

光学学报

基于空芯光纤光热光谱技术的高灵敏度 CO₂ 检测

姜寿林^{1**}, 靳伟^{1,2*}, 陈非凡^{1,2}, 高寿飞², 何海律^{1,2}

¹香港理工大学深圳研究院光子研究中心, 广东 深圳 518057;

²香港理工大学电机工程学系, 香港

摘要 研究了基于空芯光纤光热光谱技术的 2 μm 波段 CO₂ 高灵敏度检测关键技术, 采用基于反谐振空芯光纤的低锐度法布里-珀罗干涉仪实现光热相位解调。对于波长为 2004.02 nm 的 CO₂ R(18) 吸收线, 在 180 mW 的泵浦功率以及 1 s 的积分时间下, 噪声等效体积分数约 4.7×10^{-8} 。为提高系统测量的稳定性, 对光纤端面镀膜以抑制泵浦光的干涉效应, 同时将探测器波长锁定到干涉仪的工作点上。1 h 内, 体积分数为 10^{-5} 的 CO₂ 标准气体对应的信号波动约 4.7%。噪声分析表明, 探测光源的相位噪声和强度噪声是当前系统的主要噪声来源。

关键词 光纤光学; 光纤传感器; 空芯光纤; 二氧化碳; 光热光谱技术

中图分类号 TN25

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1306004

Carbon Dioxide Detection with High Sensitivity Based on Photo-Thermal Spectroscopy in Hollow-Core Optical Fiber

Jiang Shoulin^{1**}, Jin Wei^{1,2*}, Chen Feifan^{1,2}, Gao Shoufei², Ho Hoi Lut^{1,2}

¹Photonics Research Center, The Hong Kong Polytechnic University Shenzhen Research Institute, Shenzhen, Guangdong 518057, China;

²Department of Electrical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China

Abstract The key techniques for the high-sensitivity detection of CO₂ in the 2 μm band are studied based on photo-thermal spectroscopy in a hollow-core optical fiber, and a low-sharpness Fabry-Perot interferometer based on anti-resonance hollow-core optical fiber is adopted to demodulate the photo-thermal phase. For the R(18) absorption line of CO₂ at 2004.02 nm, the noise equivalent volume fraction is about 4.7×10^{-8} with a pump power of 180 mW and integration time of 1 s. To improve the stability of the detection system, we suppress the intra-cavity interference of pump light by applying the anti-reflection coating to the fiber end face and lock the probe wavelength to the quadrature point of the interferometer. Within 1 h, the signal fluctuation corresponding to CO₂ standard gas with volume fraction of 10^{-5} is about 4.7%. Noise analysis shows that the noise mainly comes from the phase noise and intensity noise of the probe laser in the current detection system.

Key words fiber optics; optical fiber sensors; hollow-core optical fiber; carbon dioxide; photo-thermal spectroscopy

OCIS codes 060.2370; 060.4005; 300.6430

收稿日期: 2021-03-01; 修回日期: 2021-03-26; 录用日期: 2021-04-07

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFB2203904)、国家自然科学基金(61827820, 62005233)、中国博士后科学基金(2019M663120)、广东特支计划本土创新团队项目(2019BT02X105)、深圳市科创委优秀科技创新人才培养项目(RCBS20200714114819032)

通信作者: *wei.jin@polyu.edu.hk; **shoulin.jiang@polyu.edu.hk

1 引言

二氧化碳(CO₂)是主要的温室气体之一,根据2020年世界气象组织发布的温室气体公报^[1],可知自2015年至2019年间,全球大气CO₂平均含量(体积分数)由 4×10^{-4} 持续上升至 4.105×10^{-4} ,含量的增加对全球气候变化带来了严重影响。在工业控制领域,高纯度乙烯/丙烯中混入痕量CO₂,可能会导致催化剂中毒,严重影响生产效率与产品质量^[2]。在医疗健康领域,呼气检测CO₂同位素丰度已经成为幽门螺杆菌筛查的金标准^[3]。开展高灵敏度、高稳定性的CO₂原位在线检测技术研究对于上述领域具有重要意义。

非色散红外吸收法(NDIR)是当前商用CO₂传感器中使用最为广泛的技术,但是其灵敏度有限,易受水汽的影响,且需频繁校准才能克服零点漂移。国内外多个研究团队研究了基于激光光谱学的高灵敏度CO₂检测技术。Pogány等^[4]采用可调谐激光吸收光谱技术,使用2.7 μm波段的半导体激光器作为光源,在76 m等效光程气室中CO₂的噪声等效体积分数约 1.6×10^{-7} 。Crosson等^[5]采用光腔衰荡光谱技术,将等效光程扩大到约12 km,在1.603 μm波长处CO₂的噪声等效体积分数达到 10^{-7} 。Laurila等^[6-7]分别采用悬臂梁光声光谱和石英增强光声光谱技术,在1.572 μm波长处CO₂的噪声等效体积分数达到 10^{-9} 。

上述方法所用的检测探头均基于空间光学结构,复杂度与成本相对较高。近年来,空芯微结构光纤的迅速发展为研究光与气体的相互作用提供了理想平台^[8-9]。Jaworski等^[10]基于1 m长的宽带空芯反谐振光纤演示了双气体探测,其中1.574 μm波长处CO₂的噪声等效体积分数约 1.53×10^{-7} 。Nikodem等^[11]采用波长调制光谱技术在2 μm导光的空芯反谐振光纤中实现了CO₂检测,得益于2 μm波段更强的吸收线,在1.35 m长的空芯光纤中噪声等效体积分数约 5×10^{-6} 。

2015年,Jin等^[12]提出了空芯光纤光热干涉光谱气体检测技术。与直接吸收技术相比,该方案充分发挥了空芯光纤中光能量密度高、光与气体相互作用距离长的优势,利用干涉相位检测灵敏度高的特点,显著提升了传感器的性能。目前已经报道了基于马赫-曾德尔、Sagnac、法布里-珀罗(F-P)、双模干涉等多种干涉仪的痕量气体检测^[12-17]。在上述干

涉仪结构中,F-P干涉仪的探头结构紧凑,可以实现单端探测和多点化部署,具有良好的实用前景。

本文研究了基于空芯光纤光热干涉光谱法的2 μm波段高灵敏度CO₂检测技术,仅使用15 cm长的空芯光纤,积分时间为1 s时CO₂噪声等效体积分数达到 4.7×10^{-8} ,比已报道的基于空芯光纤的CO₂气体检测灵敏度高两个量级,在体积分数为 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ 的范围内保持了良好的线性度。通过后反射端面镀制泵浦光增透膜(AR),有效地抑制了F-P腔内泵浦光的干涉效应,同时采用反馈控制探测光波长的方式实现了工作点的锁定,改善了系统的测量稳定性。对于体积分数为 10^{-5} 的CO₂标准气体,在1 h内,信号波动约4.7%。与其他CO₂检测技术相比,该系统具有灵敏度高、动态范围大、全光纤探头等特点,具有实现远程多点在线监测的潜力。

2 实验系统

2.1 吸收线选择

在空芯光纤光热光谱气体检测中,当其他条件固定时,光热相位调制幅度与气体吸收线强度以及泵浦光功率成正比^[12],因此选择吸收强、可用泵浦源功率高的吸收线对于提高检测灵敏度十分重要。根据HITRAN2016数据库,CO₂在近红外到中红外波段有多个吸收带,其中,中红外4.3 μm附近 ν_3 振动带吸收最强,比2 μm附近的 $2\nu_1 + \nu_3$ 带高3个量级,比1.57 μm附近的 $3\nu_1 + \nu_3$ 带高4个量级。但是中红外光源价格昂贵,可用光源功率较低,多为空间准直输出,不利于全光纤化集成,同时中红外导光空芯光纤制备难度较高。与之相比,单模尾纤输出的2 μm波段半导体激光器相对成熟,且可以通过应用掺铒光纤放大的方式获得较高的功率。

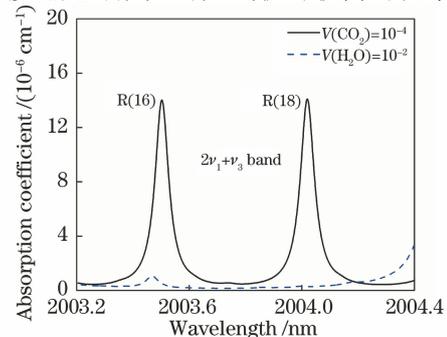


图1 根据HITRAN2016数据库计算的296 K和 1.01×10^5 N/m²下CO₂和H₂O的吸收谱线

Fig. 1 Calculated absorption lines of CO₂ and H₂O at 296 K and 1.01×10^5 N/m² from HITRAN2016

在 $2\nu_1 + \nu_3$ 带内, R(16)和 R(18)吸收线强度最高,图 1 给出了根据 HITRAN2016 数据库计算的 296 K 和 $1.01 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 下 CO_2 [体积分数 $V(\text{CO}_2) = 10^{-4}$] 和 H_2O [体积分数 $V(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-2}$] 的吸收谱线。可以看出, R(16)吸收线与 H_2O 的吸收线有明显交叠,因此选择波长在 2004.02 nm 的 R(18)吸收线进行 CO_2 检测,其对应的纯 CO_2 吸收系数为 0.14 cm^{-1} ,吸收线的半峰半宽为 0.0735 cm^{-1} 。

2.2 实验系统

整个实验系统主要由三部分组成:泵浦模块、相位检测模块、传感探头。泵浦激光器为 Eblana 公司生产的中心波长为 2004 nm 的半导体激光器,经自行搭建的掺铥光纤放大器后最大输出光功率约 260 mW。通过电流端口对泵浦激光器施加快速电流调制,同时通过温度控制端口,慢速调谐泵浦光波长,最终经扫描获得了完整谱线。当存在 CO_2 气体时, CO_2 分子吸收调制泵浦光后,经过弛豫碰撞过程释放热量,引起空芯光纤中温度和模式有效折射率的周期性变化,进而导致探测光的相位变化。

实验中采用中心波长为 1550.3 nm 的窄线宽光纤激光器作为探测光源,利用 F-P 干涉仪对光热效应引起的相位变化进行解调。探头反射的信号分为两路,分别由光电探测器 PD1 和 PD2 接收并转换为电信号,一路由锁相放大器处理并提取二次谐波信号,另一路经低通滤波和伺服控制模块产生控制信号,通过光纤激光器的压电陶瓷(PZT)波长调谐端口调节探测光的波长,使其波长始终稳定在 F-P 干涉谱的正交点 Q 处,避免了由于环境变化引起的工作点漂移及信号扰动。

2.3 探头制备

图 2(a)为所用空芯反谐振光纤的扫描电镜(SEM)图像,该光纤内切空气纤芯直径和环直径分别为 $28 \mu\text{m}$ 和 $14 \mu\text{m}$,环的壁厚约 370 nm ,在波长 1550 nm 处损耗低于 0.1 dB/m ,在波长 2000 nm 损耗约 0.6 dB/m 。传感探头采用“单模光纤-空芯光纤-单模光纤”结构,不同光纤之间通过陶瓷插芯对准方式实现机械对接,随后点胶固化,空芯光纤与单模光纤端面之间留有数十微米的空隙以便于气体进出。

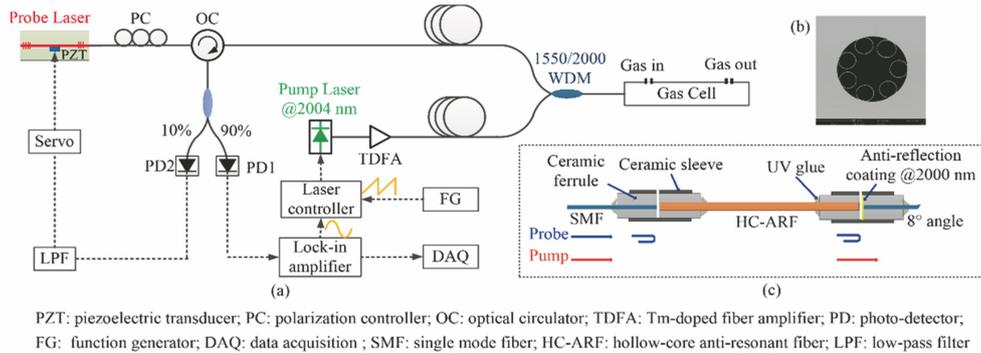


图 2 光热气体检测实验系统。(a)实验框图;(b)空芯光纤扫描电镜图;(c)法布里-珀罗型气室

Fig. 2 Photo-thermal gas detection system. (a) Experimental setup; (b) SEM image of HC-ARF; (c) F-P gas cell

F-P 探头的性能直接影响光热相位检测的灵敏度,对于低锐度的 F-P 探头,可近似看作双光束干涉,反射光强度 I_R 可以表示为

$$I_R = R_1 I_0 + \eta R_2 I_0 + 2\sqrt{\eta R_1 R_2} I_0 \cos(\varphi_0 + \Delta\varphi), \quad (1)$$

式中: R_1 、 R_2 分别为前后端面的反射率; I_0 为入射光强度; η 为光从单模光纤进入空芯光纤再耦合回单模光纤的耦合效率,实验测得该值约为 34%; φ_0 为 F-P 固有相位差,当干涉仪工作在正交点时, φ_0 为 $\pi/2$; $\Delta\varphi$ 为光热效应引起的相位变化,弱吸收近似下可以表示为^[16]

$$\Delta\varphi = k^* [1 - \exp(-\alpha CL)] P_{\text{pump}} \approx k^* \alpha CL P_{\text{pump}}, \quad (2)$$

其中 k^* 为光热相位调制系数, α 、 C 、 L 分别表示气体吸收系数、体积分数和有效吸收长度, P_{pump} 为泵浦光功率。

在之前的工作中,均采用单模光纤与空气界面作为反射端面^[14-16]。除探测光外,泵浦光同样可能在 F-P 腔内部发生干涉,实际上 F-P 腔内部泵浦光功率与泵浦光波长以及 F-P 等效光程密切相关。当 F-P 等效光程发生变化时,由于探测光波长已经被锁定到工作点上,故相位检测灵敏度不受影响,但是 F-P 腔内泵浦光功率会随之变化,进而导致信号波动。因此,在 F-P 腔后端面镀制 $2 \mu\text{m}$ 波段增透膜(该镀膜在 $2 \mu\text{m}$ 波段的反射率约 0.3%),可以抑制泵浦光的干涉效应,同时在 $1.55 \mu\text{m}$ 波段的反射

率 R_2 达 20%，理论上可以得到更高的相位-光强转换效率。采用相同空芯光纤制备了两个长度均为 15 cm 的样品，PD 的增益系数设为 10 倍，实验测得的干涉谱如图 3 所示。与不镀膜样品相比，镀膜样品工作点对应的 PD 接收光功率由 $305 \mu\text{W}$ 增加到 $620 \mu\text{W}$ ，因此对应的偏置电压由 2.2 V 上升到 4.5 V，电压-相位系数由 2 V/rad 提高至 4.2 V/rad。

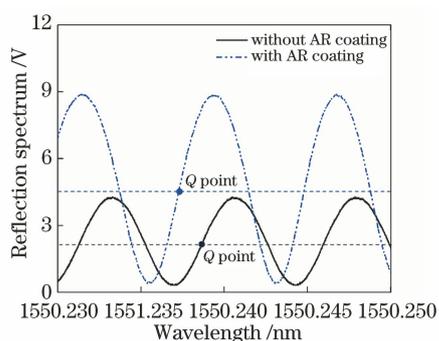


图 3 所制备的低品质因数 F-P 腔的反射谱
Fig. 3 Reflection spectra of the fabricated F-P cavities with low quality factors

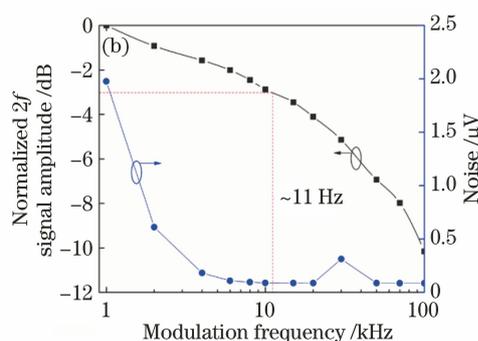
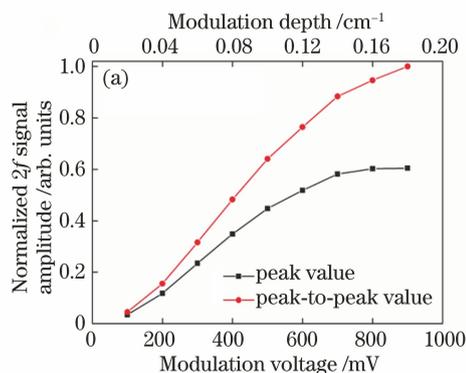


图 4 调制深度和调制频率对信号幅度的影响。(a) 10 kHz 调制频率下归一化幅度与调制深度的关系；

(b) 0.14 cm^{-1} 调制深度下归一化幅度和噪声的频率响应

Fig. 4 Effect of modulation depth and modulation frequency on the amplitude of the signal. (a) Relationship between the normalized amplitude and modulation depth with 10 kHz modulation frequency; (b) frequency response of the normalized amplitude and noise with 0.14 cm^{-1} modulation depth

3.2 后端面增透镀膜作用评估

实验使用以 N_2 平衡的 CO_2 体积分数为 10^{-4} 的标准 CO_2 气体，锯齿波扫描频率为 10 mHz，锁相放大器的时间常数为 1 s，滤波器斜率为 18 dB per octave，对应的噪声等效带宽为 0.094 Hz。分别对端面镀膜和不镀膜的样品进行了测试，对应的二次谐波信号如图 5(a) 所示。当端面不作镀膜处理时，二次谐波波形上明显叠加有周期性抖动，这主要是由于泵浦光在 F-P 腔内部发生干涉，因此 F-P 腔内

3 实验结果与讨论

3.1 调制参数优化

泵浦光波长调制的深度和频率通过影响空芯光纤中光与气体相互作用的光热过程来影响信号幅度，这主要与气体类型和空芯光纤结构有关。实验测试了二次谐波信号与调制深度的关系，如图 4(a) 所示，随着调制深度的增加，二次谐波的峰值比峰峰值先趋于平坦，最大值对应的调制深度约 0.16 cm^{-1} ，约为气体吸收线半峰半宽的 2.2 倍。后续实验中为避免激光器长时间工作在较大电流下，选择调制电压为 700 mV，对应的调制深度约 0.14 cm^{-1} 。

图 4(b) 为频率响应特性曲线，随着调制频率的升高，信号幅度单调下降，3 dB 滚降频率约 11 kHz，这主要是由空芯光纤中热扩散以及 CO_2 分子较长的碰撞弛豫时间共同作用引起的。噪声水平随频率升高整体呈下降趋势，当调制频率超过 10 kHz 后，噪声水平不再明显下降。为获得较优的信噪比，选择 10 kHz 作为后续实验的调制频率。

的泵浦功率随泵浦光波长周期性变化。实验观察到的波动周期约 13 pm，与计算得到的泵浦光波长对应的 F-P 腔的自由光谱范围 ($\text{FSR}, F_{\text{SR}} = 13.4 \text{ pm}$) 基本一致。而在后端面镀有泵浦光增透膜的样品中，由于泵浦光难以形成有效干涉，二次谐波变得平滑，信号波动得到有效抑制。此外，由于镀膜样品的电压-相位系数更高，其信号幅度也由 1.90 mV 增加到 3.08 mV。

以每分钟 10 mL 的流量向气室中持续通入

N_2 , 以同样的锁相放大器参数测量 4 min 内的噪声, 如图 5(b) 所示, 无镀膜样品和镀膜样品的噪声标准差(std) 分别为 $0.882 \mu\text{V}$ 和 $1.363 \mu\text{V}$ 。综合来看, 镀膜后同样的光热相位变化能够获得更大的

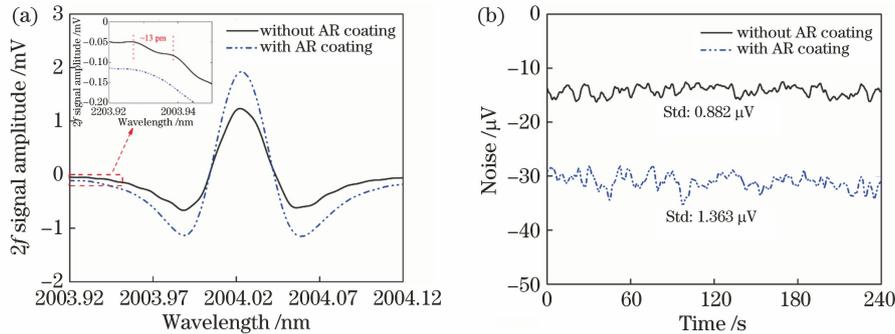


图 5 后端面增透镀膜的影响。(a) 体积分数为 10^{-4} 的标准 CO_2 气体的二次谐波谱; (b) 纯 N_2 下的噪声

Fig. 5 Influence of AR coating on the rear end face. (a) $2f$ spectra at $V(\text{CO}_2) = 10^{-4}$; (b) noise with pure N_2

3.3 系统检测性能

图 6(a) 所示为体积分数为 10^{-5} 的标准 CO_2 气体所测得的二次谐波信号, 信号峰峰值为 $292.4 \mu\text{V}$, 信噪比为 214, 根据信噪比计算得到 CO_2 噪声等效体积分数约 4.7×10^{-8} , 相应的归一化噪声等效吸收系数为 $3.86 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。

对体积分数为 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ 的标准 CO_2 气体进行了测试, 传感器响应表现出良好的线性度, 考虑噪声等效体积分数的动态范围超过 6 个量级。由 (2)

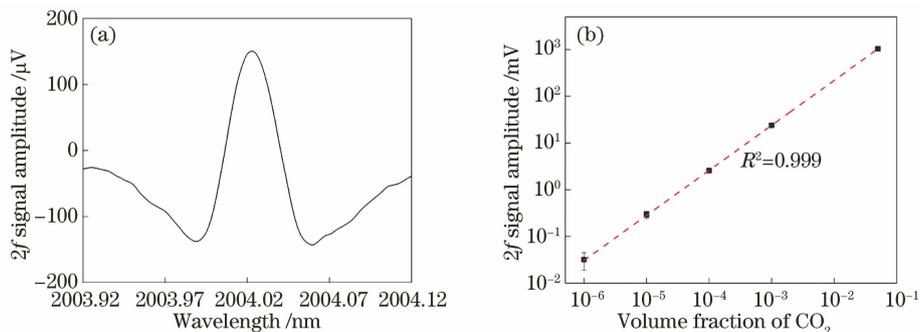


图 6 CO_2 浓度的检测性能。(a) 体积分数为 10^{-5} 的标准 CO_2 气体的二次谐波谱; (b) 不同浓度下的二次谐波信号幅度

Fig. 6 Detection performance of CO_2 concentration. (a) $2f$ spectrum at $V(\text{CO}_2) = 10^{-5}$;

(b) $2f$ signal amplitude at different volume fractions

连续测量 1 h, 体积分数为 10^{-5} 的 CO_2 标准气体对应的二次谐波信号, 如图 7(a) 所示。图 7(b) 给出了提取的每个扫描周期内的二次谐波峰峰值, 在 1 h 内信号波动幅度约 4.7%, 通过增加平均时间, 信号稳定性可以得到进一步提升。

图 8 所示为信号强度以及噪声与泵浦光功率的关系。实验测得泵浦光由单模光纤进入空芯光纤的耦合损耗约 1.4 dB, 所给出的泵浦功率为根据这一

信号幅度, 但是噪声水平也显著增加, 因此镀膜对信噪比的提升有限。但是, 镀膜有效抑制了泵浦光的干涉效应, 保证了 F-P 腔内泵浦光功率不随等效光程的变化而改变, 能够改善信号的稳定性。

式可知, 在长吸收光程的气室中, 当气体浓度较高时弱吸收近似不再成立, 因此系统响应不再满足线性关系。而实验所用的传感探头长度仅为 15 cm, 即使在 CO_2 的体积分数为 5×10^{-2} 时, 相对误差仅为

$$\epsilon = \frac{1 - \exp(-\alpha CL) - \alpha CL}{\alpha CL} \times 100\% \approx 5.1\%, \quad (3)$$

故可以认为弱吸收近似依然成立, 厘米级的短吸收光程是实现大动态范围的重要因素。

插入损耗估算的空芯光纤内的功率。随着泵浦光功率增大, 信号幅度近似线性增加, 而噪声水平并未显著提高, 因此提高泵浦光功率能够有效提高信噪比。

3.4 噪声分析

进一步分析系统的噪声来源。考虑到 10 kHz 的调制频率和二次谐波检测方式, 噪声评估在 20 kHz 的检测频率下进行。系统噪声主要由电噪声和光噪声两部分组成, 其中光噪声主要可以分为

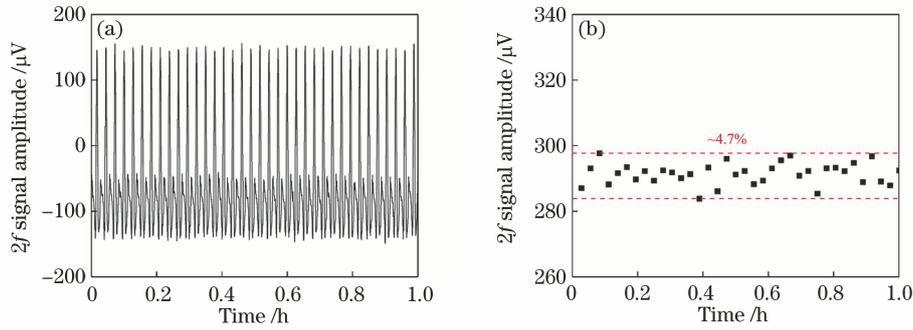


图 7 针对体积分数为 10^{-5} 的标准 CO_2 气体连续测量 1 h 的结果。(a)二次谐波信号;(b)二次谐波峰峰值

Fig. 7 Measuremental results of the CO_2 standard gas within 1 h at $V(\text{CO}_2) = 10^{-5}$.

(a) $2f$ spectrum; (b) peak-to-peak value

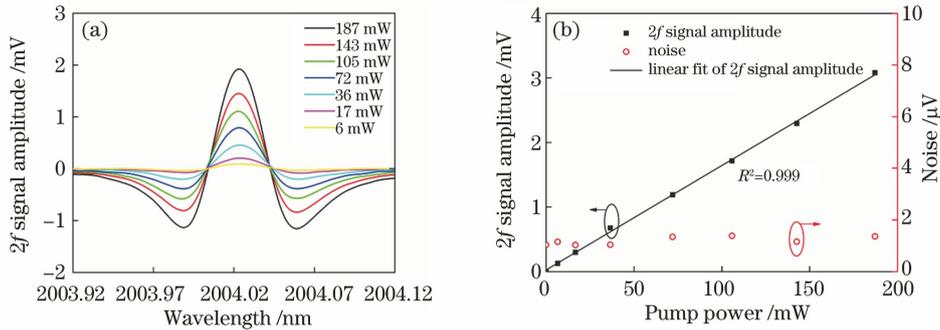


图 8 泵浦光功率对二次谐波谱及噪声的影响。(a) 体积分数为 10^{-4} 的标准 CO_2 气体的二次谐波谱;

(b)二次谐波信号幅度和噪声随泵浦光功率的变化曲线

Fig. 8 Influence of pump power on the $2f$ signal amplitude/noise. (a) $2f$ signal spectra at $V(\text{CO}_2) = 10^{-4}$;

(b) relationship between the $2f$ signal amplitude/noise and the pump power

散粒噪声、强度噪声和相位噪声,则系统噪声的标准差可以表示为

$$\sigma = \sqrt{\sigma_E^2 + \sigma_S^2 + \sigma_I^2 + \sigma_P^2}, \quad (3)$$

式中: σ_E 、 σ_S 、 σ_I 、 σ_P 分别为电噪声、散粒噪声、强度噪声和相位噪声的标准差。首先测量了当 PD 接收光功率为 0 时的噪声标准差,约 $0.07 \mu\text{V}$,远高于锁相放大器的噪声底,因此 PD 噪声是系统电噪声的主要来源。然后,将探测激光器输出的光通过可调光纤衰减器直接注入 PD,测量不同接收光功率下的噪声水平,如图 9(a) 所示,方框表示实测噪声标准差,圆环表示去除电噪声后计算得到的光噪声标准差, ρ 为拟合斜率。当接收功率超过 $100 \mu\text{W}$ 时,噪声与接收光功率几乎呈线性关系,由此表明此时的噪声主要由光源的相对强度噪声主导,散粒噪声的影响可以忽略。当 PD 接收光功率为 $620 \mu\text{W}$ 时,对应的强度噪声约 $0.73 \mu\text{V}$ 。

进一步地,制备了干涉对比度接近但长度不同的样品,实测噪声标准差如图 9(b) 中方框所示。考虑 $0.73 \mu\text{V}$ 的强度噪声后计算得到的相位噪声如

图 9(b) 中圆环所示,可以看到相位噪声随 F-P 腔长近似线性增加,斜率 $\rho \approx 0.08 \mu\text{V}/\text{cm}$, 15 cm 样品对应的相位噪声约 $1.2 \mu\text{V}$ 。所用窄线宽光纤激光器在 20 kHz 频率处的相位噪声约为 $0.28 \mu\text{rad} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-1}$,实验中 PD 放大系数为 100 倍,对应的电压-相位系数为 $42 \text{ V}/\text{rad}$,锁相放大器的检测带宽为 0.094 Hz ,根据上述参数计算,可得 30 cm 光程差下对应的激光器相位噪声约为 $1.1 \mu\text{V}$,与实验结果基本一致。

根据(1)式和(2)式,当光噪声为主要噪声源时,相位检测信噪比可以表示为

$$R_{\text{SN}} = \frac{2\sqrt{\eta R_1 R_2} I_0 k^* \alpha CL P_{\text{pump}}}{\sqrt{[(R_1 + \eta R_2) I_0 \delta_I]^2 + [2\sqrt{\eta R_1 R_2} I_0 \delta_P L]^2}}, \quad (4)$$

式中: δ_I 与 δ_P 分别为归一化的强度噪声和相位噪声。若采用高性能的窄线宽激光器和较短的样品长度,则相位噪声较小而强度噪声占主导,优化端面反射率或者对接损耗,可以使得 $R_1 = \alpha R_2$,即适当提高后端面反射率可以恰好补偿由光纤对接引起的功

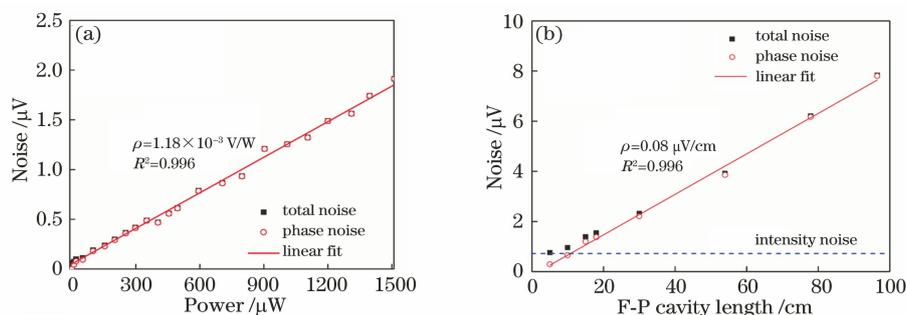


图 9 强度噪声和相位噪声的影响。(a) 15 cm 样品中噪声与接收光功率的关系；
(b) 620 μW 接收光功率下噪声与 F-P 腔长度的关系

Fig. 9 Influence of intensity noise and phase noise. (a) Relationship between the noise and received power in 15-cm-long gas cell; (b) relationship between the noise and F-P cavity length with received power of 620 μW

率损耗,此时可以得到最佳信噪比。而当使用长探头或较线宽的探测光源时,相位噪声占主导,如(4)式所示,信号和噪声均与探头长度成正比,相位检测信噪比仅与光热效率有关,故增加探头长度或优化镀膜参数均无法改善信噪比。

根据上述分析,在本文所采用的实验系统中,激光器的相位噪声和强度噪声是系统噪声的主要来源,分别约为 1.2 μV 和 0.7 μV 。尽管强度噪声可以通过平衡探测等方式进行抑制,但即便强度噪声完全消除,由于存在较大的相位噪声,总噪声水平也仅能降低约 12%。此外,虽然增加气室长度可以增加光热信号幅度,但是也会导致相位噪声的增加,使得相位噪声占主导,故在这种情况下,继续增加长度无法带来信噪比的提升。因此,F-P 结构更适合采用较短的气室,其探头小型化、无电磁干扰、单端探测、可多点部署的特点使得这一结构具有良好的应用前景。

4 结 论

采用空芯光纤光热干涉光谱法,开展了 CO_2 高灵敏度检测技术的研究。基于 2004.02 nm 处 CO_2 的 R(18)吸收线,结合自行搭建的掺铈光纤放大器,在 15 cm 的空芯光纤中,1 s 时间常数下的 CO_2 噪声等效体积分数约 4.7×10^{-8} ,比目前已报道的基于空芯光纤的 CO_2 气体的检测灵敏度高两个量级,归一化噪声等效吸收系数为 $3.86 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$,该传感器在 CO_2 体积分数为 5% 的范围内保持良好的线性度。1 h 内,体积分数为 10^{-5} 的 CO_2 标准气体对应的信号波动约 4.7%。噪声分析表明,受限于探测光源的相位噪声,继续增加空芯光纤长度对信噪比的改善十分有限。所报道的具有小型化全光纤探头的高灵敏

CO_2 气体检测系统,为大气环境监测、工业过程控制、医疗健康等领域提供了新的原位在线监测方案。

参 考 文 献

- [1] World Meteorological Organization. The state of greenhouse gases in the atmosphere based on global observation through 2019 [R]. Geneva: WMO, 2020: 16.
- [2] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. National standard (recommended) of the People's Republic of China: ethylene and propylene for industrial use: determination of trace carbon monoxide, carbon dioxide and acetylene: gas chromatographic method: GB/T 3394—2009 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国推荐性国家标准: 工业用乙烯、丙烯中微量一氧化碳、二氧化碳和乙炔的测定气相色谱法: GB/T 3394—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [3] 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.
- [4] Pogány A, Wagner S, Werhahn O, et al. Development and metrological characterization of a tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) spectrometer for simultaneous absolute measurement of carbon dioxide and water vapor [J]. Applied Spectroscopy, 2015, 69(2): 257-268.
- [5] Crosson E R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor [J]. Applied Physics B,

- 2008, 92(3): 403-408.
- [6] Laurila T, Cattaneo H, Pöyhönen T, et al. Cantilever-based photoacoustic detection of carbon dioxide using a fiber-amplified diode laser [J]. *Applied Physics B*, 2006, 83(2): 285-288.
- [7] Wu H P, Peng S N, Zhao J B, et al. Research on high sensitive detection of CO₂ gas based on power-boosted QEPAS technology [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(3): 840-844.
武红鹏, 彭赛男, 赵晋彪, 等. 基于功率增强型 QEPAS 技术的二氧化碳气体高灵敏检测研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(3): 840-844.
- [8] St J Russell P, Hölzer P, Chang W, et al. Hollow-core photonic crystal fibres for gas-based nonlinear optics[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(4): 278-286.
- [9] Ding W, Wang Y Y, Gao S F, et al. Recent progress in low-loss hollow-core anti-resonant fibers and their applications[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2020, 26(4): 1-12.
- [10] Jaworski P, Koziol P, Krzempek K, et al. Antiresonant hollow-core fiber-based dual gas sensor for detection of methane and carbon dioxide in the near- and mid-infrared regions[J]. *Sensors*, 2020, 20(14): 3813.
- [11] Nikodem M, Gomółka G, Klimczak M, et al. Laser absorption spectroscopy at 2 μm inside revolver-type anti-resonant hollow core fiber[J]. *Optics Express*, 2019, 27(10): 14998-15006.
- [12] Jin W, Cao Y C, Yang F, et al. Ultra-sensitive all-fibre photothermal spectroscopy with large dynamic range[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6767.
- [13] Lin Y C, Jin W, Yang F, et al. Performance optimization of hollow-core fiber photothermal gas sensors[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(22): 4712-4715.
- [14] Yang F, Tan Y Z, Jin W, et al. Hollow-core fiber Fabry-Perot photothermal gas sensor [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(13): 3025-3028.
- [15] Bao H H, Hong Y Z, Jin W, et al. Modeling and performance evaluation of in-line Fabry-Perot photothermal gas sensors with hollow-core optical fibers[J]. *Optics Express*, 2020, 28(4): 5423-5435.
- [16] Chen F F, Jiang S L, Jin W, et al. Ethane detection with mid-infrared hollow-core fiber photothermal spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2020, 28(25): 38115-38126.
- [17] Zhao P C, Zhao Y, Bao H H, et al. Mode-phase-difference photothermal spectroscopy for gas detection with an anti-resonant hollow-core optical fiber[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 847.