

# 基于 QCL 的红外吸收光谱技术的研究进展

张怀林, 吴涛\*, 何兴道

南昌航空大学测试与光电工程学院, 江西 南昌 330063

**摘要** 量子级联激光器作为一种新型的单极型半导体激光器, 其峰值发射波长处于中红外波段(2.5~25  $\mu\text{m}$ ), 具有功率高、线宽窄、响应速率快等传统半导体激光器所没有的独特优势, 且具有较高的探测灵敏度, 非常适合中红外波段的气体分子的检测。可广泛应用于大气痕量气体、呼吸气体、燃烧气体、生化气体、机动车尾气、工业废气以及农药残留气体等低浓度气体的检测。因此, 利用量子级联激光器对气体分子进行探测在非侵入式医学诊断、环境监测以及工农业生产等领域都具有十分重要的意义。自20世纪末量子级联激光器发明以来, 室温激光器的性能得到了长足的进步, 也出现了多种结构形式的量子级联激光器。这也使得量子级联激光器红外吸收光谱技术得到了很大的发展。事实上, 很多光谱技术在量子级联激光器发明之前就已经得到了发展和应用, 而利用量子级联激光器作为光源则在很大程度上扩展了可探测波段, 也在一定程度上提高了探测极限。这其中就包括了直接吸收光谱技术、波长调制技术、腔衰荡光谱技术、腔增强吸收光谱技术以及光声光谱等。综述了国内外量子级联激光器进行红外吸收光谱技术的研究现状和发展趋势, 分析了量子级联激光器红外吸收光谱技术在发展过程中所遇到的瓶颈以及后期得到的解决方案, 比较详细地介绍了各种方法的原理、应用, 并指出了在吸收光谱测量中的优缺点, 同时对外场痕量气体探测作了简要总结。最后, 对量子级联激光器红外吸收光谱技术在未来痕量气体探测上的应用和发展进行了展望, 指出随着红外吸收光谱技术的快速发展, 这些方法可以得到更有效的改进和发展, 进而朝着高灵敏度、高集成度以及高时效方向发展。

**关键词** 量子级联激光器; 红外吸收光谱技术; 气体检测

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)09-2751-07

## 引言

1994年, 世界上第一台量子级联激光器(quantum cascade laser, QCL)在贝尔实验室被研制出来<sup>[1]</sup>。经过二十几年的发展, 早已实现了商业化。目前, QCL的基本结构有3种: F-P腔量子级联激光器, 分布反馈式量子级联激光器(distributed feedback quantum cascade laser, DFB-QCL)和外腔式量子级联激光器(external cavity quantum cascade laser, EC-QCL)。QCL作为一种新型的红外相干光源, 有着传统半导体激光器所不具备的特点, 例如, 激射波长容易调节, 可以覆盖超宽的中远红外波长范围; 增益谱线窄而对称; 输出功率高, 可以工作在室温。而很多气体的吸收谱带都比较集中在中红外波段, 因此, 利用QCL进行红外吸收光谱的研

究迅速成为热点。由于QCL具有传统半导体激光器所没有的独特优势, 使得基于QCL的吸收光谱检测系统有着较高的灵敏度, 可广泛应用于大气痕量气体、呼吸气体、燃烧气体、生化气体、机动车尾气、工业废气以及农药残留气体等低浓度气体的检测, 在医疗<sup>[2]</sup>、环境<sup>[3]</sup>和工业领域<sup>[4]</sup>起着重要的作用。

自20世纪末, 已有多个国家开展了基于QCL的吸收光谱研究, 包括美国、英国、日本、加拿大、澳大利亚、荷兰、印尼、印度等, 我国对这方面的研究相对其他国家较晚, 目前有安徽光学精密机械研究所、中国科学院、武汉大学、香港中文大学、长春工业大学、山西大学、重庆大学等研究小组对此作了研究。本文主要描述了6种方法来介绍国内外研究现状, 对相关方法的优缺点作了比较, 并总结了这些方法在外场痕量气体上的应用情况。

收稿日期: 2018-08-07, 修订日期: 2018-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41265011), 江西省科技厅重点研发计划(20171BBG70003)资助

作者简介: 张怀林, 1991年生, 南昌航空大学测试与光电工程学院硕士研究生 e-mail: 2434702937@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: wutccnu@nchu.edu.cn

## 1 基于 QCL 的红外吸收光谱

### 1.1 直接吸收光谱

直接吸收光谱(direct absorption spectroscopy, DAS)是吸收光谱中的基础。如图 1 所示, QCL 发出的激光束通过一定长度的吸收池, 光电探测器接收经透射后的激光信号, 通过处理有无吸收时的透射激光强度, 得到气体样品的吸收光谱, 根据 Beer-Lambert 定律, 得出气体样品浓度。

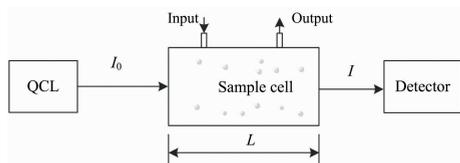


图 1 基于 QCL 的 DAS 原理图

Fig. 1 Schematic diagram of DAS based on QCL

2008 年, Kasyutich 等<sup>[5]</sup>利用 DAS 方法测量了 CO, N<sub>2</sub>O 和 NO, 使用程长只有 21 cm 的单程吸收池以及连续波(continuous wave, CW)模式下的 DFB-QCL, 得到探测极限均在  $2 \times 10^{-6}$  左右。重庆大学的王玲芳等<sup>[6]</sup>也使用单通池(有效程长为 40 cm)对 H<sub>2</sub>S 进行了检测, 得到系统探测灵敏度为  $3.61 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。由于 DAS 技术需要在大的背景信号上检测一个很小的光强衰减, 这就限制了探测灵敏度的提高, 而吸收程长的增加可以提高探测灵敏度, 所以一般都会利用多通池多次反射增加程长。2004 年, Nelson 等<sup>[7]</sup>利用基于脉冲 QCL 的 DAS 探测了 N<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 浓度, 并搭建了吸收程长为 56 m 的多通池作为气室, 在积分时间分别为 100 和 200 s 时, N<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 的探测极限分别为  $6 \times 10^{-7}$  和  $7 \times 10^{-8}$ 。应用直接吸收方法提高探测灵敏度的关键一点就在于增加吸收程长, 设计合适的多通池十分重要。2012 年, Mangold 等<sup>[8]</sup>发明了由环面镜组成的体积只有 40 cm<sup>3</sup>、光学程长达 4 m 的多通池, 为了减少干涉条纹的影响, 环面镜上固定有黑色的吸收罩。随后, Jouy 等<sup>[9]</sup>利用该多通池设计出

了两套十分紧凑的探测器, 分别用来测量气态和液态媒介的含量, 对于 <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 的测量, 测量精度达到了 0.2%。

相比于其他方法, 利用基于 QCL 的直接吸收的方法对气体分子进行检测灵敏度不是很高, 容易受到背景噪声和由吸收池带来的干涉效应的影响, 在实际光谱测量中较少应用。

### 1.2 波长调制

波长调制(wavelength modulation spectroscopy, WMS)技术早在 20 世纪 90 年代末就已经与 QCL 结合起来了, 是十分成熟的高灵敏度吸收光谱测量方法。典型的基于 QCL 的 WMS 系统框图如图 2 所示。探测器得到的吸收信号被送入锁相放大器, 解调出二次谐波(2f)信号<sup>[10]</sup>, 从而获得气体浓度。

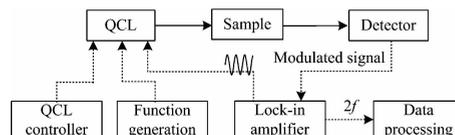


图 2 基于 QCL 的 WMS 技术系统框图

Fig. 2 Block diagram of WMS based on QCL

基于 QCL 的 WMS 经常会配合多通池, 而应用最多的就是在痕量气体的检测上。表 1 给出了利用该方法进行痕量气体检测的研究小组及其实验参数, 从表中可以看到已经有多个国家对此展开了研究, 并且都有着较高的探测灵敏度。在呼吸气体应用中, Owen 等<sup>[11]</sup>利用 WMS 对人体呼出的 NH<sub>3</sub> 进行了检测, 使用工作在 9.06 μm 的 QCL 作为光源, 以有效吸收程长为 76.45 m 的多通池为吸收室, 探测极限达到  $7 \times 10^{-9}$ 。对燃烧气体的研究中, 美国斯坦福大学的高温气体动力学实验室<sup>[12]</sup>利用基于 EC-QCL 的 WMS, 实现了对燃烧气体中 NO 的实时检测, 在有效吸收程长 3 m 的情况下, 得到探测极限为  $1 \times 10^{-5}$ 。在高温气体探测中, Sur 等<sup>[13]</sup>报道了首次搭建起的基于 QCL 的高灵敏度高温(1 000 ~ 1 200 K)检测 NO<sub>2</sub> 的装置, 利用 WMS 在 600 和 800 K 时, 实现可探测浓度分别为  $1.45 \times 10^{-6}$  和  $1.6 \times 10^{-6}$ 。目前国内

表 1 基于 QCL 的 WMS 在痕量气体检测上的应用情况

Table 1 Application of trace gas detection with WMS based on QCL

研究小组	检测气体	探测极限	积分时间/s	有效光程/m	文献
Stevens Institute of Technology, USA	N <sub>2</sub> O	$2.5 \times 10^{-7}$		0.1	[16]
Radboud University Nijmegen, Netherlands	NO	$2 \times 10^{-10}$	30	76	[17]
	CO	$4 \times 10^{-10}$		36	[18]
Max Planck Institute for Chemistry, Germany	N <sub>2</sub> O, CO	$2.76 \times 10^{-9}$ (N <sub>2</sub> O)	1	36	[19]
		$3.98 \times 10^{-9}$ (CO)			
Wroclaw University of Technology, Poland	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2.4 \times 10^{-10}$	1	100	[20]
	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O	$5.9 \times 10^{-9}$ (CH <sub>4</sub> )	1	57.6	[21]
		$2.6 \times 10^{-9}$ (N <sub>2</sub> O)			
Rice University, USA	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O	$8.5 \times 10^{-9}$ (CH <sub>4</sub> )	2	76	[22]
		$1.1 \times 10^{-5}$ (H <sub>2</sub> O)			
S. N. Bose National Centre for Basic Sciences, India	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-8}$	280	76	[23]
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-9}$	110		[24]

也开展了 WMS 相关研究。2014 年,安徽光学精密机械研究所的魏敏等<sup>[14]</sup>利用 WMS,实现了对大气中  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  的同步在线测量,应用了多元线性拟合方法对气体交叉干扰影响进行了消除,检测限分别为  $3.87 \times 10^{-9}$  和  $1.28 \times 10^{-9}$ 。2016 年,武汉大学<sup>[15]</sup>使用 WMS 同时对大气  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_4$  进行了测量,使用 CW 模式下的 EC-QCL 为光源,探测极限分别达到  $1.77 \times 10^{-6}$ ,  $3.92 \times 10^{-9}$ ,  $1.43 \times 10^{-9}$  和  $2.2 \times 10^{-9}$ 。

波长调制技术作为一种高灵敏度吸收光谱测量方法,通过相敏检测能够有效的抑制背景噪声和极大地提高信噪比,目前已被广泛的应用在吸收光谱测量中。

### 1.3 腔衰荡光谱

腔衰荡光谱(cavity ring-down spectroscopy, CRDS)在 1988 年首次报道出现<sup>[25]</sup>,当时采用了高功率的脉冲激光器,一束短脉冲光被引入到高精细度的光学衰荡腔中,由于腔两端的高反射率镜片来回反射,其衰荡时间  $\tau$ (s)可由式(1)表示,

$$\tau = \frac{L}{c(\alpha LC + \ln R)} \quad (1)$$

式中,  $L$  是腔的长度(m),  $\alpha$  是物质的吸收系数,  $c$  是光速( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C$  是被测气体浓度( $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  是腔镜反射率(%),通过测量衰荡时间  $\tau$ ,从而计算得到被测气体浓度  $C$ 。

美国斯坦福大学的 Paldus 等<sup>[26]</sup>是较早一批将 QCL 与 CRDS 方法结合起来的研究小组,当时是对标况下  $\text{N}_2$  中的  $\text{NH}_3$  进行了检测,利用工作在  $8.5 \mu\text{m}$  的 DFB-QCL 作为光源,得到检测限为  $2.5 \times 10^{-10}$ 。日本东京大学<sup>[27-28]</sup>于 2010 年左右采用脉冲 CRDS 结合 QCL 对汽车尾气中的  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  进行了检测,应用高效空气过滤器以及膜式干燥器去除尾气中水和其他微粒的干扰,在时间分辨率为 1s 的情况下,系统的稳定性超过 30 min。Harb 等<sup>[29]</sup>改进了数据处理方法,可以实时收集和分析 CRDS 数据,并优化了数据处理速度和最大限度地减少数据存储需求,可以很好地观察硝基甲烷,丙酮和 TNT 等中大分子。2017 年, Terabayashi 等<sup>[30]</sup>研究了外部光反馈系统对于 CRDS 的影响,结果表明在外部反馈长度为 4 m 时,可以将 QCL 线宽减小到 50 kHz 左右。印度 SNBNCBS 研究所利用基于 QCL 的 CRDS 方法也做了大量研究,涉及温室气体  $\text{NO}^{[31]}$  和  $\text{NO}_2^{[32]}$  以及  $\text{CH}_4$  的同位素<sup>[33]</sup> 测量。目前国内使用 CRDS 方法进行研究的并不多。中国科学院光电技术研究所利用 CRDS 结合脉冲 QCL 对阻燃剂(甲基磷酸二甲酯, DMMP)进行了检测,得到 DMMP 的探测极限为  $7.7 \times 10^{-8}$ <sup>[34]</sup>,随后在 2016 年,同时检测了乙醇、乙醚和丙酮,腔镜反射率为 99.915%,有效吸收程长达 588 m,探测极限均达到了  $10^{-9}$  量级<sup>[35]</sup>。而在 2018 年,又对呼吸气体中的  $\text{NO}$  进行了检测,腔镜反射率 99.993%,探测极限达到了  $4.1 \times 10^{-10}$ <sup>[36]</sup>。

在进行气体探测研究时,光源强度变化往往会导致测量精度的下降,而 CRDS 的一个很重要的特点就是被测气体浓度与光强起伏无关,从而有效提高了信噪比。另外,高反射率腔镜(>99%)的使用,使得有效吸收程大大增加,提高

了探测灵敏度。但是 CRDS 对模式匹配要求十分严格,衰荡腔调节不好会导致高阶模的产生,严重干扰衰荡时间的精确测量。

### 1.4 腔增强吸收光谱

腔增强吸收光谱(cavity enhanced absorption spectroscopy, CEAS)是 1998 年由 Engeln 等<sup>[37]</sup>提出来的,同年 O'Keefe<sup>[38]</sup>提出了积分腔输出光谱(integrated cavity output spectroscopy, ICOS),实际上两者的原理是一致的,都是通过测量透过腔的积分光强来获取吸收介质的特征信息。早在 2001 年,美国莱斯大学就已经将 CEAS 和 QCL 结合起来,对  $\text{NO}$  的探测达到了  $10^{-9}$  量级的探测极限<sup>[39]</sup>。随后, Silva<sup>[40]</sup>和 Bakhirkin 等<sup>[41]</sup>同样利用 ICOS 方法检测了呼吸气体中的  $\text{NO}$ ,探测极限均在  $10^{-8}$  量级。一般 CEAS/ICOS 的激光入射方式有共轴和离轴两种,但是共轴方式不能消除由 F-P 干涉带来的影响,所以多采用离轴方式(图 3 为该系统的结构简图)。2010 年,加拿大 Alberta 大学的 Manne 等<sup>[42]</sup>用离轴 CEAS 方法分别对  $\text{NH}_3$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  进行了测量,在积分时间小于 5 s 时,探测极限分别达到了  $1.5 \times 10^{-8}$  和  $2 \times 10^{-8}$ ,测量光程为 76 m,光源为脉冲 DFB-QCL。2018 年, Ehson 等<sup>[43]</sup>也利用离轴 CEAS 方法对  $\text{CO}$  进行了测量,优化了脉冲 QCL 的占空比和重复频率,并记录了高度稀释的正辛烷与空气混合物在氧化期间的  $\text{CO}$  浓度变化。

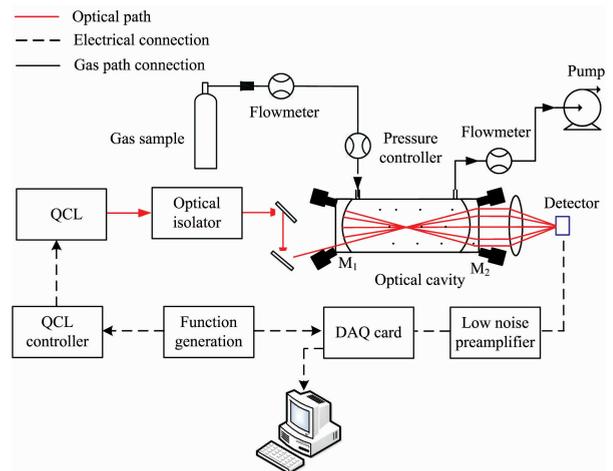


图 3 基于 QCL 的离轴 CEAS 技术系统框图

Fig. 3 Block diagram of off-axis CEAS based on QCL

传统 CEAS 是通过记录激光器频率调谐时高精度光学腔的连续  $\text{TEM}_{00}$  共振的透射最大值来获得分子吸收光谱,但是很容易产生腔模噪声输出。2005 年, Morville 提出光反馈 CEAS 技术,通过利用 V 形腔从腔内场中获得选择性光学反馈,可以将 QCL 的频率锁定在光腔模式  $\text{TEM}_{00}$  上,建立稳定的腔模,从而增加激光的注入效率并能使谱线宽度减小到腔模线宽以下<sup>[44]</sup>。2010 年, Romanini<sup>[45]</sup>将光反馈 CEAS 和 QCL 结合起来,并检测了  $\text{N}_2\text{O}$ ,在气体压强 50 mbar 时,得到探测极限为  $3.5 \times 10^{-11}$ 。随后,该方法也被用在了检测  $\text{CH}_4^{[46]}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^{[47]}$  和  $\text{NO}^{[48]}$  上,探测极限基本都能达到  $10^{-12}$  量级。

传统积分腔由于前腔镜对激光的部分反射会导致低的激光传输效率,美国 Los Gatos Research 公司为了解决这个问题,设计了第三块高反射率镜片,放置于腔的前端,通过非常小的入光孔导入激光束并将反射光重新注入腔内,提高了激光利用率<sup>[49]</sup>。2014 年,荷兰 Radboud 大学的 Centeno 等<sup>[50]</sup>利用这种方式结合离轴 ICOS 技术对  $C_2H_4$  进行了检测,积分时间 2 min,探测极限达到了  $1 \times 10^{-8}$ 。

共轴腔增强吸收光谱方法由于难以消除 F-P 效应所以并不常用,而离轴腔增强吸收光谱方法不仅可以有效避免 F-P 效应,而且相比于 CRDS,可以较容易进行模式匹配,也不需要很高的激光脉冲能量,因此被广泛应用在气体检测领域。

### 1.5 光声光谱技术

光声光谱(photoacoustic spectroscopy, PAS)是基于光声效应的间接吸收光谱方法,其原理结构示意图如图 4 所示。早在 1999 年,斯坦福大学的 Paldus 等<sup>[51]</sup>就已经将 PAS 与 QCL 结合起来并对  $NH_3$  进行了探测,利用 DFB-QCL 作为光源,检测限达到了  $1 \times 10^{-7}$ 。2005 年,意大利 INFM 研究所的 Elia 等<sup>[52]</sup>利用同样的方法检测了干燥  $N_2$  中的 NO,探测极限为  $5 \times 10^{-7}$ 。传统 PAS 方法由于麦克风响应频带宽而容易受到环境噪声的影响,所以经常会结合其他方法来提高检测精度。2011 年,中国科学院半导体研究所<sup>[53]</sup>就采用快速傅里叶变换方法对光声信号进行处理,利用两台 QCL 同时检测 CO 和  $SO_2$  的混合气体,响应时间 0.6 s,探测灵敏度分别达到  $3 \times 10^{-6}$  和  $6 \times 10^{-6}$ 。

传统 PAS 技术中气体吸收池吸收的能量需要累积在光声池中,然后被麦克风所响应,但是光声池壁的热扩散会大大削弱光声信号,降低探测灵敏度。而石英增强光声光谱

(quartz enhanced photoacoustic spectroscopy, QEPAS)却可以将吸收的能量直接累积在声敏元件上。QEPAS 是由美国莱斯大学的 Titte 小组<sup>[54]</sup>提出的,它是结合 PAS 和石英音叉的光谱学方法,使用石英音叉作为共振的声学换能器能检测由光声效应产生的声波信号。QEPAS 可以在一个非常小的光声池(通常为几十立方毫米)中达到非常高的灵敏度,经常与 WMS 结合起来用作高灵敏探测。2010 年,Spagnolo 等<sup>[55]</sup>利用 QEPAS 结合 WMS 对 NO 进行了测量,使用 CW 模式下的 EC-QCL 作为光源,在积分时间为 5 s 的情况下,得到探测极限为  $1.5 \times 10^{-8}$ 。山西大学的董磊等利用同样的分别对  $NO^{[56]}$  和  $CO^{[57]}$  作了检测,探测极限均在  $10^{-9}$  量级。随后,安徽光学精密机械研究所<sup>[58]</sup>和香港中文大学<sup>[59-60]</sup>也使用该方法分别对 HONO 和  $C_2H_4$  进行了  $10^{-9}$  量级的探测。

光声光谱法在检测痕量气体中,已被证明是一种高灵敏性和对噪声免疫的光谱技术。通过结合 WMS、傅里叶变换等方法能够提供更进一步的探测灵敏度。

### 1.6 其他相关技术

除了上述提到的 5 种常见的量子级联激光器红外吸收光谱技术外,还有一些方法也被应用在了吸收光谱测量上,如差分吸收光谱(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)、法拉第旋光效应光谱(faraday rotatory spectroscopy, FRS)以及毛细吸收光谱(capillary absorption spectroscopy, CAS)等。20 世纪 80 年代,DOAS 和 FRS 分别由 Platt<sup>[61]</sup>和 Litfin 等<sup>[62]</sup>提出,DOAS 方法是利用了气体分子对光线的差分吸收特性,检测精度不高,容易受到噪声和波段选择的影响。FRS 方法是通过外加磁场产生法拉第旋光效应而获取气体浓度,通过对磁场进行调制能够实现高灵敏气体探测,但可检测的范围仅仅局限于顺磁性分子( $NO$ ,  $NO_2$  等)。CAS 是美国太平洋西北国家实验室(PNNL)的 Kelly 等<sup>[63]</sup>提出来的,实际上是利用中空光纤作为吸收气室,中空光纤的内径一般在  $2000 \sim 500 \mu m$ ,相比于传统的多通池,气体样品体积减少了几个数量级,并且有着相对较长的吸收程长。表 2 给出了相关研究小组利用这些方法进行气体检测的情况。从表中信息可以看出这些方法经过合理的应用也能够获得相对较高的灵敏度。

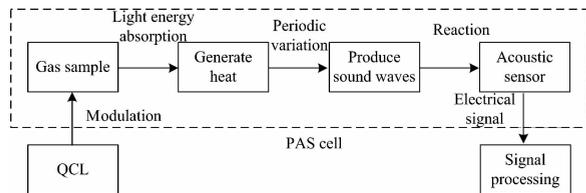


图 4 基于 QCL 的 PAS 原理结构示意图

Fig. 4 Framework of PAS based on QCL

表 2 利用其他 QCL 红外吸收方法进行气体探测的研究小组及其实验结果

Table 2 Research groups and results of gas detection with other infrared absorption spectroscopies based on QCL

研究小组	激光器模式	方法	检测气体	灵敏度	时间分辨率/s	吸收程长/m	文献
University of Toronto, Canada	Pulse	DOAS	$NH_3$	$6.9 \times 10^{-10}$	1		[64]
Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland	Pulse	DOAS	$O_3$	$2.5 \times 10^{-5}$		1.92	[65]
Radboud University Nijmegen, Netherlands	CW	FRS	NO	$\sim 10^{-9}$		76	[66]
Universitat Düsselndorf, Germany	CW	FRS	$^{15}NO/^{14}NO$	0.52%	2	0.4	[67]
ETH Zurich, Switzerland	CW	FRS	$NO_2$	$1 \times 10^{-9}$	1		[68]
PNNL, USA	CW	CAS	$^{13}CO_2/^{12}CO_2$	2%			[63]
	CW	CAS	VOCs	$10^{-7} - 10^{-6}$	1	3	[69]

## 2 基于 QCL 的红外吸收光谱的外场测量

随着量子级联激光器红外吸收光谱的日益成熟,使得外场痕量气体探测成为了可能。目前已有多个国家的研究小组开展了对痕量气体的外场检测。表 3 给出了部分研究小组利用量子级联激光器红外吸收光谱对痕量气体进行外场测量的

应用情况。从表中可以看到,对痕量气体的探测并不拘泥于特定的测量方法,每一种方法都可以通过改变测量条件实现较高的探测灵敏度。例如 DAS 方法可以结合多通池增加吸收程长,CRDS 和 CEAS/ICOS 方法可以通过高反射率镜片提高探测灵敏度。从检测气体上看,主要是针对常见的痕量气体,如  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  等,探测灵敏度一般都在  $10^{-9}$  量级,检测范围涉及外场空气、汽车尾气、呼吸气体等。

表 3 量子级联激光器红外吸收光谱在外场测量中的应用情况

Table 3 Application of filed measurement with infrared absorption spectroscopy based on QCL

研究小组	方法	激光器模式	检测气体	范围	灵敏度	时间分辨率/s	程长	测量时长	文献
Aerodyne Research, Inc., USA	DAS	Pulse	$\text{NO}$	Outside air	$1.2 \times 10^{-10}$		210 m	18 h	[70]
	DAS	Pulse	$\text{N}_2\text{O}$ $\text{CH}_4$	On-road motor vehicles	$3 \times 10^{-10}$ ( $\text{N}_2\text{O}$ ) $4 \times 10^{-9}$ ( $\text{CH}_4$ )	1	56 m	24 h	[7]
CAS, China	WMS	CW	$\text{N}_2\text{O}$ $\text{CH}_4$	Corridors of lab	$1.28 \times 10^{-9}$ ( $\text{N}_2\text{O}$ ) $3.87 \times 10^{-9}$ ( $\text{CH}_4$ )		101 m	24 min	[14]
Max Planck Institute for Chemistry, Germany	WMS	CW	$\text{CO}$	Ambient air	$1.41 \times 10^{-9}$	0.88	36 m	66 h	[19]
The University of Tokyo, Japan	CRDS /99.97%	Pulse	$\text{NO}_2$	The diesel engine exhaust	$\sim 10^{-6}$	1	0.5 m	30.5 min	[28]
S. N. Bose National Centre, India	CRDS /99.98%	CW	$^{12}\text{CH}_4$ $^{13}\text{CH}_4$	Ambient air	$\sim 1.2 \times 10^{-6}$ ( $^{12}\text{CH}_4$ ) $\sim 1.28 \times 10^{-8}$ ( $^{13}\text{CH}_4$ )		0.5 m		[33]
Physical Sciences Inc., USA	ICOS />99.97%	Pulse	$\text{NO}$	Human breath	$< 1 \times 10^{-9}$	4	1.5 km	<3 h	[40]
University of Bristol, UK	CEAS />99.94%	CW	$\text{N}_2\text{O}$ $\text{CH}_4$	Ambient air	$2 \times 10^{-9}$ ( $\text{N}_2\text{O}$ ) $8 \times 10^{-9}$ ( $\text{CH}_4$ )	1	$\sim 0.7$ m		[46]
Rice University, USA	QEPAS	CW	$\text{N}_2\text{O}$ $\text{CH}_4$	Landfills	$\sim 6 \times 10^{-7}$ ( $\text{N}_2\text{O}$ ) $\sim 3 \times 10^{-8}$ ( $\text{CH}_4$ )	1		$\sim 4$ h	[71]
	QEPAS	CW	$\text{CO}$	Houston	$3 \times 10^{-9}$	5		12 d	[72]

注:方法一栏中 \* % 表示腔镜反射率

Note: the symbol % used to show the reflectivity of cavity mirror

## 3 结 论

由于大多数气体分子的特征光谱都比较集中在红外波段,因此自量子级联激光器发明以来,红外吸收光谱技术得到了很大的发展,也是近年来的研究热点。到目前为止,已经有多种量子级联激光器红外吸收光谱技术应用在了气体探测领域中,这其中有 DAS, WMS, CRDS, CEAS 和 PAS 六种常见的技术,也有 DOAS, FRS 和 CAS 等相关技术,并且都取得了比较理想的实验结果。目前国际上已有多个研究小组开展了关于量子级联激光器红外吸收光谱的研究以及外场

测量工作,我国也有相关研究小组开展了这方面的研究工作,也已取得了一定的成果。

在吸收光谱测量中, DAS 方法是最基础的研究方法,能够直观的得到气体吸收光谱图,但容易受到背景噪声等因素的影响,灵敏度不是很高。CRDS 和 CEAS 技术探测灵敏度高,但对于激光入射角度和模式的匹配都有着严格要求,且测量装置相对庞大。WMS 和 PAS 技术对噪声都有良好的抑制功能,不仅探测灵敏度高而且实验装置相对简单, WMS 还可以结合其他技术进行高灵敏气体探测。随着红外吸收光谱技术的快速发展,相信这些技术可以得到更有效的改进,进而朝着高灵敏度、高集成度以及高时效性发展。

## References

- [1] Faist J, Capasso F, Sivco D L, et al. Science, 1994, 264(5158): 553.
- [2] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Roller C, et al. Applied Optics, 2004, 43(11): 2257.
- [3] Kosterev A A, Tittel F K, Köhler R, et al. Applied Optics, 2002, 41(6): 1169.
- [4] Wysocki G, Kosterev A A, Tittel F K. Applied Physics B, 2005, 80(4-5): 617.
- [5] Kasyutich V L, Holdsworth R J, Martin P A. Applied Physics B, 2008, 92(2): 271.
- [6] Wang L F, Sharples Thomas-Roben. Chinese Physics Letters, 2011, 28(6): 067805.

- [ 7 ] Nelson D D, Mcmanus B, Urbanski S, et al. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(14): 3325.
- [ 8 ] Mangold M, Tuzson B, Emmenegger L. US Patent: 9638624, 2012.
- [ 9 ] Jouy P, Mangold M, Tuzson B, et al. *Analyst*, 2014, 139(9): 2039.
- [10] Li H, Rieker G B, Liu X, et al. *Applied Optics*, 2006, 45(5): 1052.
- [11] Owen K, Farooq A. *Applied Physics B*, 2014, 116(2): 371.
- [12] Chao X, Jeffries J B, Hanson R K. *Applied Physics B*, 2012, 106(4): 987.
- [13] Sur R, Peng W Y, Strand C, et al. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2016, 187: 364.
- [14] WEI Min, LIU Jian-guo, KAN Rui-feng, et al(魏敏, 刘建国, 阚瑞峰, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2014, 34(12): 333.
- [15] Yu Y, Sanchez N P, Griffin R J, et al. *Optics Express*, 2016, 24(10): 10391.
- [16] Namjou K, Cai S, Whittaker E A, et al. *Optics Letters*, 1998, 23(3): 219.
- [17] Moeskops B W, Cristescu S M, Harren F J. *Optics Letters*, 2006, 31(6): 823.
- [18] Li J, Parchatka U, Königstedt R, et al. *Optics Express*, 2012, 20(7): 7590.
- [19] Li J, Parchatka U, Fischer H. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 182: 659.
- [20] Krzempek K, Lewicki R, Nähle L, et al. *Applied Physics B*, 2012, 106(2): 251.
- [21] Ren W, Jiang W, Tittel F K. QCL Based Absorption Sensor for Simultaneous Trace-Gas Detection of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O, in CLEO, 2014, OSA, 2014.
- [22] Cao Y, Sanchez N P, Jiang W, et al. *Optics Express*, 2015, 23(3): 2121.
- [23] Sanchez N P, Yu Y, Dong L, et al. *Proc SPIE*, 2016, 9755: 975508.
- [24] Maity A, Pal M, Maithani S, et al. *Laser Physics Letters*, 2018, 15(4): 045701.
- [25] O'Keefe A, Deacon D A G. *Review of Scientific Instruments*, 1988, 59(12): 2544.
- [26] Paldus B A, Harb C C, Spence T G, et al. *Optics Letters*, 2000, 25(9): 666.
- [27] Sumizawa H, Yamada H, Tonokura K. *Applied Physics B*, 2010, 100(4): 925.
- [28] Yamamoto Y, Sumizawa H, Yamada H, et al. *Applied Physics B*, 2011, 105(4): 923.
- [29] Harb C C, Boyson T K, Kallapur A G, et al. *Optics Express*, 2012, 20(14): 15489.
- [30] Terabayashi R, Sonnenschein V, Tomita H, et al. *Hyperfine Interactions*, 2017, 238(1): 10.
- [31] De A, Banik G D, Maity A, et al. *Optics Letters*, 2016, 41(9): 1949.
- [32] Banik G D, Som S, Maity A, et al. *Analytical Methods*, 2017, 9(15): 2315.
- [33] Maity A, Pal M, Banik G D, et al. *Laser Physics Letters*, 2017, 14(11): 115701.
- [34] Qu Z, Gao C, Han Y, et al. *Chinese Optics Letters*, 2012, 10(5): 050102.
- [35] Zhou S, Han Y, Li B. *Applied Physics B*, 2016, 122(7): 187.
- [36] Zhou S, Han Y, Li B. *Applied Physics B*, 2018, 124(2): 27.
- [37] Engeln R, Berden G, Peeters R, et al. *Review of Scientific Instruments*, 1998, 69(11): 3763.
- [38] O'Keefe A. *Chemical Physics Letters*, 1998, 293(5-6): 331.
- [39] Menzel L, Kosterev A A, Curl R F, et al. *Applied Physics B*, 2001, 72(7): 859.
- [40] Silva M L, Sonnenfroh D M, Rosen D I, et al. *Applied Physics B*, 2005, 81(5): 705.
- [41] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Roller C, et al. *Applied Optics*, 2004, 43(11): 2257.
- [42] Manne J, Lim A, Jäger W, et al. *Applied Optics*, 2010, 49(28): 5302.
- [43] Ehson F, Nasir, Aamir F. *Optics Express*, 2018, 26(11): 14601.
- [44] Morville J, Kassi S, Chenevier M, et al. *Applied Physics B*, 2005, 80(8): 1027.
- [45] Maisons G, Carbajo P G, Carras M, et al. *Optics Letters*, 2010, 35(21): 3607.
- [46] Hamilton D J, Orr-Ewing A J. *Applied Physics B*, 2011, 102(4): 879.
- [47] Gorrotxategi-Carbajo P, Fasci E, Ventrillard I, et al. *Applied Physics B*, 2013, 110(3): 309.
- [48] Ventrillard I, Gorrotxategi-Carbajo P, Romanini D. *Applied Physics B*, 2017, 123(6): 180.
- [49] Leen J B, O'Keefe A. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(9): 093101.
- [50] Centeno R, Mandon J, Cristescu S M, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 203: 311.
- [51] Paldus B A, Spence T G, Zare R N, et al. *Optics Letters*, 1999, 24(3): 178.
- [52] Elia A, Lugarà P M, Giancaspro C. *Optics Letters*, 2005, 30(9): 988.
- [53] Liu W, Wang L, Li L, et al. *Applied Physics B*, 2011, 103(3): 743.
- [54] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, et al. *Optics Letters*, 2002, 27(21): 1902.
- [55] Spagnolo V, Kosterev A A, Dong L, et al. *Applied Physics B*, 2010, 100(1): 125.
- [56] Dong L, Spagnolo V, Lewicki R, et al. *Optics Express*, 2011, 19(24): 24037.
- [57] Dong L, Lewicki R, Liu K, et al. *Applied Physics B*, 2012, 107(2): 275.
- [58] Yi H, Maamary R, Gao X, et al. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(10): 273.
- [59] Wang Z, Li Z, Ren W. *Optics Express*, 2016, 24(4): 4143.

- [60] Wang Z, Ren W. A QCL-based QEPAS Sensor for Sensitive C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Detection, 2016 Progress in Electromagnetic Research Symposium (PIERS), Shanghai, 2016. 4149.
- [61] Platt U, Perner D, Winer A M, et al. Geophysical Research Letters, 1980, 7(1): 89.
- [62] Litfin G, Pollock C R, Curl JR R F, et al. The Journal of Chemical Physics, 1980, 72(12): 6602.
- [63] Kelly J F, Sams R L, Blake T A, et al. Review of Scientific Instruments, 2012, 83(2): 023101.
- [64] Ellis R A, Murphy J G, Pattey E, et al. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(2): 397.
- [65] Jiménez R, Taslakov M, Simeonov V, et al. Applied Physics B, 2004, 78(2): 249.
- [66] Cristescu S M, Marchenko D, Mandon J, et al. Applied Physics B, 2013, 110(2): 203.
- [67] Sabana H, Fritsch T, Onana M B, et al. Applied Physics B, 2009, 96(2-3): 535.
- [68] Zaugg C A, Lewicki R, Day T, et al. Proc SPIE, 2011, 7945: 794500.
- [69] Kriesel J M, Makarem C N, Phillips M C, et al. Proc SPIE, 2017, 10210: 1021003.
- [70] Xia J, Zhu F, Zhang S, et al. Infrared Physics & Technology, 2017, 86: 194.
- [71] Jahjah M, Jiang W, Sanchez N P, et al. Optics Letters, 2014, 39(4): 957.
- [72] Stefański P, Lewicki R, Sanchez N P, et al. Applied Physics B, 2014, 117(2): 519.

## Progress of Measurement of Infrared Absorption Spectroscopy Based on QCL

ZHANG Huai-lin, WU Tao\*, HE Xing-dao

School of Measuring and Optical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

**Abstract** As a new type of unipolar semiconductor laser, the quantum cascade laser (QCL) has a peak emission wavelength in the mid-infrared band (2.5~25  $\mu\text{m}$ ), and has the unique advantages that traditional semiconductor lasers do not have, such as high power, narrow linewidth and fast response rate. The infrared absorption spectroscopy of QCLs has high detection sensitivity and is very suitable for the detection of gas molecules with the characteristic spectrum in the mid-infrared band and can be widely used in the detection of low-concentration gas such as trace gas, respiratory gas, combustion gas, biochemical gas, automobile exhaust, industrial waste gas and pesticide residue gas. Therefore, the use of QCL to detect gas molecules is of great significance in non-invasive medical diagnosis, environmental monitoring, and industrial and agricultural production. Since the invention of QCL at the end of 20th century, the performance of room temperature laser has been greatly improved, and a variety of QCLs have appeared, which also makes the infrared absorption spectroscopy of QCLs greatly developed. In fact, many laser spectroscopies have been developed and applied before the invention of QCL. These include direct absorption spectroscopy (DAS), wavelength modulation spectroscopy (WMS), cavity ring-down spectroscopy (CRDS), cavity enhanced absorption spectroscopy (CEAS) and photoacoustic spectroscopy (PAS) and other related technologies. While the use of QCL as the light source extends the detectable band to a large extent, and also increases the detection limit to some extent. This paper reviews the research status and development trends of infrared absorption spectroscopy of QCLs at home and abroad, and analyzes the bottlenecks encountered in the development process and the solutions obtained in the later stage. The principle and application of various methods are introduced in detail, and the advantages and disadvantages in the measurement are pointed out. At the same time, the field trace gas detection is briefly summarized. Finally, the application and development of infrared absorption spectroscopy of QCLs in the detection of trace gases in the future are prospected. It is pointed out that with the rapid development of infrared absorption spectroscopy, these methods can be more effectively improved and developed with high sensitivity, high integration and high timeliness.

**Keywords** Quantum cascade laser; Infrared absorption spectroscopy; Gas detection

\* Corresponding author

(Received Aug. 7, 2018; accepted Dec. 28, 2018)