

文章编号: 0253-2239(2010)12-3655-05

基于积分腔输出光谱技术的水汽探测研究

裴世鑫¹ 崔芬萍¹ 张成义¹ 李传起^{1,2}

(¹南京信息工程大学数理学院, 江苏 南京 210044)
(²广西师范大学电子工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要 以中心输出波长为 1315 nm 的可调谐分布反馈式(DFB)半导体激光器作光源,用反射率为 99.7%左右的平凹镜组成长 38 cm 的稳定光学谐振腔作吸收池,建立了一套基于可调谐半导体激光器的积分腔输出光谱(TDL-ICOS)系统。对 TDL-ICOS 实验系统和半导体激光的波长定标做了介绍;用 ICOS 技术获得了水汽在 7612.026, 7612.269 和 7610.224 cm^{-1} 等 3 个波长处的吸收光谱,探测灵敏度达 $2.02 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ 。研究表明,ICOS 是一种装置简单,易于操作的直接吸收光谱技术,具有高灵敏度和高分辨率的显著优点。

关键词 光谱学;灵敏度;积分腔输出光谱;水汽;可调谐半导体激光器

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103012.3655

Detection of Water Vapour Based on Integrated Cavity Output Spectroscopy

Pei Shixin¹ Cui Fenping¹ Zhang Chengyi¹ Li Chuanqi^{1,2}

¹ College of Math and Physics, Nanjing University of Information Science and Technology,
Nanjing, Jiangsu 210044, China

² College of Electronic Engineering, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China

Abstract A system of integrated cavity output spectroscopy (ICOS) based on a tunable distributed feedback (DFB) diode laser (TDL) is described. In this system a tunable DFB diode laser with the central output wavelength 1315 nm is used as the light source, the length of the absorption cell is 38 cm which is consisted by two mirrors with high reflectivity, near the laser central wavelength 1315 nm, the mirror's reflectivity is about 99.7%. Presentation of experimental principle, experimental scheme and diode laser wavelength calibration are given; As experimental result, the absorption spectrum of water vapour at 7612.026, 7612.269 and 7610.224 cm^{-1} are obtained and a detection sensitivity of $2.02 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ has been achieved. It is experimentally demonstrated that ICOS is a high sensitive and high resolution spectral technology with the advantage of simple experimental setup and easy operation.

Key words spectroscopy; sensitivity; integrated cavity output spectroscopy (ICOS); water vapour; tunable diode laser

1 引言

水汽探测在燃烧诊断、大气辐射、激光大气传输及工业生产等领域具有非常重要的意义,长期以来,光谱技术^[1,2]是开展水汽探测的有效手段之一。自1960年以来,国内外学者先后提出了多种水汽的光谱探测技术^[3~7],积累了大量的水汽光谱数据^[8~10],为探测全球大气水汽分布,解析水汽信息^[11]积累了

宝贵经验。

然而,随着工业生产的发展,尤其是半导体产业的发展,对微量水汽的检测提出了新的要求^[12]。研究表明,半导体生产中的痕量水汽会导致硅片生产上的重大瑕疵^[13],这就要求从技术上实现对微量水汽的高灵敏度、高准确度和快速响应检测,而现行的很多水汽探测技术还很难满足这一要求。

收稿日期: 2010-06-03; 收到修改稿日期: 2010-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(10804053)、江苏省自然科学基金(BK2008437)、江苏省高校自然科学基金(09KJB170003)和南京信息工程大学科研基金(20080281)资助课题。

作者简介: 裴世鑫(1978—),男,博士,副教授,主要从事光谱学与光谱技术和空间天气学等方面的研究。

E-mail: peishixin@nuist.edu.cn

积分腔输出光谱 (ICOS) 技术^[14] 的出现弥补了传统光谱技术灵敏度偏低的弱点, 为微量水汽的检测提供了一种新的探测技术。本文以水汽为样品气体, 以 Hitran2004 数据库给出的水汽分子在 1315 nm 附近的 3 条特征吸收谱线为目标谱线, 研究用 ICOS 技术开展微量水汽探测的可行性, 并对其探测灵敏度做了分析。

2 实 验

1998 年 Anthony O'Keefe^[15] 首次阐述了 ICOS

的基本原理。用两块具有高反射率的镜片组成一个长为 L 的吸收池, 假定镜片的反射率为 R , 透射率为 T , 且 $R + T = 1$ 。在腔镜处于平行状态时, 可以将吸收池看成是一个长间距的法布里-珀罗腔, 当激光耦合到吸收池后, 将会在吸收池内多次反射, 从而使腔内介质获得很长的吸收光程, 这也是 ICOS 具有高灵敏度的主要原因。

图 1 是 ICOS 系统的实验装置示意图, 主要由光源、光学谐振腔(吸收池)、控制系统、数据采集系统与信号处理系统组成。

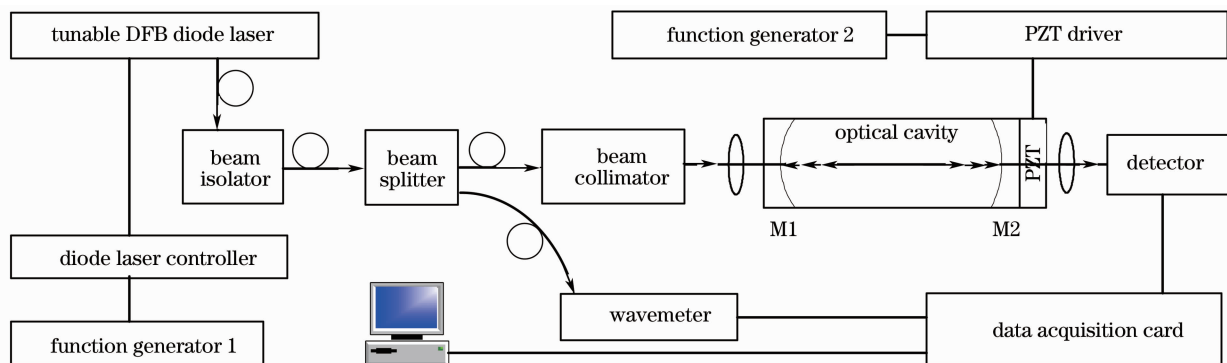


图 1 积分腔输出光谱系统实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of integrated cavity output spectroscopy setup

用中心输出波长为 1315 nm 的可调谐 DFB 半导体激光器作光源(激光器由 LDC-3724B 型激光电源控制), 注入电流由与激光控制电源相连的函数发生器控制。为防止光学反馈影响半导体激光器的工作状态, 从半导体激光器输出的激光, 先通过一个光纤隔离器, 然后经光纤分束器分成两束, 一束用光纤直接导入波长计, 另一束经光纤准直器和透镜聚焦后耦合到吸收池, 最后将透过吸收池的光信号聚焦到光电探测器, 经光电探测器转化为电信号后传入数据采集和计算机数据分析系统做进一步的处理。

吸收池由两块曲率半径为 1.5 m 的高反射率平凹镜 M1, M2 组成, 长为 38 cm。腔镜的凹面镀有高反射膜, 在 1315 nm 附近, 反射率约为 99.7%; 将腔镜 M2 固定在压电陶瓷 (PZT) 管上, 通过扫描加载在 PZT 上的电压, 实现对 PZT 的微伸缩控制, 最终实现对吸收池长度的微扫描, 从而使激光周期性的耦合到吸收池。

3 结果与讨论

3.1 半导体激光器的波长定标

实验中以 NEL 公司的 DFB 半导体激光器做光源。根据厂家的测试报告, 该激光器的阈值电流为

9.99 mA, 中心输出波长为 1315.89 nm, 最大输出功率为 20 mW, 可以通过改变其工作温度和注入电流的方式进行波长扫描, 根据激光器的技术参数, 该激光器的温度和注入电流的扫描区间分别为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $10 \sim 225\text{ mA}$ 。为了得到激光器的输出波长与工作温度和注入电流的关系, 需要对激光器进行波长定标^[16]。

图 2 是对实验中所选用的半导体激光器在 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $40 \sim 110\text{ mA}$ 范围内的波长定标结果。从图中可以看出, 通过波长定标, 可以获得激光器的输出波长与工作温度和注入电流的关系, 这样

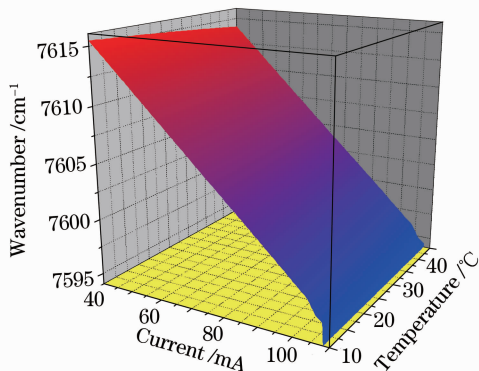


图 2 DFB 半导体激光器的波长定标

Fig. 2 Wavelength calibration of DFB diode laser

一来,只要测得激光器的工作温度和注入电流就可以得到激光器的输出波长。

3.2 Hitran2004 数据库中水汽分子在 1315 nm 附近的吸收

根据对激光器的波长定标结果,在实验标定的电流和温度范围内,激光器的输出波长可在 7593~7616 cm^{-1} 之间连续扫描。从 Hitran2004 数据库可知,在这一波长范围内,水汽分子共有 52 条吸收谱线,按照谱线的位置和强度 S 将数据库给出的谱线参数列于图 3。可以看出,尽管在这一波长范围内,水汽分

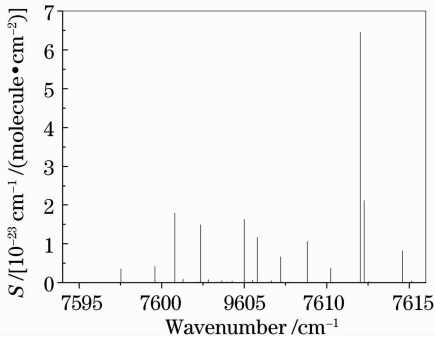


图 3 Hitran2004 数据库中水汽分子在 1315 nm 附近的吸收谱线

Fig. 3 Absorption spectral lines of water vapour molecule near 1315 nm in Hitran2004 database

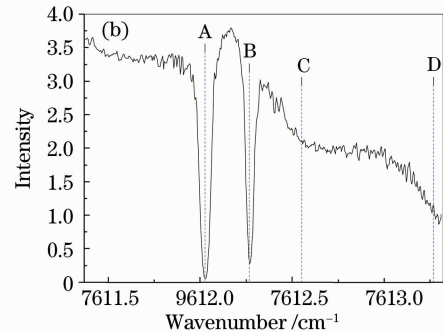
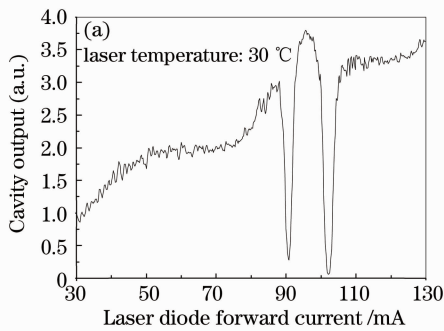


图 4 水汽分子的积分腔输出光谱图。(a) “原始”ICOS, (b) 波长定标后的 ICOS

Fig. 4 Water vapour ICOS. (a) Raw ICOS, (b) ICOS after wavelength calibration

在图 4(b) 所示的光谱范围内,根据 Hitran2004 数据库提供的参数,图中标识为 A, B, C, D 的位置有四条吸收谱线,谱线的位置和对应谱线的吸收强度等参数如表 1 所示。为便于后面问题的分析,将在图 5 中用到的另一条谱线的参数一起列于表 1。

从表 1 可以看出,用 ICOS 技术测得的谱线 A, B 的位置与 Hitran2004 数据库中的谱线位置非常吻合,误差为 $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$,这说明采用波长定标技术确定半导体激光器输出波长的方法是可行的,同

子有 52 条吸收谱线,但其中只有 13 条谱线的吸收强度大于 $1.0 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-1} / (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$,考虑到实验中所采用的腔镜的反射率在激光器中心输出波长附近仅为 99.7%,对于 ICOS 技术而言仍然很低。为了能在实验中获得比较明显的吸收信号,先以谱线位置分别为 7612.027 cm^{-1} 和 7612.268 cm^{-1} 的两条吸收较强的谱线作为目标谱线来研究 ICOS 系统在水汽探测方面的可行性;然后以另一条吸收较弱的谱线(谱线位置为 7610.224 cm^{-1})为目标谱线,对系统的探测灵敏度进行研究。

3.3 水汽分子在 1315 nm 附近的积分腔输出光谱

图 4 是吸收池内的水汽压力为 423.89 Pa 时,用 ICOS 测得的水汽在 7612.027 cm^{-1} 和 7612.268 cm^{-1} 处的吸收光谱图。因半导体激光器的输出波长是由激光器的工作温度和注入电流共同决定的,而采集注入电流和工作温度要比采集波长更方便,且作为 ICOS 系统来说,也会极大地降低系统成本。因此,数据采集系统所得到的“原始”光谱是关于激光器的工作温度、注入电流与积分腔输出强度之间的关系。图 4(a) 是激光器的工作温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,在 $30 \sim 130 \text{ mA}$ 的范围内扫描激光器注入电流时所得到的水汽分子的“原始”吸收光谱;图 4(b) 是根据波长定标的结果,将激光器的注入电流和工作温度转化为对应的输出波长后的 ICOS 谱图。

时也说明基于 ICOS 技术的水汽分子近红外特征吸收探测方法是可行的。

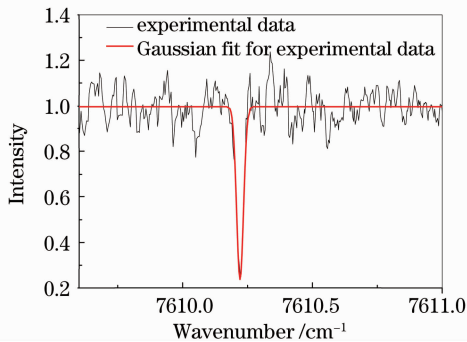
根据 Hitran2004 数据库中的谱线参数,在图 4(b) 所示的 C, D 位置处,应该还有 2 条吸收谱线,但在实验中没有观测到,这是因为,相对于谱线 A, B 来说,谱线 C, D 的吸收强度分别小了 2 个量级和 4 个量级,对于实验中所建立的 ICOS 系统而言,尚没有能力探测到这 2 条弱的吸收谱线。

表 1 水汽分子在 7612 cm^{-1} 附近的几条谱线参数Table 1 Water vapour molecules' spectral parameter near 7612 cm^{-1}

	Line position / cm^{-1}		Absorption intensity in Hitran2004 @296K / [$10^{-23}\text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$]
	Hitran2004	Experimental	
Line A in Fig. 4	7612.027(250)	7612.026	6.455
Line B in Fig. 4	7612.268(190)	7612.269	2.118
Line C in Fig. 4	7612.551(290)		2.542×10^{-2}
Line D in Fig. 4	7613.268(900)		5.527×10^{-4}
Line in Fig. 5	7610.223(880)	7610.225	3.655×10^{-1}

3.4 ICOS 系统的探测灵敏度

图 5 是水汽压力为 914.44 Pa 时在 7610.224 cm^{-1} 处的 ICOS 吸收光谱图。这是将“原始”ICOS 谱图经过波长定标和归一化数据处理^[16]后所得到的真正意义上的吸收光谱图,也是实验中所测量过的最低水汽压力,故以此来研究 ICOS 系统的探测灵敏度。

图 5 水汽分子在 7610.224 cm^{-1} 处的 ICOSFig. 5 Water vapour ICOS at 7610.224 cm^{-1}

从图 5 可以看出,谱线的信噪比约为 4,用 Gaussian 函数对谱线进行线形拟合,得到的谱线的半高宽度为 0.026 cm^{-1} ,这与常温下水汽的多普勒(Dopple)宽度非常接近,说明用归一化法处理 ICOS 数据是可行的。

低压时计算分子吸收截面的表达式用 Gaussian 线形^[17]

$$\sigma_D = \int_0^{\infty} \frac{S}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0) \ln 2}{\gamma_D^2}\right] d\nu.$$

式中 S 为谱线的吸收强度。从表 1 可知,该条谱线的吸收强度为 $3.655\times 10^{-24}\text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$; $\gamma_D = 0.022\text{ cm}^{-1}$,是常温下水汽的多普勒宽度。根据上式,可以计算出水汽分子在 $\nu_0 = 7610.224\text{ cm}^{-1}$ 处的 σ_D 为 $3.655\times 10^{-24}\text{ cm}^2$ 。

如果用信噪比为 1 时的水汽压力作为评估 ICOS 系统探测灵敏度的极限压力,则系统能探测的最低水汽压力应为 228.61 Pa ,将此压力转化为水汽的分子数密度 N 为 $5.54\times 10^{16}\text{ molecular}/\text{cm}^3$,以 $\sigma_D N$ 来表示系统的探测灵敏度,则该 ICOS 系统

的探测灵敏度为 $2.02\times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$ 。

4 结 论

以水汽为样品气体开展 ICOS 技术研究。将体积小、价格低的分布反馈式近红外可调谐半导体激光器和高精密光学谐振腔相结合,搭建了一套 ICOS 系统,采用微扫描技术调节光学谐振腔(吸收池)的长度,实现激光与吸收池的有效耦合。用 ICOS 技术获得了水汽分子在近红外波段的几个特征吸收光谱图,最后对 ICOS 系统的探测灵敏度做了分析。研究表明,ICOS 技术具有实验装置简单、操作方便和探测灵敏度高的优点,适用于痕量气体的探测;该技术除了能用于水汽测量外,还可以用于其他气体,尤其是微量大气污染物的定量测量,在大气探测、环境监测等领域具有非常广阔的应用前景。

参 考 文 献

- Geng Xiang, Chen Bin, Zhu Wenjing *et al.*. Study on the relation between integration spectrum and accuracy of near infrared spectroscopic analysis[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(12): 3551~3555
- 耿响,陈斌,朱文静等. 积分光谱与近红外光谱分析精度关系的研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(12): 3551~3555
- Tan Zhongqi, Long Xingwu, Huang Yun *et al.*. Etaloning effects in continuous-wave cavity ring down spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1563~1566
- 谭中奇,龙兴武,黄云等. 连续波腔衰荡光谱技术中的标准具效应[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1563~1566
- Wei Heli, Wu Chengjiu, Gong Zhiben. High-resolution absorption spectra of real atmosphere at $1.315\text{ }\mu\text{m}$ [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2002, **14**(1): 35~40
- 魏合理,郭承就,龚知本. $1.315\text{ }\mu\text{m}$ 波长附近实际大气高分辨率吸收光谱[J]. *强激光与粒子束*, 2002, **14**(1): 35~40
- L. Reicherta, M. D. Andres Hernandez, J. P. Burrows *et al.*. First CRDS-measurements of water vapour continuum in the 940 nm absorption band [J]. *J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2007, **105**(2): 303~311
- Deng Lunhua, Gao Xiaoming, Cao Zhensong *et al.*. Difference-frequency generation in PPLN and water vapor detection in air [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **127**(11): 2186~2189
- 邓伦华,高晓明,曹振松等. 中红外差频光源应用于实际大气水汽浓度测量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **127**(11): 2186~2189
- Tan Zhongqi, Long Xingwu, Huang Yun. Measurement of

- broadening coefficients of water vapor molecules near 1.517 μm with continuous-wave cavity ring down spectroscopy[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, **21**(7): 1003~1007
- 谭中奇, 龙兴武, 黄云. 1.517 μm 附近水汽分子谱线加宽系数的腔衰荡光谱测量[J]. *强激光与粒子束*, 2009, **21**(7): 1003~1007
- 7 Jiangang Wang, Qing Xiao, Shaoqun Zeng. Dispersion measurements of water with spectral interferometry[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(6): 486~488
- 8 R. Schermaul, R. C. M. Learner, A. A. D. Canas *et al.*. Weak line water vapor spectra in the region 13200~15000 cm^{-1} [J]. *J. Molecular Spectroscopy*, 2002, **211**(2): 169~178
- 9 J. P. Taylor, S. Newman, T. J. Hewison *et al.*. Water vapour line and continuum absorption in the thermal infrared-reconciling models and observations[J]. *Quarterly J. Royal Meteorological Society*, 2003, **129**(594): 2949~2969
- 10 Robert A. Toth. Measurements of H_2^{16}O line positions and strengths, 11610 to 12861 cm^{-1} [J]. *J. Molecular Spectroscopy*, 1994, **166**(1): 176~183
- 11 He Yue, Guan Zhaoyong, Lin Yonghui. Characteristics of the water vapor transporting path in strong and weak SCS summer monsoon years [J]. *J. Nanjing University of Information Science and Technology: Natural Science Edition*, 2009, **1**(1): 32~37
- 何跃, 管兆勇, 林永辉. 强弱南海夏季风年水汽输送路径特征分析[J]. *南京信息工程大学学报(自然科学版)*, 2009, **1**(1): 32~37
- 12 D. C. Hovde, J. T. Hodges, G. E. Scace *et al.*. Wavelength-modulation laser hygrometer for ultrasensitive detection of water vapor in semiconductor gases[J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(6): 829~839
- 13 D. Dance, R. Burghard, R. Markle. Reducing process equipment cost of ownership through in situ contamination prevention and reduction[J]. *Microcontamination*, 1992, **10**(5): 21~23
- 14 R. Engeln, G. Berden, R. Peeters. Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1998, **69**(11): 3763~3769
- 15 Anthony O'Keefe. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **293**(5-6): 331~336
- 16 Pei Shixin, Cui Fenping, Song Biao *et al.*. The study of gas detection based on the cavity enhanced absorption spectroscopy technology[J]. *J. Nanjing University of Information Science and Technology: Natural Science Edition*, 2009, **1**(3): 193~198
- 裴世鑫, 崔芬萍, 宋标等. 基于腔增强吸收光谱技术的气体探测研究[J]. *南京信息工程大学学报(自然科学版)*, 2009, **1**(3): 193~198
- 17 Lu Tongxing, Lu Yiqun. *Laser Spectroscopy Technology Principle and Application*[M]. Hefei: University of Science and Technology of China press, 1999. 31~36
- 陆同兴, 路轶群. *激光光谱技术原理及应用*[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999. 31~36