

DOI: 10.13382/j.jemi.2017.09.015

差频产生中红外光源及甲烷气体光谱检测^{*}

戴 峰¹ 常建华^{1,2} 房久龙¹ 唐安庆¹

(1. 南京信息工程大学江苏省大气环境与装备技术协同创新中心 南京 210044;
2. 南京信息工程大学江苏省气象探测与信息处理重点实验室 南京 210044)

摘要:连续波可调谐中红外光源在大气探测、工业生产、医学诊断等领域具有重要的应用价值。基于准相位匹配(QPM)差频产生(DFG)技术,以1 060和1 550 nm波段窄线宽激光器作为基频光源,在周期极化铌酸锂(PPLN)晶体中获得了中红外激光输出。实验系统研究了该中红外DFG光源的转化效率、温度和波长调谐特性。在此基础上,基于所设计的中红外DFG光源构建了甲烷气体检测系统,通过扫描泵浦光波长获得了甲烷分子 v_3 基频振动带2 999.01 cm⁻¹处的吸收光谱。

关键词:中红外;差频产生;准相位匹配;气体检测

中图分类号: TN21 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 140.30

Mid-infrared light source based on difference frequency generation and detection of methane gas spectrum

Dai Feng¹ Chang Jianhua^{1,2} Fang Jiulong¹ Tang Anqing¹

(1. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu key Laboratory of Meteorological Observation and Information Processing, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The availability of continuous-wave tunable light source in the mid-infrared region is valuable for atmospheric sounding, industrial production, medical diagnosis, etc. 1 060 and 1 550 nm band narrow linewidth laser is used as the fundamental light source, the mid-infrared light source based on difference frequency generation (DFG) and quasi-phase-matching (QPM) technique has been realized in a periodically poled LiNbO₃ (PPLN) crystal. The conversion efficiency, the temperature and the wavelength tuning characteristic of the mid-infrared light source are studied experimentally. Based on the results described above, a gas detection system based on the mid-infrared DFG laser source is constructed and the absorption spectrum at 2 999.01 cm⁻¹ of v_3 fundamental vibrational band of CH₄ molecules is measured by scanning the wavelength of the pump laser.

Keywords: mid-infrared; difference frequency generation; quasi-phase-matching; gas detection

0 引言

大量气体分子的基带吸收处于3~5 μm波段且谱线密集,利用中红外光源与气体分子之间的相互作用规律,能够实现气体种类、浓度等信息的高灵敏度检测与分析^[1-4]。迄今,基于不同激光产生机理出现了多种中红外

光源,如铅盐半导体激光器、色心激光器及量子级联半导体激光器(QCL)等^[5-7]。铅盐半导体激光器的波长覆盖范围广,能够达到3~30 μm,可实现100 cm⁻¹的波长调谐,但由于存在结构复杂,输出功率低,需要液氮制冷等问题,限制了其在气体检测等领域的应用。色心激光器的输出功率高,可达到瓦级,能在一定频率范围内实现波长调谐,然而其也需低温制冷,无法满足室温工作的需

求^[8]。QCL 近年来发展迅速,目前已实现了室温下的连续运转,峰值功率在 10~100 mW 之间,但其线宽相对较宽,且价格昂贵,现阶段仍难以大范围推广应用^[9-10]。此外,基于晶体的二阶非线性效应将近红外激光变频至中红外区域是获取中红外激光输出的有效途径,主要有光参量振荡(OPO)和差频产生(DFG)两种^[11]。OPO 的产生是通过一束强泵浦光照射光学谐振腔中的非线性晶体,在腔内激发产生较大功率的信号光和闲频光输出,具有结构简单、调谐范围宽、输出功率高等优点。但由于 OPO 采用了谐振腔结构,存在阈值的限制,并且对气体检测而言,其单频控制方面有待提高^[12]。近年来,基于差频产生的中红外光源,由于具有结构简单、调谐方便、室温运转和无阈值限制等优良特性,受到了广泛的关注^[13-15]。随着准相位匹配(QPM)技术及各种新型周期性极化非线性晶体的应用,中红外 DFG 光源发展迅速,已成为当前气体光谱检测的主流光源^[16]。

本文利用 1 060 和 1 550 nm 波段激光器作为基频光源,采用周期 30.3 μm 的 PPLN 晶体作为非线性光学器件,结合准相位匹配技术,实现了 3.3 μm 处窄线宽中红外激光的调谐输出。在此基础上,利用设计的中红外 DFG 光源实现了 CH₄ 分子在 2 999.01 cm⁻¹ 处吸收光谱的检测应用。

1 基本理论

差频产生的过程可以描述为将频率较高的泵浦光 ω_p 和频率较低的信号光 ω_s 入射到非线性光学晶体中,经过二阶非线性作用产生频率为 $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ 的闲频光。在差频转换过程中,当泵浦光与信号光偏振方向一致,与 z 切的 PPLN 晶体光轴平行时,有效非线性系数 d_{33} 达到最大。三波电场相互作用,传播过程满足以下耦合波方程^[17]:

$$\frac{\partial E_s(z)}{\partial z} = -i \frac{\omega_s d_{\text{eff}}}{n_s c} E_p(z) E_i^*(z) \exp(-i\Delta kz) \quad (1)$$

$$\frac{\partial E_i(z)}{\partial z} = -i \frac{\omega_i d_{\text{eff}}}{n_i c} E_p(z) E_s^*(z) \exp(-i\Delta kz) \quad (2)$$

$$\frac{\partial E_p(z)}{\partial z} = -i \frac{\omega_p d_{\text{eff}}}{n_p c} E_s(z) E_i(z) \exp(i\Delta kz) \quad (3)$$

式中: $E_l(l = p, s, i)(z)$ 分别为泵浦光、信号光和闲频光的电场强度, $\omega_l(l = p, s, i)$ 代表三波的频率, $n_l(l = p, i, s)$ 表示为三波在晶体中的折射率, $d_{\text{eff}} = \frac{2}{\pi} d_{33}$ 为晶体的有效非线性系数, Δk 代表波矢的相位失配量, c 为真空中光速。

若材料损耗不计,在高斯光束近似下,闲频光输出功率可以表示为^[18]:

$$P_i = \frac{4\omega_i^2 k_s d_{\text{eff}}^2 L}{\varepsilon_0 \pi c^3 n_p n_s n_i (1 + \mu)} \cdot P_p \cdot P_s \cdot h(\mu, \xi) \cdot \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (4)$$

式中: L 为三波在晶体中的作用长度, $h(\mu, \xi)$ 表示聚焦参数。由式(4)可知, 闲频光功率与晶体有效长度、泵浦光及信号光功率的乘积、sinc 函数因子的平方成正比, 当 $\Delta k = 0$ 时, 输出功率达到最大。但由于所有的介质在光频范围内都存在色散现象, 基频光与闲频光在晶体中传播相速不一致, 传播一段距离后会引起相位失配, 导致差频转换效率降低。QPM 技术是目前实现相位匹配的主流方式, 它利用非线性晶体光学系数的周期性调制, 弥补光参量过程中晶体色散引起的相位失配, 即在晶体中每隔一个奇数倍的相干长度, 非线性系数的符号便会反转一次。QPM 的相位匹配条件为:

$$\Delta k = k_p - k_s - k_i - \frac{2\pi}{\Lambda} = 0 \quad (5)$$

式中: Λ 为晶体周期性反转畴的极化周期, 当 $\Lambda = \frac{2\pi}{k_p - k_s - k_i}$ 时, 相位失配量 $\Delta k = 0$, 即可实现相位匹配。

2 实验装置

中红外 DFG 系统实验装置如图 1 所示。实验中, 泵浦光源采用 1 030~1 070 nm 可调谐半导体激光器, 最大输出功率为 32 mW, 线宽小于 200 kHz。信号光源使用波长为 1 550 nm 的半导体激光器, 最大输出功率为 16 mW, 线宽小于 100 kHz。分别在泵浦光源与信号光源后接入掺镱光纤放大器(YDFA)与掺铒光纤放大器(EDFA)进行功率放大, 峰值功率均能达到 1 W。实验中为防止光路中的反射回波对激光器造成损伤及对光路产生不良影响, 光源与放大器之间均放置了隔离器, 提高光波传输效率及稳定性。偏振控制器(PC1, PC2)分别控制泵浦光和信号光偏振态, 以实现 PPLN 晶体内 $e + e \rightarrow e$ 型相位匹配关系。采用 1060/1550 光纤波分复用器(WDM)将功率放大后的泵浦光与信号光合束, 经 20 倍准直物镜聚焦至 PPLN 晶体中。为精确控制光束的聚焦位置, 利用光束质量分析仪对焦距处光斑进行测量, 使得基频光的束腰处于 PPLN 晶体中心位置, 使聚焦参数 $h(\mu, \xi)$ 实现最佳。PPLN 晶体尺寸为 45 mm × 8 mm × 1 mm, 极化周期为 30.3 μm。PPLN 晶体置于温控炉中, 其温度调节范围为室温至 200 °C, 控制精度 ±0.1 °C。温控炉固定在精密的多维平台上, 以利于晶体位置的精细调节。在温控炉后放置一斩波器, 工作频率为 1 200 Hz, 其目的在于将连续光调制成具有固定频率的光, 同时为锁相放大器提供参考信号。差频产生的闲频光由焦距 100 mm 的 CaF₂ 透镜收集, 经 Ge 片(截止波长 2 μm)滤除残余的近红外泵浦

光与信号光后,入射至光程为 12 m 的 White 型多次反射吸收池中,透过率约为 40%。透射光信号由集成前置放大器的 1 mm × 1 mm 热电制冷型 InSb 探测器接收。探测器将电信号传输至锁相放大器中进行解调,锁相放大器时间常数为 3 ms,解调后的信号由 16 bit A/D 数据采集卡及 LabVIEW 程序采集。

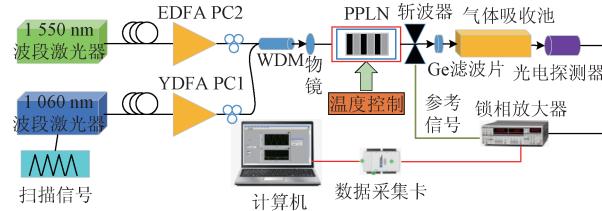


图 1 中红外 DFG 系统实验装置

Fig. 1 Experiment device of mid-IR DFG system

3 结果与分析

3.1 中红外 DFG 光源输出特性

实验中,首先对 DFG 系统的功率输出特性及差频转换效率进行了研究。设置泵浦光和信号光波长分别为 1 060 nm 和 1 550 nm,晶体工作温度为 97.5 ℃,固定信号光功率为 160 mW,调节 YDFA,增加泵浦光功率,记录锁相输出信号幅值,结果如图 2(a)所示。固定泵浦光功率为 220 mW,调节 EDFA,结果如图 2(b)所示。由图 2 可知,其他参数恒定时,闲频光功率与泵浦光、信号光功率有着良好的线性关系,与式(4)中的理论分析一致。为了能够对 DFG 系统的非线性转换效率进行估算,利用光功率计对锁相放大器的幅值信号进行了校准,1 μW 的红外光输出锁相幅值约为 10 mV。实验中,当泵浦光功率为 305 mW,信号光功率为 315 mW 时,闲频光输出功率约为 82 μW,通过调节 YDFA 及 EDFA 改变泵浦光与信号光功率,得到的差频输出功率如图 2(c)所示。从图中可以看出,线性拟合后系统差频转换斜率约为 0.86 mW/W²。

在此基础上,本文测试了 DFG 系统输出功率的稳定性,实验测量了闲频光 2 h 内的功率波动情况,平均每隔 5 min 采集一次,实验结果如图 3 所示。由图可知,锁相放大器的输出幅值稳定在 820 mV 左右,功率波动小于 5%。但由于基频光源经 YDFA 和 EDFA 功率放大后,存在功率抖动现象,造成了个别点幅值波动较大。

晶体的温度调谐对 DFG 系统性能有着重要的影响。当晶体工作温度改变时,晶体折射率及周期常数也随之改变,从而引起相位失配。因此,实验中通常采用温度调谐的方式来实现准相位匹配,以便优化系统差频转换效率。通过实验对系统的温度调谐特性和接受带宽进行了

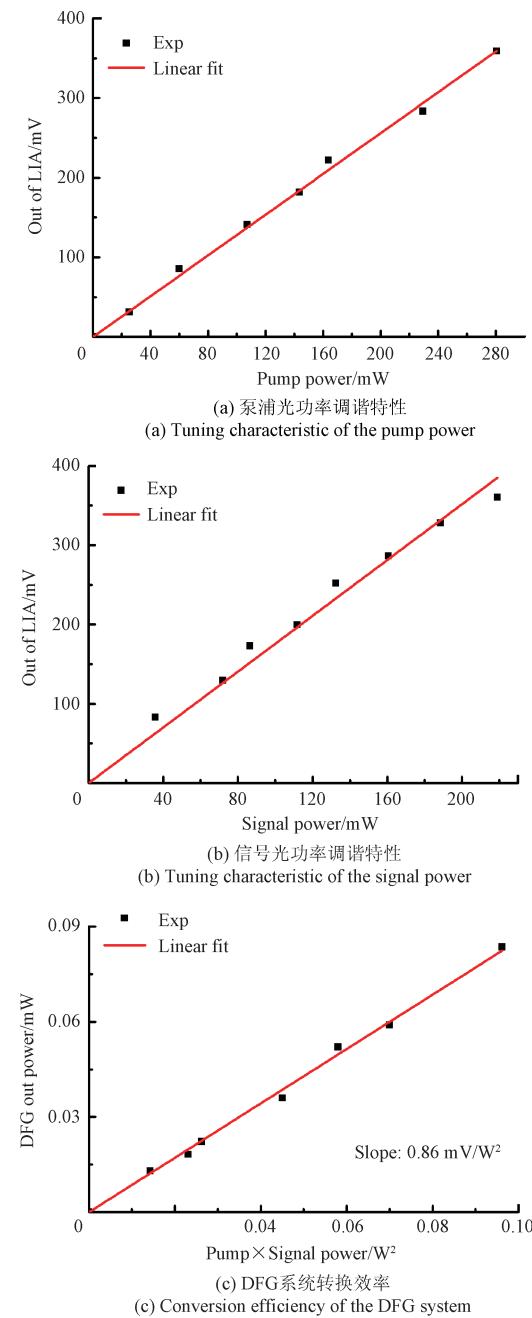


图 2 DFG 系统功率输出特性

Fig. 2 Power output characteristics of DFG system

测量,设置泵浦光和信号光波长分别为 1 060 和 1 550 nm,保持输出功率及偏振方向不变,扫描 PPLN 晶体的工作温度,扫描精度为 0.1 ℃,记录相应的锁相输出幅值,结果如图 4 所示。由图可见,晶体温度调谐曲线近似呈抽样函数分布,当晶体温度为 97.5 ℃时,DFG 输出功率达到最大,其温度接受带宽约为 4.2 ℃。

实验进一步研究了 DFG 系统的波长调谐特性,通过改变泵浦光与信号光的波长,实现中红外激光的调谐输出。由于实验采用的是 1 030 ~ 1 070 nm 可调谐的泵浦

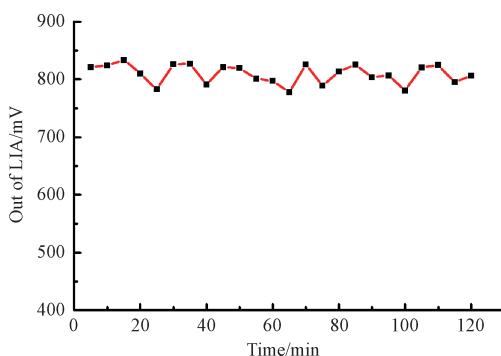


图3 DFG系统稳定性

Fig. 3 Stability of DFG system

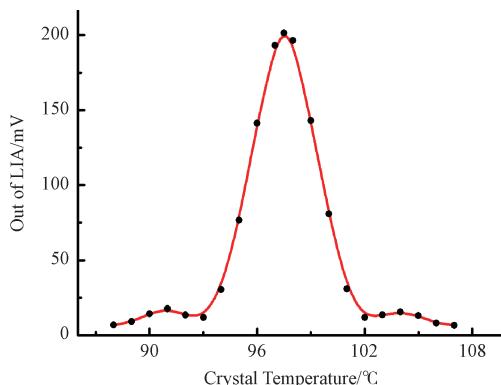


图4 PPLN晶体温度调谐特性

Fig. 4 Temperature tuning characteristic of PPLN crystal

光源和固定波长 1 550 nm 的信号光源,因此,实验主要研究了系统的泵浦光波长调谐特性。保持信号光功率及偏振方向不变,晶体工作温度设为 97.5 ℃,调谐泵浦光波长,步长为 0.01 nm,记录相应的锁相输出幅值,结果如图 5 所示。由图可见,泵浦光波长调谐曲线也近似呈抽象函数分布,当泵浦光波长在中心波长 1 060 nm 处时,DFG 输出功率最大,其波长接受带宽约为 5.8 nm,带宽远超 CH₄ 在 3.3 μm 处吸收峰的宽度。

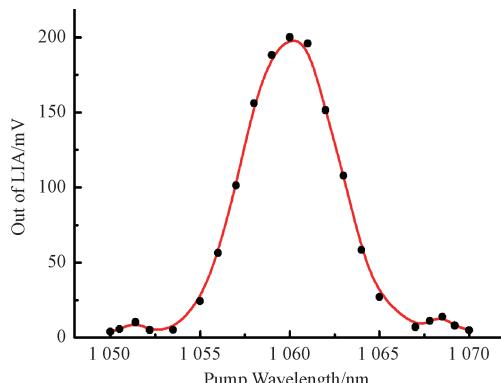


图5 DFG系统泵浦光波长调谐特性

Fig. 5 Pump wavelength tuning characteristic of DFG system

3.2 CH₄ 吸收光谱测量

为了对 DFG 系统的高分辨光谱特性进行检验,实验中选取甲烷气体进行了测试。甲烷是结构最简单的碳氢化合物,浓度较高时,遇明火会引发爆炸,是许多煤矿爆炸事故的罪魁祸首^[19]。甲烷也是产生大气温室效应的主要气体之一,其对温室效应的作用,是同等浓度二氧化碳的 22 倍^[20]。因此,甲烷吸收光谱测量对工业生产及环境检测具有重要的意义。甲烷气体分子吸收谱线的强弱取决于分子的结构,甲烷分子具有 4 个固有的振动带,每一个振动带对应一个光谱区^[21],其中 $v_1 = 2\ 917.0\text{ cm}^{-1}$, $v_2 = 1\ 534\text{ cm}^{-1}$, $v_3 = 3\ 019\text{ cm}^{-1}$, $v_4 = 1\ 306\text{ cm}^{-1}$ 。实验主要研究了甲烷分子在 v_3 振动带处的吸收光谱,为避免相邻谱线及其他气体的干扰,选取 v_3 振动带 2 999.01 cm⁻¹ 处吸收线进行了测量。

实验中,通过设置 1 060 nm 波段可调谐半导体激光器将 DFG 输出波长精确移至甲烷吸收线中心,优化相位匹配条件使系统非线性转换效率最高,并进行精细波长扫描,扫描范围为 30 GHz。波长扫描方式为压电陶瓷,由函数发生器产生 10 Hz 的三角波信号外加于激光器的频率调制接口。由于在光谱测量过程中存在系统噪声干扰,并且激光器波长改变时输出光信号也有一个微弱的幅值变化,实验中先将 99.99% 的高纯氮气充入 White 型多次反射吸收池中,采集实验的背景信号。再将标准大气压下 200×10^{-6} 的甲烷充入吸收池中,获得包含背景信号的吸收谱线,100 次测量取平均并进行平滑滤波处理,结果如图 6 所示。需要指出的是,由于波长采用三角波调制,吸收光谱呈对称分布。对采集到的信号进行背景扣除及归一化处理,得到的吸收光谱图图 7 所示。由图 7 可知,采用 Lorentz 函数线性拟合后,甲烷在 2 999.01 cm⁻¹ 吸收线处半高宽为 0.227 cm⁻¹,这与 HITRAN 数据库中半高宽值 0.202 cm⁻¹ 相比,误差较小,表明所设计的中红外 DFG 光源系统具有很好的窄线宽特性,可用于气体的光谱检测分析。

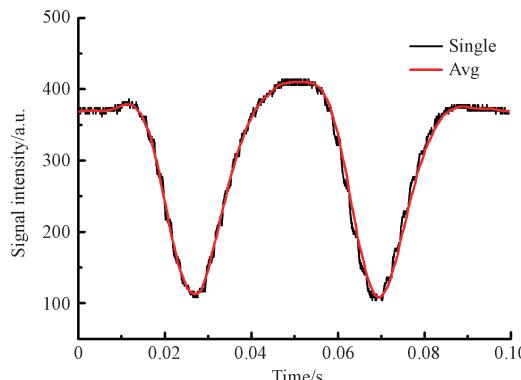
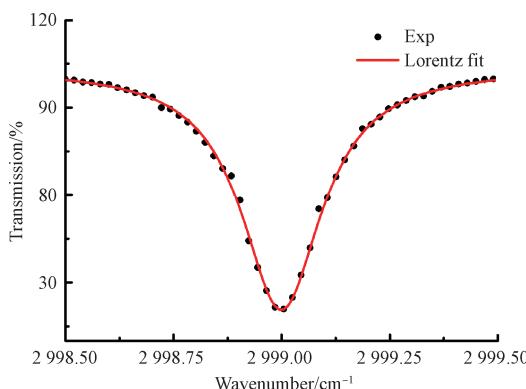


图6 原始测量信号

Fig. 6 Original measurement signal

图7 甲烷 2999.01 cm^{-1} 处吸收光谱Fig.7 CH₄ absorption spectrum at 2999.01 cm^{-1}

4 结 论

准相位匹配差频产生技术是实现室温运转、可调谐中红外激光输出的有效手段,在大气痕量气体监测领域具有重要的应用。本文以1060和1550 nm波段的激光器作为基频光源,采用周期30.3 μm的PPLN晶体作为非线性光学器件,结合准相位匹配技术实现了3.3 μm处窄线宽中红外激光调谐输出。在此基础上,利用直接吸收光谱法测量获得了CH₄分子在2999.01 cm⁻¹处的吸收光谱。该系统在大气痕量气体的高分辨、高灵敏检测方面具有重要的应用价值。

参考文献

- [1] JIANG J, CHANG J H, FENG S J, et al. Mid-IR multiwavelength difference frequency generation based on fiber lasers [J]. Optics Express, 2010, 18 (5): 4740-4747.
- [2] 隋越, 董明, 郑传涛, 等. 差分式中红外一氧化碳检测仪的研制 [J]. 仪器仪表学报, 2016, 37 (10): 2282-2289.
- [3] SUI Y, DONG M, ZHENG CH T, et al. Mid-infrared laser source based on difference frequency generation and detection of methane gas spectrum [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2016, 37(10): 2282-2289.
- [4] LEWANDER M, FRIED A, WEIBRING P, et al. Fast and sensitive time-multiplexed gas sensing of multiple lines using a miniature telecom diode laser between 1529 nm and 1565 nm [J]. Applied Physics B, 2011, 104(3): 715-723.
- [5] ASHIZAWA H, OHARA S, YAMAGUCHI S, et al. Performance characteristics of narrow linewidth fiber laser pumped mid-IR difference frequency mixing light source for methane detection [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2003, 42(3): 1263-1267.
- [6] EIBELHUBER M, SCHWARZL T, SPRINGHOLZ G, et al. Lead salt microdisk lasers operating in continuous wave mode at 5.3 μm wavelength [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(2): 021118.
- [7] CHANG J H, MAO Q H, FENG S J, et al. Theoretical and experimental investigations of the mid-IR DFG tuning property based on fiber laser fundamental lights [J]. Applied Physics B, 2011, 104(4): 851-859.
- [8] KOSTEREV A, WYSOCKI G, BAKHIRKIN Y, et al. Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis [J]. Applied Physics B, 2008, 90 (2): 165-176.
- [9] HORNBERGER C, KÖNIG M, RAI S B, et al. Sensitive photoacoustic overtone spectroscopy of acetylene with a multipass photoacoustic cell and a colour centre laser at 1.5 μm [J]. Chemical Physics, 1995, 190(2): 171-177.
- [10] CHEN W, MOURET G, BOUCHER D, et al. Mid-infrared trace gas detection using continuous-wave difference frequency generation in periodically poled RbTiOAsO₄ [J]. Applied Physics B, 2001, 72 (7): 873-876.
- [11] Bahrini C, Bénilan Y, Jolly A, et al. Pulsed cavity ring-down spectrometer at 3 μm based on difference frequency generation for high-sensitivity CH₄ detection [J]. Applied Physics B, 2015, 121 (4): 533-539.
- [12] XUAN H, ZOU Y, WANG S, et al. Generation of ultrafast mid-infrared laser by DFG between two actively synchronized picosecond lasers in a MgO: PPLN crystal [J]. Applied Physics B, 2012, 108 (3): 571-575.
- [13] PENMAN Z E, LOZA-ALVAREZ P, REID D T, et al. All-solid-state mid-infrared femtosecond optical parametric oscillator based on periodically-poled lithium niobate [J]. Optics Communications, 1998, 146 (6): 147-150.
- [14] CHANG J H, MAO Q H, FENG S J, et al. Widely tunable mid-IR difference-frequency generation based on fiber lasers [J]. Optics Letters, 2010, 35 (20): 3486-3488.
- [15] KRZEMPEK K, SOBON G, SOTOR J, et al. Widely tunable, all-polarization maintaining, monolithic mid-infrared radiation source based on differential frequency generation in PPLN crystal [J]. Laser Physics Letters, 2014, 11(10): 105103.
- [16] KO K H, KIM Y, KIM M H, et al. mW-class

- continuous-wave mid-infrared generation in the 4- μm region by using difference frequency generation with a MgO-doped PPCLN crystal [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2014, 65(12): 2033-2039.
- [16] 李晓芹, 蒋建, 王执山, 等. 光纤型宽带可调连续波差频产生中红外激光[J]. 光学学报, 2007, 27(10): 1807-1811.
- LI X Q, JIANG J, WANG ZH SH, et al. Widely tunable continuous-wave mid-IR difference frequency generation source with fiber laser and amplifier [J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27(10): 1807-1811.
- [17] 常建华, 杨镇博, 陆洲, 等. 一种新型的基于PPLN的多波长中红外激光光源[J]. 中国激光, 2013, 40(10): 44-48.
- CHANG J H, YANG ZH B, LU ZH, et al. A novel multi-wavelength mid-infrared difference frequency generation laser source based on PPLN [J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(10): 44-48.
- [18] FISCHER C, SIGRIST M W. Mid-IR difference frequency generation [J]. Topics in Applied Physics, 2003, 89: 97-143.
- [19] 曹家年, 张可可, 王琢. 可调谐激光吸收光谱学检测甲烷浓度的新方案研究[J]. 仪器仪表学报, 2010, 31(11): 2597-2602.
- CAO J N, ZHANG K K, WANG ZH. New scheme of gas detection with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2010, 31(11): 2597-2602.
- [20] 阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量环境空气中的甲烷含量[J]. 物理学报, 2005, 54(4): 1927-1930.
- KAN R F, LIU W Q, ZHANG Y J, et al. Absorption measurements of ambient methane with tunable diode laser [J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54 (4): 1927-1930.
- [21] 陈东, 张伯昆, 胡燮, 等. 基于差频中红外激光的痕量气体高分辨光谱检测研究[J]. 光子学报, 2012, 41(6): 678-683.
- CHEN D, ZHANG B K, HU X, et al. Research on high resolution trace gas detection based on the difference-frequency mid-infrared spectrometer [J]. Acta Photonica Sinica, 2012, 41(6): 678-683.

作者简介



戴峰, 2015 年于南京信息工程大学获得学士学位, 现为南京信息工程大学硕士研究生, 主要研究方向为非线性光频转换。

E-mail: finndai@163.com



Dai Feng received B. Sc. from Nanjing University of Information Science and Technology in 2015. Now he is a M. Sc. candidate in Nanjing University of Information Science and Technology. His main research interest is nonlinear optical frequency conversion.

常建华(通讯作者), 分别在 2000 年和 2005 年于东南大学获得学士学位和博士学位, 现为南京信息工程大学教授, 主要研究方向为非线性光学、固体激光器、光电传感器等。

E-mail: jianhuachang@nuist.edu.cn

Chang Jianhua (Corresponding author) received B. Sc. and Ph. D. both from Southeast University in 2000 and 2005, respectively. Now he is a professor in Nanjing University of Information Science and Technology. His main research interest includes nonlinear optics, solid state lasers and photoelectric sensor.