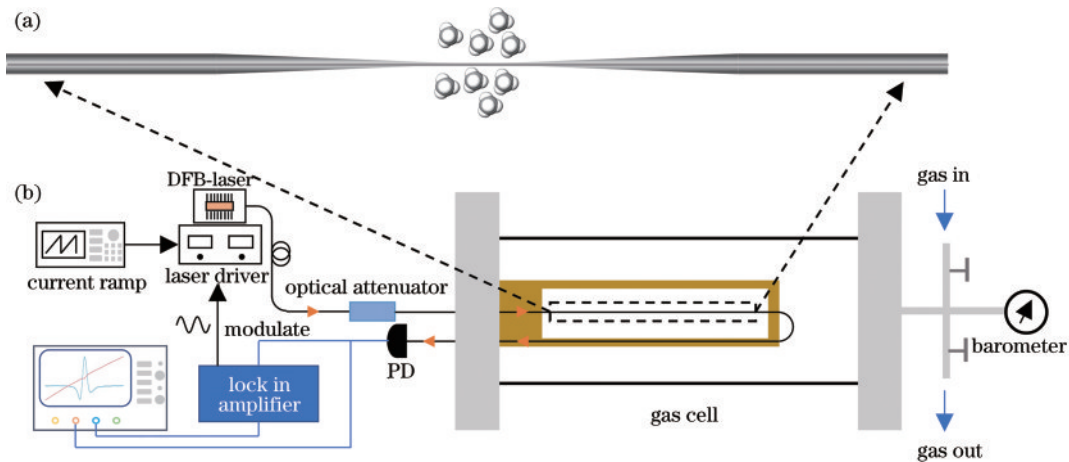


图 1 装置示意图。(a)拉制的纳米光纤;(b)纳米光纤甲烷传感器实验装置

Fig. 1 Schematic of the device. (a) Schematic of tapered nanofiber; (b) schematic of experimental device of nanofiber methane sensor

图 1(b)为纳米光纤传感器的实验装置示意图,实验中使用蝶形分布式反馈(DFB)激光器作为光源,使用光纤输出,输出功率为 5.5 mW,中心波长为 1653.72 nm。激光输出端连接一个衰减器来调节入射光强。激光的输出频率由函数发生器输出的三角波信号控制,使激光器波长为 1653.584~1653.862 nm,在这个范围内扫描甲烷的吸收线,扫描频率为 10 Hz。探测器信号一端连接示波器,显示直接吸收光谱。

3 实验结果与分析

探测器记录到的吸收光谱如图 2(a)所示,实验中使用体积分数为 30% 的甲烷标准气,将采集到的信号平均 20 次来消除光谱中的噪声。在气体吸收的中心波长处可以观察到一个清晰的甲烷吸收峰,对吸收峰两侧的曲线进行线性拟合后,会得到背景光信号,用虚线表示,再用吸收信号除以拟合得到的背景信号,得到无背景光信号的吸收图像即甲烷的透过率曲线,如

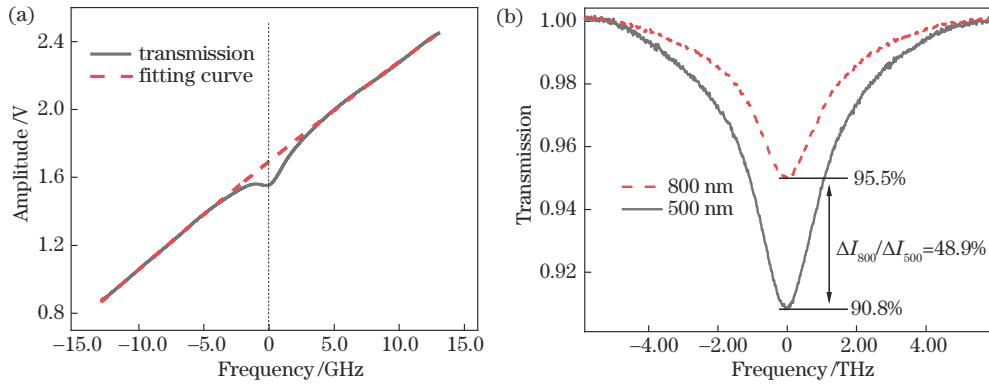


图 2 直接吸收信号。(a)使用直径为 500 nm 的纳米光纤获得的甲烷吸收光谱;(b)减去背景光强后的吸收信号
Fig. 2 Directly absorption signal. (a) Methane absorption spectrum obtained using a nanofiber with a diameter of 500 nm;
(b) absorption signal after subtracting the background light intensity

图 2(b)所示。使用 800 nm 和 500 nm 直径的光纤分别进行了甲烷的吸收实验,虚线和实线分别代表对 800 nm 和 500 nm 直径纳米光纤获得的实验结果。可以看到:在气体吸收的中心波长内,当直径为 800 nm 时,甲烷分子对激光的吸收为 $\Delta I_{800} = 4.5\%$;而纳米光纤直径降低到 500 nm 时,甲烷分子对激光的吸收增加到 $\Delta I_{500} = 9.2\%$,即随着光纤直径的减小,甲烷对激光的吸收率增大。这是因为不同直径的光纤对光场的约束能力不同,对于 800 nm 的光纤,其光场主要被限制在光纤的纤芯内部,随着纳米光纤直径的减小,光纤对纤芯内部光场的约束力减弱,更多的能量以消逝场的形式在临近表面的光纤外部空间传输,使得纳米光纤外部受到激发的分子数量增加,这就导致使用直径较小的光纤所观察到的信号更为明显。通过对纳米光纤外部光场能量比例的计算,对于波长为 1653 nm 的激光,直径 800 nm 的光纤有 43.5% 的光在光纤外部,直径为 500 nm 的光纤有 92.5% 的光在光纤外部,两光纤在外部的光场能量之比为 $\Delta I_{800}/\Delta I_{500} = 47\%$ 。而实验得到的比值为 $\Delta I_{800}/\Delta I_{500} = 48.9\%$,略高于理论计算值,这种差异可能是拉制光纤时直径或长度上的细微变化引起的。

使用锁相放大器对直接吸收光谱进行波长调制,可以降低直接吸收信号中的噪声,提高探测的灵敏度。SR830 锁相放大器产生一个频率的 6 kHz 的正弦调制信号,三角波信号和正弦调制信号被一同加载到激光器的电流驱动器上,并将探测器探测到的信号输入锁相放大器的解调输入端,进行二次谐波解调后再接入示波器。在 DFB 激光器的输出端使用光衰减器对激光器的出射功率进行调节,可以得到不同功率下甲烷直接吸收的二次谐波信号,如图 3(a)所示,实验中使用 500 nm 直径纳米光纤。图 3(a)中二次谐波为非对称,产生了一些形变,是因为激光器在受到波长调制的同时,还受到了幅度调制的影响^[16]。二次谐波信号幅值定义为波形最高点和下面两个最低点的平均值之差。图 3(b)展示了二次谐波信号幅值与入射光功率的关系,二次谐波信号幅值正比于入射光功率,实验数据与理论符合较好。因为纳米光纤对光场的强约束能力,绝大部分能量都汇聚在消逝场中,在低的入射光功率下,仍然可以观察到二次谐波信号,所设计的实验装置最终测量的最低入射功率为 9 nW,证明纳米光纤在低入射光功率的条件下具有巨大潜力。

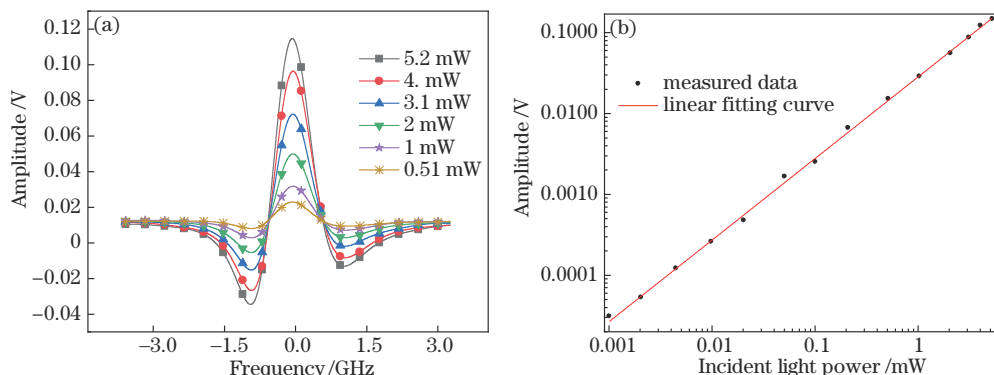


图 3 二次谐波波形信号。(a)使用 500 nm 直径光纤时,不同入射光功率下的二次谐波信号;(b)入射光功率与二次谐波信号幅值的关系

Fig. 3 The second harmonic signals. (a) Second harmonic signal under different incident optical power when using 500-nm diameter fiber; (b) relationship between incident optical power and second harmonic signal amplitude

气体压强也是影响信号探测的一个因素,增大压强可以增加原子密度,因此为了实现更高的灵敏度,人们往往采取增大压强的方法。由比尔-朗伯定律可知,要确定气体的吸收强度,首先要确定气体的吸收系数 $\alpha(\nu)$,它与气体的分子数密度 N 、不同温度下气体分子的谱线吸收强度 $S(T)$ 、线型函数 $g(\nu, \nu_0)$ 有关,表达式为

$$\alpha(\nu) = S(T)Ng(\nu, \nu_0), \quad (2)$$

其中气体分子数密度为

$$N = n \frac{N_A}{V} = \frac{PN_A}{RT}, \quad (3)$$

式中: n 为气体的物质的量; P 为气体的压强; N_A 是阿伏伽德罗常数; V 为气体的体积; R 为摩尔气体常数; T 为环境温度。线型函数 $g(\nu, \nu_0)$ 反映了吸收系数随频率变化的情况,在气体的吸收中,存在着自发辐射和碰撞导致的谱线均匀加宽,其线型函数为洛伦兹线型函数;粒子速度分布导致的多普勒加宽是一种非均匀加

宽,其线型函数为高斯线型函数。在低压情况下多普勒加宽占优势,可以用高斯线型函数来拟合;而高压情况下,碰撞引起的碰撞加宽占优势,适合用洛伦兹线型函数来拟合;当压强处于两者之间时,两种加宽机制都存在,此时可以用高斯线型函数和洛伦兹线型函数的卷积形式来表示。因此,要考虑压强的影响,就要同时考虑压强对吸收强度的影响和压强对线宽的影响。

本次实验中测试了气体压强对二次谐波信号的影响,激光器的输出功率为 5.5 mW,气体压强从 11.6 kPa 逐渐上升至 70.5 kPa,实验记录了不同压强下的二次谐波信号,得到的图像如图 4(a)所示。图 4(b)展示了二次谐波幅值随压强变化而变化的数据及其拟合曲线,结果表明,随着气池内压强的增大,二次谐波的幅值同样呈现增大的趋势,但是随着压强的继续增大,二次谐波幅值增速逐渐放缓,这与马维光等^[17]的理论计算相吻合。

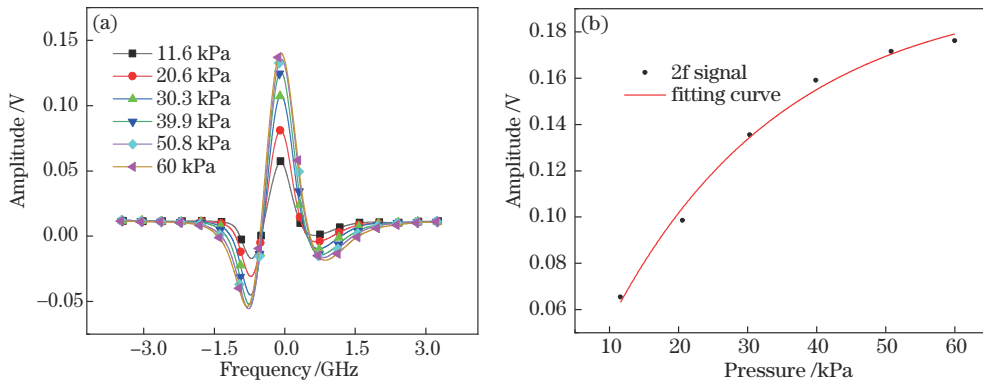


图 4 二次谐波波形信号。(a)使用 500 nm 直径光纤时,不同压强下的二次谐波信号;(b)压强与二次谐波信号幅值的关系
Fig. 4 The second harmonic signals. (a) Second harmonic signals under different pressures when using 500-nm diameter fiber; (b) relationship between pressure and second harmonic signal's amplitude

在压强改变的过程中,气体压强的增大会导致粒子密度增加,也就增加了粒子之间的碰撞概率,这种碰撞发生时,粒子激发态的寿命变短,从而引起谱线加宽。图 5(a)展示了二次谐波的半峰全宽受压强的影响,实线为线性拟合的结果。结果表明,对于直径为 500 nm 的纳米光纤传感器,二次谐波信号的压力展宽

系数为 $3.461 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{kPa}$ 。基于纳米光纤的吸收信号展宽与气体压强为线性关系,可以将纳米光纤应用于气体的压强传感^[18]。此外,在压强改变的过程中,由于分子间的弹性碰撞,甲烷吸收的中心频率会产生频移,被称为压力频移^[19],对于中心频率为 ν_0 的粒子,其频移为

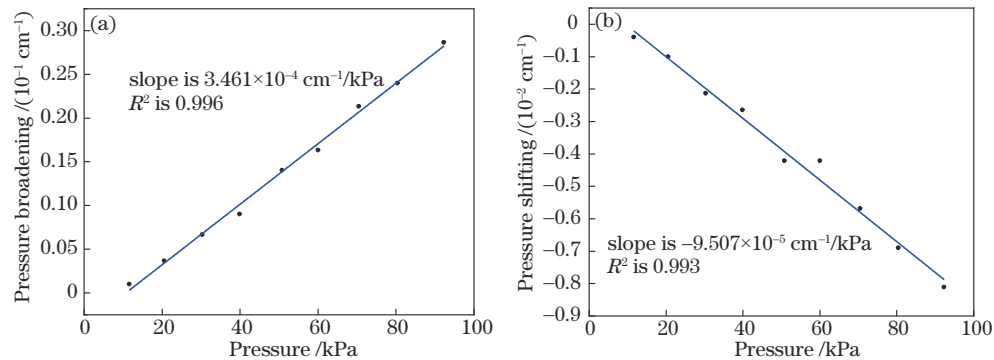


图 5 压强对二次谐波信号的影响。(a)甲烷的压力展宽及其线性拟合;(b)甲烷的压力频移及其线性拟合
Fig. 5 Influence of pressure on the second harmonic signal. (a) Pressure broadening of methane and its linear fitting; (b) pressure frequency shifting of methane and its linear fitting

$$\Delta\nu = \delta_s P_s + \delta_i P_i, \quad (3)$$

式中: δ_s 是被测气体的压力频移系数; δ_i 是杂散气体的压力频移系数; P_s 和 P_i 分别是被测气体和杂散气体的分压。由此可知, 频移与气体的压强成线性关系, 这与图 5(b) 中的测量结果相一致, 其斜率为 $-9.507 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{kPa}$, 根据 Dufour 等^[19]提供的 N_2 作为杂散气体的 $\delta_i = -9.96 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{kPa}$, 可计算出甲烷的压力频移系数为 $\delta_s = -8.45 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{kPa}$ 。

4 结 论

TDLAS 是一种测量痕量气体浓度的可靠手段, 因结构简单、低环境要求而被广泛使用。展示了一种新型的传感方式, 利用纳米光纤在弱光输入的情况下产生极高功率密度的优点, 搭建了一种新型的纳米光纤气体传感器, 并观察到甲烷在 1653 nm 处的吸收峰。实验对比了 800 nm 和 500 nm 直径下纳米光纤对甲烷的吸收光谱, 同时观察到压强变化引起的压力展宽和压力频移现象。

使用纳米光纤的气体传感装置简单, 占用空间小, 只需对纳米光纤进行封装, 就可以进行微量样本气体的检测。该装置中, 从 DFB 激光器发出的光直接耦合进光纤, 大大降低了光路中能量的损耗。纳米光纤还可以应用于对温度的探测、对折射率的探测^[18], 或者利用在纳米光纤表面进行涂覆掺杂的方法, 实现对湿度的探测^[20]。另外, 利用消逝场的特性, 可以通过刻蚀的方法制作出与纳米光纤类似的石英波导, 实现高集成度传感器的制造^[3]。随着现代工业对痕量气体光学探测技术的需求日益增加, 纳米光纤将会在气体传感领域有更多的应用。

参 考 文 献

- [1] Hodgkinson J, Tatam R P. Optical gas sensing: a review [J]. *Measurement Science and Technology*, 2013, 24(1): 012004.
- [2] 郑龙江, 李鹏, 秦瑞峰, 等. 气体浓度检测光学技术的研究现状和发展趋势 [J]. *激光与光电子学进展*, 2008, 45(8): 24-32.
Zheng L J, Li P, Qin R F, et al. Research situation and developing tendency for optical measurement technology of gas density [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, 45(8): 24-32.
- [3] Tombez L, Zhang E J, Orcutt J S, et al. Methane absorption spectroscopy on a silicon photonic chip [J]. *Optica*, 2017, 4(11): 1322-1325.
- [4] Dullo F T, Lindecrantz S, Jágerská J, et al. Sensitive on-chip methane detection with a cryptophane-a cladded Mach-Zehnder interferometer [J]. *Optics Express*, 2015, 23(24): 31564-31573.
- [5] Xin F X, Guo J J, Sun J Y, et al. Research on atmospheric CO_2 remote sensing with open-path tunable diode laser absorption spectroscopy and comparison methods [J]. *Optical Engineering*, 2017, 56(6): 066113.
- [6] Avetisov V, Bjoroye O, Wang J Y, et al. Hydrogen sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Sensors*, 2019, 19(23): 5313.
- [7] Jiang J, Zhao M X, Ma G M, et al. TDLAS-based detection of dissolved methane in power transformer oil and field application [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(6): 2318-2325.
- [8] 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.
- [9] 靳伟, 鲍海泓, 齐云, 等. 微纳结构光纤光谱学 [J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0130002.
Jin W, Bao H H, Qi Y, et al. Micro/nano-structured optical fiber laser spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0130002.
- [10] Tong L M, Lou J Y, Mazur E. Single-mode guiding properties of subwavelength-diameter silica and silicon wire waveguides [J]. *Optics Express*, 2004, 12(6): 1025-1035.
- [11] 伍晓芹, 王依霏, 童利民. 微纳光纤及其应用 [J]. *物理*, 2015, 44(6): 356-365.
Wu X Q, Wang Y P, Tong L M. Optical microfibers and their applications [J]. *Physics*, 2015, 44(6): 356-365.
- [12] Takiguchi M, Yoshikawa Y, Yamamoto T, et al. Saturated absorption spectroscopy of acetylene molecules with an optical nanofiber [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(7): 1254-1256.
- [13] Warken F, Vetsch E, Meschede D, et al. Ultra-sensitive surface absorption spectroscopy using sub-wavelength diameter optical fibers [J]. *Optics Express*, 2007, 15(19): 11952-11958.
- [14] Lou J Y, Wang Y P, Tong L M. Microfiber optical sensors: a review [J]. *Sensors*, 2014, 14(4): 5823-5844.
- [15] Jin W, Xuan H F, Wang C, et al. Robust microfiber photonic microcells for sensor and device applications [J]. *Optics Express*, 2014, 22(23): 28132-28141.
- [16] Dharamsi A N. A theory of modulation spectroscopy with applications of higher harmonic detection [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1996, 29(3): 540-549.
- [17] 马维光, 尹王保, 黄涛, 等. 气体峰值吸收系数随压强变化关系的理论分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(2): 135-137.
Ma W G, Yin W B, Huang T, et al. Analysis of gas absorption coefficient at various pressures [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(2): 135-137.
- [18] Bürkle S, Walter N, Wagner S. Laser-based measurements of pressure broadening and pressure shift coefficients of combustion-relevant absorption lines in the near-infrared region [J]. *Applied Physics B*, 2018, 124(6): 121.
- [19] Dufour G, Hurtmans D, Henry A, et al. Line profile study from diode laser spectroscopy in the $^{12}\text{CH}_4$ $2\nu_3$ band perturbed by N_2 , O_2 , Ar , and He [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2003, 221(1): 80-92.
- [20] Cai D W, Tong T, Zhang Z, et al. Functional film coated optical micro/nanofibers for high-performance gas sensing [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 19(20): 9229-9234.