

## 专栏:光学传感器

**【特约主持人】董磊:国家优秀青年科学基金获得者**

**【主持人按语】**光学传感器具有精度高、反应快、非接触等优点,并且可测参数多,形式灵活多样,因此,光学传感器在环境监测、工业过程控制、航空航天、煤炭化工、国防安全等领域应用非常广泛,目前光学传感器的发展出现了两个新趋势:一是正走向高精度、微型化和低功耗,随着先进的微纳加工技术不断改进和升级,光学传感器核心部件体积越来越小、功耗越来越低,而测量精度越来越高;二是利用光纤质轻、径细、抗电磁干扰、抗腐蚀、耐高温、集信息传感与传输于一体等特点,解决常规检测技术难以完全胜任的测量问题。《音叉式石英晶振用于光声气体传感的研究进展》回顾了近年来基于音叉式石英晶振的石英增强光声光谱技术最新进展,基于石英增强光声光谱技术的气体传感器具有体积小、灵敏度高,能够检测体积小于  $1\text{ cm}^3$  的样品气体,在环境监测、医疗诊断、航空核电等领域有着广阔的应用前景;《基于  $\pi$  相移光纤布拉格光栅的超灵敏超声传感器研究》提出了一种基于  $\pi$  相移光纤布拉格光栅的超灵敏超声传感器。该传感器使用分布式反馈激光器为光源,采用平衡差分探测方法显著抑制了各种噪声,提高了探测的信噪比,解决了高温、高压和核辐射等极端环境下金属构件的在线服役状态检测难题。

# 音叉式石英晶振用于光声气体传感的研究进展

董磊,李尚志,尚智金,武红鹏

(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,太原 030006)

**摘 要:**旨在讨论基于音叉式石英晶振(石英音叉)的石英增强光声光谱技术最新进展及应用。从石英音叉的基本原理以及标准 32.7 kHz 石英音叉的局限性开始,介绍了新型石英音叉的设计及改进方案,然后依据石英音叉的振动模式,将其按照基频振动模式以及第一泛频振动模式进行分类并展开详细描述。此外,基于这些定制音叉的特性,介绍了它们应用于石英增强光声光谱气体传感领域的最新进展,阐述了基于新型定制石英晶振的石英增强光声光谱传感系统的稳定性以及可靠性。

**关键词:**石英增强光声光谱;定制石英音叉;振动模式;痕量气体传感

**中图分类号:**O433.4

**文献标志码:**A

痕量气体的检测和量化不仅对于气体传感技术的发展具有重要意义,而且在环境监测、医疗诊断、航空航天以及石油化工等领域都有着广泛的应用<sup>[1-6]</sup>。光学气体传感技术因其成本低、寿命长、灵敏度高、响应时间短等特点引起了社会各界的广泛关注并得到了快速发展<sup>[7-9]</sup>。石英增强光声光谱技术(QEPAS)是一种非常具有应用前景的光学气体传感技术。这种技术于 2002 年由美国莱斯大学 TITTEL 教授小组首次提出。作为

收稿日期:2021-08-23;修回日期:2021-11-03.

基金项目:国家重点研发计划(2019YFE0118200);国家自然科学基金(62175137;62075119;61805132);青年三晋学者(2017QNSJXZ-04);山西 1331 工程(1331KSC)。

作者简介(通信作者):董磊(1979-),男,河南新乡人,山西大学教授,主要研究方向为激光光谱传感技术,E-mail:donglei@sxu.edu.cn.

传统光声光谱技术(PAS)的一种改进和革新,QEPAS 技术使用了一个音叉式石英晶振(QTF)代替传统的宽带麦克风来探测光声信号<sup>[10-11]</sup>.QEPAS 技术不但保留了传统 PAS 技术中零背景噪声,波长独立性以及探测灵敏度正比于光功率等特点,而且还获得了较高的抗噪声干扰能力.一方面,它的响应带宽仅有 4 Hz,能够有效滤除响应带宽之外的环境噪声<sup>[12-13]</sup>.另一方面,QTF 可近似为一个声四极偶极子.当声源位于 QTF 远处时,这些声源产生的声波会以相同方向对 QTF 两振臂施加应力.在这样的振动模式下,QTF 两振臂会产生相同的电荷分布,导致没有压电信号输出,只有当声源位于 QTF 两振臂之间时(激光诱导声源处),声波才会推动 QTF 两振臂沿相反方向振动,产生压电电流,从而增强这种技术对环境噪声的抗干扰能力.

在目前报道的基于 QEPAS 技术的气体传感器中,大多使用商用的标准 QTF 作为声能转换器.这种标准 QTF 的共振频率为 32.7 kHz,品质因数  $Q$  在常压下可以达到 10 000,而且还拥有结构紧凑以及成本低廉等特点.在 2013 年以前,几乎所有被报道的 QEPAS 气体传感器中都使用了标准 QTF,发展了各种各样的小型便携式气体传感器<sup>[14-26]</sup>.然而标准 QTF 最初的设计被用于产生电子表、玩具等电子产品中的时间基准,不是专门为 QEPAS 而设计,因而其本身的一些特性限制了它在 QEPAS 中的应用和进一步的发展:

1)在 QEPAS 传感系统中,激光的调制频率通常设置为 QTF 的共振频率,待测目标气体在吸收聚焦在 QTF 振臂之间的调制激光后,通过非辐射能量弛豫过程产生声波,推动 QTF 振臂振动,然后 QTF 通过压电效应将声波转换成与目标气体浓度成比例的电信号.气体的非辐射弛豫过程包括碰撞引起的激发态分子从振转到平动能能量转移,其时间常数取决于特定的气体载体(通常是空气或  $N_2$ )和分子间的相互作用.为了确保能量传递速率能够有效地满足入射光束的快速调制过程,QTF 的共振频率  $f$  必须满足光声信号的产生条件  $f < 1/2\pi\tau_T$  ( $\tau_T$  为时间常数,一般在  $\mu s$  量级)<sup>[27-31]</sup>.由于标准 QTF 高的共振频率(32.7 kHz),使得一些弛豫率较低的气体分子(如  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  等)通过碰撞退激发产生的声波能量转移速率无法高效地满足激光的快速调制过程,从而影响了光声信号有效产生<sup>[32]</sup>.

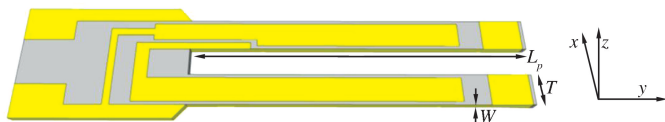
2)为了有效推动 QTF 两振臂反向振动,激励光源的光束必须无阻挡地通过 QTF 的振臂间隙,否则会产生较大的背景噪声,从而影响系统的灵敏度.标准 QTF 的振臂间隙仅有  $300 \mu m$ ,所以对激励光源的光束质量有着极高的要求,增加了光路准直的难度.特别是对于一些发散角较大的光源,例如中红外量子级联激光器(QCL)、发光二极管(LED)光源以及太赫兹(THz)光源等,就需要更多复杂的装置来进行光束准直.

为解决上述问题,2013 年以来学者以低共振频率、大振臂间隙为设计目标,设计出多种不同结构的新型音叉,并成功将其应用于 QEPAS 气体传感系统中,进一步拓宽 QEPAS 技术的应用领域.本文总结了多种新型的石英音叉的特点以及它们在 QEPAS 传感技术中的应用进展.首先讨论了定制石英音叉的设计方案和理论基础,然后详细描述了各种新型定制音叉的尺寸及其特征,并根据不同定制音叉的频率振动模式对它们进行了分类及讨论.

## 1 石英音叉的设计方法

### 1.1 石英音叉的模型建立

QTF 可以被看作是由 2 个完全相同的悬臂梁耦合成的一个低损耗的石英桥,如图 1 所示.QTF 两振臂所在平面的弯曲振动模式可以分为同相(对称)和反相(反对称)模式.在基于 QEPAS 技术的传感系统中,只有反相模式才能被激光诱导声波激发,产生压电电流<sup>[33-34]</sup>.QTF 的每个振臂都可以看作是一个悬臂梁,QTF 的共振频率可以通过计算独立悬臂梁的共振频率来估算.在这种近似中,振臂的一端为自由运动,另一端为静止端.在小幅度振动下,每个振臂的运动都可以用一维模型来描述.真空中的 QTF 共振频率<sup>[35-38]</sup>



$L_p, T, W$  分别代表音叉振臂的长度,宽度以及厚度

图1 新型定制石英音叉的结构示意图<sup>[34]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of the custom QTF<sup>[34]</sup>

$$f_0 = \frac{\pi T}{8\sqrt{12}L_p^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} v_n^2, \quad (1)$$

其中,  $\rho = 2\ 650\ \text{kg/m}^3$  是石英密度,  $E = 72\ \text{GPa}$  是 QTF 石英的弹性模量.  $L_p$  和  $T$  是音叉振臂的长度和宽度.  $\nu_n$  是一个常量, 其中  $n = 0, 1, 2, \dots$  代表泛频次数, 且规定  $\nu_0 = 1.194$  代表基频模式,  $\nu_1 = 2.988$  代表第一泛频模式. 考虑到 QTF 在流体介质中振动时会引起流体的运动, 从而引起能量损失(部分能量转移到流体或主体)和流体反作用产生的附加惯性. 因此, 可以通过考虑流体的反作用力来模拟这种情况. 该反作用力由以下 2 项组成: 电阻项(通过声损耗导致能量耗散)和反作用项(流体运动导致的附加惯性). 考虑到这 2 种影响, QTF 单个振臂的振动分布可以由欧拉-伯努利方程来表示<sup>[39]</sup>

$$El_y \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + C_d \frac{\partial y}{\partial t} + (\rho A + u) \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0, \quad (2)$$

其中,  $C_d$  是考虑了能量损失的阻尼参数,  $u$  是单位长度的附加质量,  $t$  是时间,  $x$  和  $y$  为空间坐标方向, 如图 1 所示. 如果阻尼参数可以忽略并且  $u \ll \rho A$ , 则多余的质量项会导致 QTF 的共振频率相对于真空中发生偏移, 偏移量

$$\Delta f = \frac{f_n - f'_n}{f'_n} = -\frac{1}{2} \frac{u}{\rho A}. \quad (3)$$

增加的质量与流体介质的密度  $\rho_0$  成正比. 由于气体中的压力  $P$  与密度  $\rho_0$  之间的关系为  $P \propto \rho_0$ , 因此  $\Delta f$  随气体压力线性变化, 并且可以将(3)式更改为

$$f_n(p) = f_{n,\text{vac}} - k_{p,n} P, \quad (4)$$

其中,  $k_{p,n} = f_{n,\text{vac}} u / (2\rho WT)$ . 由流体中的声学损耗导致的能量耗散会导致共振模式下的  $Q$  因子减小. 可以引入一个流体阻尼参数, 该参数与流体的密度  $\rho_n$  和黏度  $\eta$  成正比. 假设黏度  $\eta$  不会随压力  $P$  发生显著变化, 那么流体阻尼对  $Q$  因子的影响可以用气压下的能量损失  $1/Q(P)$  表示. 考虑到以下形式的阻尼参数:  $C_d = a \sqrt{P}$ <sup>[40]</sup>, 其中  $a$  是 QTF 特有的参数, 与压力相关的  $Q$  因子

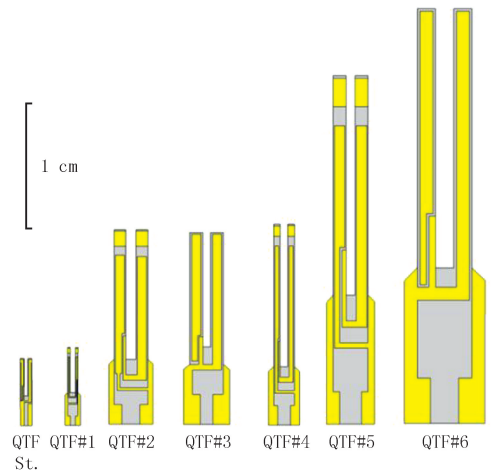
$$Q(P) = \frac{Q_0}{1 + Q_0 a \sqrt{P}}, \quad (5)$$

其中,  $Q_0$  是真空条件下的  $Q$  因子. 对于由 2 个彼此相对振荡的悬臂组成的音叉来说, 尽管其振臂在运动, 但是质心仍保持在固定位置. 相反地, 一个共振的单悬臂梁则具有振动的质心. 这种运动会耗散能量, 而在平衡状态的 QTF 中则不存在此耗能途径. 在悬臂梁中, 由于质心运动引起的损耗通常很大, 这会导致  $Q$  因子减小几个数量级. 这也解释了石英音叉能被广泛地应用于 QEPAS 技术中的原因.

## 1.2 新型 QTF 的设计及表征

QTF 的共振频率  $f_{n,\text{vac}}$  可以使用(1)式估算, 但是很难通过简单的方法来预测 QTF 的  $Q$  因子, 因为有很多外在和内在损耗机制会对它的数值产生影响. 外在损耗机制来自于周围介质的相互作用, 而固有损耗机制包括支撑损耗(与其支撑结构的相互作用)以及热弹性损耗. 此外, 加工精度、晶体质量和镀层图案等不可预测因素也会影响最终的  $Q$ . 文献[33, 41]设计、制造和评估了一系列具有不同振臂间隙、长度和宽度以及晶体厚度的 QTF, 找出了 QTF 的电学参数及性能与其相关尺寸的依赖关系. 图 2 显示了 7 种不同 QTF 设计的示意图.

表 1 比较了在真空条件下得到的基频振动模式的实测基频共振频率  $f_{0(\text{exp})}$  和相应的  $Q_0$  因子, 以及使用(1)式计算的理论基频共振频率  $f_{0,\text{vac}}$ . 在表 1 中, 还列出了在大气压下测得的电阻  $R$  和  $Q$



灰色区域代表裸露的石英, 黄色区域代表镀金的电极图案, QTF St. 为标准音叉.

图2 在  $x$ - $z$  平面视图下的标准音叉以及 6 种定制音叉<sup>[33]</sup>  
Fig.2 Standard QTF and 6 custom QTFs in the  $x$ - $z$  plan view<sup>[33]</sup>

因子( $Q_{\text{atm}}$ ),其中,实验与理论之间的微小差异( $<5\%$ )是由于电极金层的额外质量、石英的弹性模量与晶轴取向的相关性以及建模时的 QTF 与实际加工的 QTF 之间的几何偏差引起的。

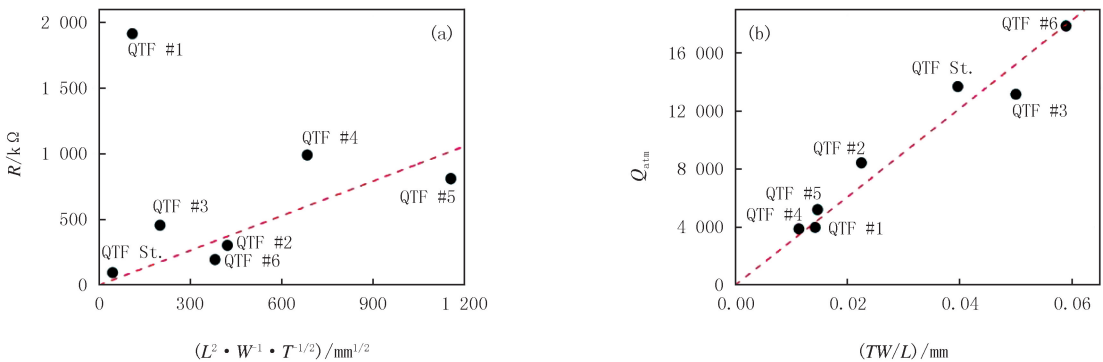
表 1 7 种石英音叉的理论和实验参数<sup>[34]</sup>

Tab. 1 Theoretical and experimental parameters of the 7 QTFs<sup>[34]</sup>

QTF 类型	$f_{0,\text{vac}}/\text{Hz}$	$f_{0(\text{exp})}/\text{Hz}$	$Q_0$	$Q_{\text{atm}}$	$R/\text{k}\Omega$
QTF St.	32 743.61	32 762.84	88 719	13 690	94.6
QTF #1	13 746.59	14 049.20	10 862	3 980	1 913.3
QTF #2	7 577.81	7 230.27	36 564	8 400	301.7
QTF #3	8 419.79	8 439.51	47 020	13 150	455.6
QTF #4	3 479.25	3 456.69	23 282	3 880	990.2
QTF #5	2 913.42	2 869.07	34 800	5 210	810.1
QTF #6	4 176.48	4 250.01	50 130	17 850	194.1

图 3 显示了 QTF 基频振动模式在一个大气压的情况下测量得到的 QTF 电阻和  $Q$  因子(参见表 1)相对于 QTF 几何参数的关系.理论上 QTF 的  $R$  与其几何参数有关,  $R$  与  $L_p^2/WT^{1/2}$  相关,但 QTF #1 和 QTF #4 除外.这是由于不同 QTF 镀层图案的电荷收集效率不同.值得注意的是,  $Q$  因子与  $WT/L_p$  之间也存在线性关系(见图 3(b)).该结果允许根据 QTF 振臂的尺寸从经验上预测  $Q$  因子的趋势,为设计新型音叉提供了参考。

对于 QEPAS 应用而言, QTF 的  $R$  应该尽可能减小以增强压电耦合,而品质因子  $Q$  要保持在尽可能高的水平.可以通过增加  $W$  和  $T/L_p$  的比率来实现这 2 个条件.然而 QTF 的共振频率  $f$  会随着  $T/L_p$  的增加而增加,为保证气体中的热波能量转移速率能满足激光诱导的分子振动激励的快速变化,共振频率  $f$  不应该超过 40 kHz.因此,基于上述设计思路,新型 QTF 已经成功和 QEPAS 传感技术相结合,并应用于痕量气体检测领域。



(a) 音叉的电阻与比率  $L^2/WT^{0.5}$  之间的关系,红色虚线代表 QTF St. 与 QTF #2, 3, 5, 6 之间的最佳线性拟合,拟合公式为  $R=nL_p^2/WT^{1/2}$ , 其中  $n=0.346 \text{ k}\Omega/\text{mm}$ ; (b) 音叉的品质因数与比率  $TW/L$  之间的关系,红色虚线代表最佳的线性拟合,拟合公式为  $Q=mWT/L_p$ , 其中  $m=3.04 \times 10^5 \text{ mm}^{-1}$ . 所有的测量均在大气压下进行。

图 3 7 种音叉的特性<sup>[34]</sup>

Fig. 3 Characteristics of 7 custom QTFs<sup>[34]</sup>

## 2 基于基频振动模式的 QTF 及其应用

制作 QTF 的晶片是从石英晶体上沿晶体的  $x$  轴旋转  $2^\circ$  切割得到的,所以该晶片的振动模式就是 QTF 的振动模式<sup>[33,42]</sup>.按照振动频率的不同,可以将 QTF 的振动模式分为基频振动模式和泛频振动模式.QTF 的共振频率可以根据(1)式来计算,泛频振动模式下的共振频率要远大于基频振动模式,由于在 QEPAS 应用中, QTF 的  $f$  不应该超过 40 kHz,所以部分定制 QTF 只适用于基频振动模式。

### 2.1 普通 7.2 kHz 定制 QTF

在新型定制 QTF 中,有一款基频共振频率为 7.2 kHz,振臂间隙为 0.8 mm 的 QTF #2 被广泛应用于



QEPAS 传感器中.如图 4 所示,这款新型定制音叉的结构与标准音叉相似,此外其整体尺寸是标准音叉的 4.6 倍,并且共振频率降低为 7.2 kHz.由于它的第一泛频共振频率为 45.2 kHz,因此该 QTF 在 QEPAS 领域中仅适用于基频振动模式下的使用.

为了和标准 QTF 作对比,2 种 QTF 的结构参数与电学参数被列在表 2 中.由于 QEPAS 传感器的探测灵敏度与激发功率成正比,使用大功率激光器做激发源可以有效提升探测灵敏度<sup>[5,28]</sup>.而目前的高功率激光器大都体积庞大,操作复杂并且价格昂贵,所以人们更倾向于使用光纤放大器来对 DFB 激光器进行外部光放大,从而提高传感器的探测灵敏度.但由于激光束经过光纤放大器后光斑较大,无法直接通过标准 QTF 的振臂间隙,所以会产生较高的背景噪声.2015 年,董磊教授实验组使用了上述共振频率为 7.2 kHz 的新型 QTF 与掺铒光纤放大器(EDFA)结合,并成功应用于 QEPAS 传感领域,在保持背景噪声不变的情况下,实现了对基于 QEPAS 技术的硫化氢传感器性能的增强<sup>[43]</sup>.

除此之外,在 QEPAS 传感系统中,微型声学谐振腔(AmRs)也是提升传感器性能的重要部件之一,AmRs 通常与 QTF 结合构成声学探测模块(ADM).在目前的 QEPAS 传感器中,通常使用“在轴”ADM 装置提升二者之间的声学耦合效率<sup>[44-49]</sup>.与未装配谐振腔的裸 QTF 相比,“在轴”ADM 结构可以提供约 30 倍的信噪比增益.如图 5 所示,“在轴”ADM 结构通常包含 2 个相同的不锈钢细管,它们对称地放置在 QTF 振臂间隙的 2 侧,不锈钢细管与 QTF 之间的距离小于 100  $\mu\text{m}$ ,从而起到限制声波和进一步推动 QTF 振臂振动的作用.然而 QTF 的插入会使得管子中声学驻波的共振模式失真,导致压力场的放大系数减小.谐振腔的最佳长度  $L = l_1 + l_2$  应该处于  $\lambda/2 < L < \lambda$  范围内,其中  $\lambda$  是声波的波长.

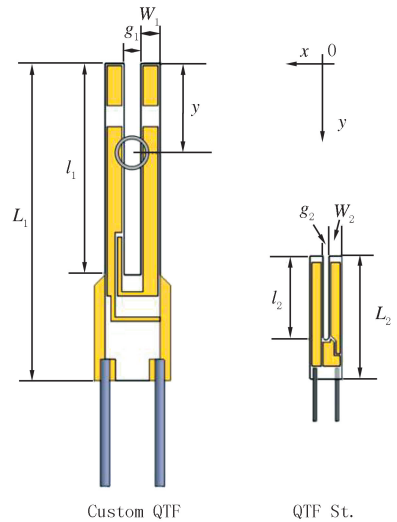
表 2 7.2 kHz 定制音叉与标准音叉在大气压情况下的几何尺寸与电学参数

Tab. 2 Geometrical dimensions and electrical parameters of 7.2 kHz custom QTF and standard QTF under atmospheric pressure

音叉类型	几何参数				电学参数		
	$g/\mu\text{m}$	$l/\text{mm}$	$w/\text{mm}$	$L/\text{mm}$	$f_0/\text{Hz}$	$Q$	$R/\text{k}\Omega$
定制音叉	800	10	0.9	15	7 205	8 536	286
标准音叉	300	3.8	0.6	6	32 768	12 000	120

可以通过减小 2 个谐振腔之间的距离来降低声学模式的失真程度,但 2 个管子不能相距特别近,否则阻尼效应会占据主导.对于 32 kHz 的标准 QTF 而言,管子和 QTF 之间的最佳距离为 25~50  $\mu\text{m}$ .事实上,由于 QTF 的插入引起的声学模式的失真可以通过放置一个单管谐振腔来显著抑制,在单管的中心部位开有一对对称的狭缝小口,即声压波腹正好位于 QTF 所处的位置,此时单管谐振腔更接近于一个理想的一维声学谐振腔.单管的长度  $\approx 1$  cm,内径  $< 300$   $\mu\text{m}$ .对于振臂间隙仅有 300  $\mu\text{m}$  的标准 QTF 而言,这种装置搭建以及光学校准是非常困难的,所以单管“在轴”结构并不适用于标准 QTF.

文献[50]首次报道了基于上述 7.2 kHz 定制 QTF 的单管在轴 ADM 装配(SO-QEPAS),并对管子的尺寸参数进行了实验优化.如图 6 所示,管子的最佳内径和长度分别为 650  $\mu\text{m}$  和 38 mm.并且由于此单管谐振腔非常接近于理想的一维声学谐振腔,所以根据最佳的谐振腔参数,QEPAS 传感器的信噪比增益因子可以达到 130,相比双管“在轴”装配中 30 倍的增益因子,该单管“在轴”装配与上述振臂间隙为 0.8 mm 的定制 QTF 结合展现出了更为优越的性能.



其中定制音叉装配有“在轴”谐振腔结构, $y$ 为谐振腔中心与音叉顶端的距离, $l, w, g$ 分别代表音叉的振臂长度,宽度以及臂间间隙.

图4 新型 7.2 kHz 定制音叉与标准音叉的尺寸对比<sup>[43]</sup>  
Fig. 4 Comparison of the size of the 7.2 kHz<sup>[43]</sup> custom QTF and the standard QTF

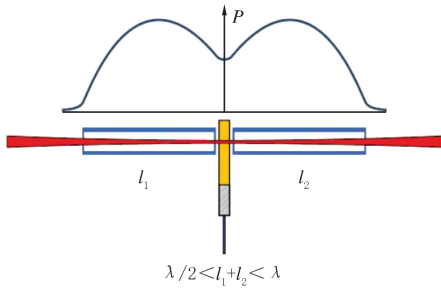


图5 “在轴”声学探测模块中的声压分布示意图  
Fig.5 Schematic diagram of sound pressure distribution in the “on-axis” acoustic detection module

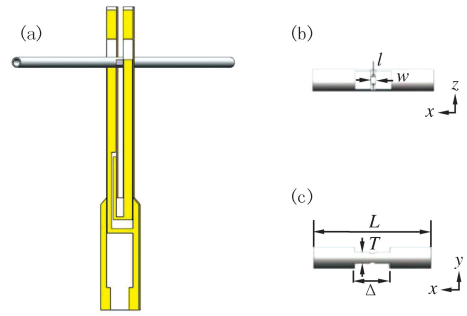


图6 单管“在轴”ADM结构示意图以及该单管的尺寸参数  
Fig.6 Schematic diagram of the single-tube “on-axis” ADM structure and the size parameters of the single-tube

### 2.2 基于振臂结构修饰的定制 QTF(QTF-T,QTF-G)

在保持 QTF 高品质因数的同时降低其共振频率是提高 QEPAS 传感器性能的直接方法.根据(2)式可以很好地预测石英音叉面内弯曲模式下的共振频率.而 Q 因子取决于 QTF 振臂中的所有能量耗散机制,其中主要包含周围流体的阻尼,振臂与其支撑件的相互作用以及热弹性阻尼,然而这些损耗机制在很大程度上取决于 QTF 振臂的尺寸,因此可以通过减小振臂长度以及增加振臂厚度和宽度来增加基频振动模式的品质因数<sup>[51-53]</sup>.除了对 QTF 振臂的尺寸进行优化之外,还可以通过对 QTF 振臂的结构进行修饰,从而进一步增加其品质因数.2018 年,Vincenzo 教授研究小组通过模拟优化音叉的尺寸参数,设计出一款谐振频率为 16 kHz 的新型 QTF(QTF-S08)并对其进行振臂结构修饰.这种 QTF 的振臂长度(L)和宽度(T)分别为 9.4 mm 和 2.0 mm,并且振臂间距为 0.8 mm<sup>[54]</sup>.目前已经提出了 2 种对音叉振臂进行修饰的方法:

1)基于锤型振臂的 QTF.当音叉的振臂以共振频率振动时,沿振臂产生的应力会引起石英材料的局部极化,并在其表面产生电荷.极化取决于石英压电张量的应力场,而应力场主要集中在振臂基座和 QTF 振臂之间的支撑交界处,并向支撑区域扩散,如图 7(a-b)所示.其中振臂的形变是由于声波撞击音叉振臂顶部附近产生的应力场引起的.如果在振臂的自由端增加一些额外的质量,QTF 的振动幅度将会增大,并且其共振频率也会相应降低.从这些考虑出发,在 QTF 振臂顶部作锤形结构修饰,其中振臂的宽度 T 沿振臂的轴线

并不是恒定的.振臂的宽度函数  $T(x) = \begin{cases} T_1, x \in [0, L_0] \\ T_2, x \in [L_0, L_1] \end{cases}$ .

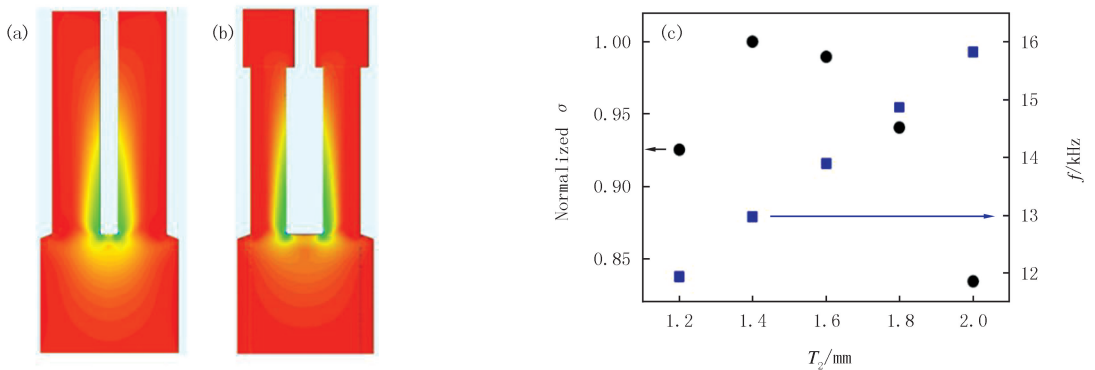


图7 分别为通过COMSOL软件模拟的QTF-S08(a)以及QTF-S08-T(b)的应力场分布;(c) T型音叉中的归一化应力场强度以及共振频率和 $T_2$ 之间的关系<sup>[54]</sup>  
Fig.7 Stress field distribution of QTF-S08(a) and QTF-S08-T(b) simulated by COMSOL software;(c) Relationship between the normalized stress field intensity, resonance frequency and  $T_2$  in the QTF-S08-T<sup>[54]</sup>

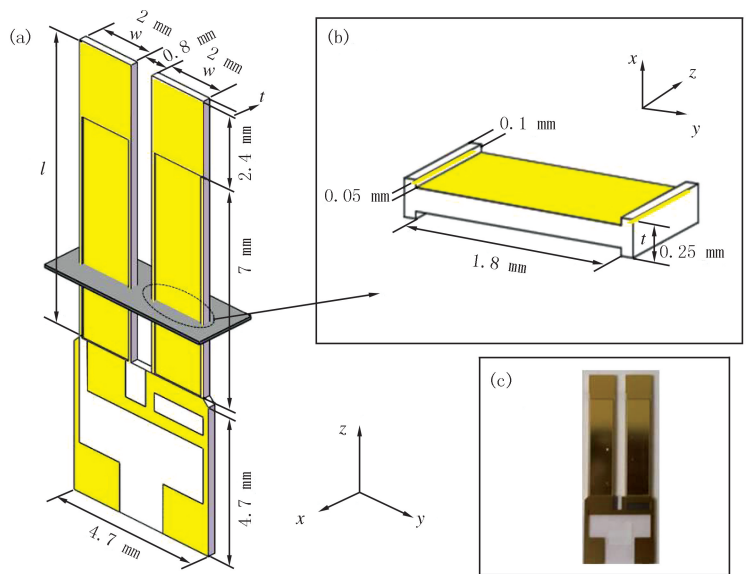
这种振臂形状称之为 T 形或锤形振臂.其中  $L_0$  可通过在基频振动模式下振臂的有效质量来确定,其大约是单个振臂质量的 1/4,即  $L_0 = L/4 = 2.4$  mm.如图 7(c)所示,利用 COMSOL 有限元分析软件可以分析

不同宽度音叉振臂上的应力场分布,当  $T_2=1.4$  mm 时的应力场强度最强,并且共振频率降低为 13 kHz. 因而具有 T 形振臂的新型 QTF 的最佳振臂尺寸为  $T_1=2.0$  mm,  $T_2=1.4$  mm,  $L_0=2.4$  mm 和  $L_1=9.4$  mm, 将这种新型音叉命名为 QTF-S08-T.

2) 基于沟槽型振臂的定制 QTF. 根据之前的讨论,当共振频率降低时,品质因数也会降低,并且 QTF 的电阻也会随之增加. 而为了保持低的电阻,就必须优化 QTF 电极之间的耦合以及共振模式. 这可以通过在 QTF-S08 振臂的每个表面上均刻蚀一个矩形凹槽来实现. 通过在振臂上下表面上刻出深度为  $50\ \mu\text{m}$  的凹槽,并且凹槽和振臂的侧面边缘之间的区域宽度固定为  $100\ \mu\text{m}$ ,使得 QTF 能够保持良好的机械阻力和足够的刚度. 并且刻蚀区域相当于总体厚度的 40%. 另外通过将中心电极沉积在沟槽表面可以有效增强压电耦合,同时减小等效电阻. 这些结构修饰并不会影响 QTF 的品质因数. 图 8(a-c) 显示了在两振臂表面上均带有沟槽的 QTF-S08, 以下将其命名为 QTF-S08-G<sup>[55]</sup>.

这两款基于振臂结构修饰的新型 QTF 已经被应用于 QEPAS 传感领域中. 其中 QTF-S08-T 的基频振动频率为 12.4 kHz, 品质因数是 15 540. 被用于乙炔 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) 气体的监测<sup>[56]</sup>. 实验装置见图 9. 中心波长为  $10.337\ \mu\text{m}$  的 QCL 激光器被使用作为激发光源, 采用波长调制技术, 通过前置放大器和锁相放大器将信号进行解调放大, 在锁相放大器积分时间为 10 s 时, 通过对 AmRs 的腔长和内径进行优化, 使得乙炔的最低探测极限可以达到  $10^{-8}$ .

文献<sup>[55]</sup>首次报道了基于上述 QTF-S08-G 的一氧化碳 QEPAS 传感系统. 实验装置如图 10 所示, 通过选择位于  $2\ 169.2\ \text{cm}^{-1}$ , 线强为  $4.5 \times 10^{-19}\ \text{cm}/\text{mol}$  的 R(6)CO 吸收线, 避免了空气其他气体的干扰. 在 1 s 的积分时间下, 其  $1\sigma$  最小探测极限可以达到  $7 \times 10^{-9}$ , 相比非分散红外吸收光谱技术 (NDIR) 提高了约 1 个数量级. 并且该装置已经成功地应用在了大气 CO 的实时监测中, 通过将监测结果与中国环境监测中心使用 NDIR 方法检测的结果进行对比, 发现二者有着很好的一致性 (见图 11).

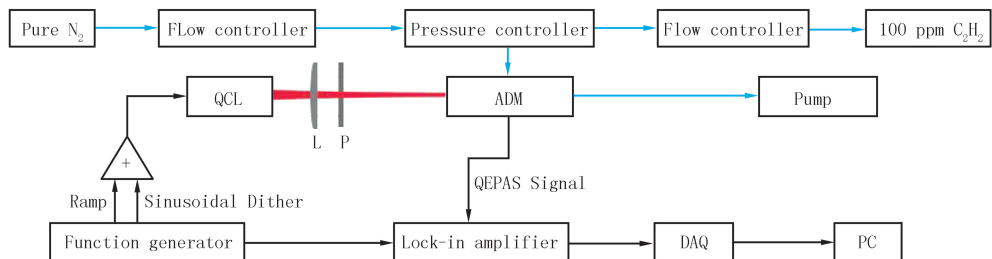


(a) 结构示意图, 其中金色代表音叉表面的沟槽部分; (b) 振臂表面沟槽; (c) 实物图.

图8 QTF-S08-G<sup>[55]</sup>

Fig. 8 QTF-S08-G<sup>[55]</sup>

文献<sup>[55]</sup>首次报道了基于上述 QTF-S08-G 的一氧化碳 QEPAS 传感系统. 实验装置如图 10 所示, 通过选择位于  $2\ 169.2\ \text{cm}^{-1}$ , 线强为  $4.5 \times 10^{-19}\ \text{cm}/\text{mol}$  的 R(6)CO 吸收线, 避免了空气其他气体的干扰. 在 1 s 的积分时间下, 其  $1\sigma$  最小探测极限可以达到  $7 \times 10^{-9}$ , 相比非分散红外吸收光谱技术 (NDIR) 提高了约 1 个数量级. 并且该装置已经成功地应用在了大气 CO 的实时监测中, 通过将监测结果与中国环境监测中心使用 NDIR 方法检测的结果进行对比, 发现二者有着很好的一致性 (见图 11).



QCL为中红外激发光源, L为透镜, P为小孔光阑, DAQ为数据采集卡.

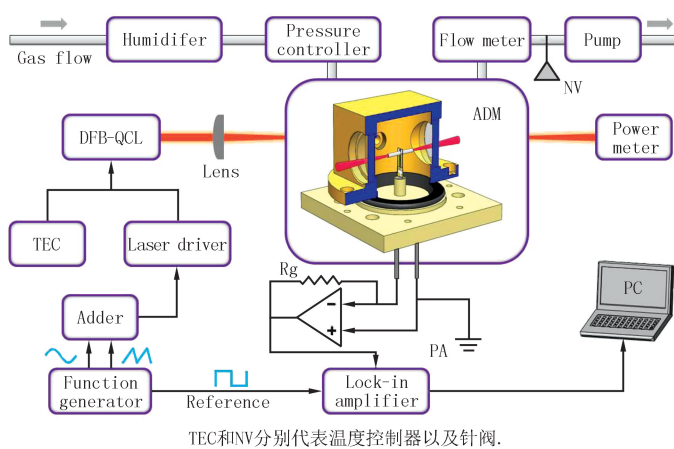
图9 基于QTF-S08-T的 $\text{C}_2\text{H}_2$ -QEPAS传感系统装置示意图

Fig. 9 Schematic diagram of  $\text{C}_2\text{H}_2$ -QEPAS sensing system based on QTF-S08-T

### 3 基于泛频振动模式的 QTF 及其应用

当测量能量弛豫速率较低的气体 (例如 CO,  $\text{CO}_2$  和 NO) 时, 为了确保目标气体吸收能量的转移速率能

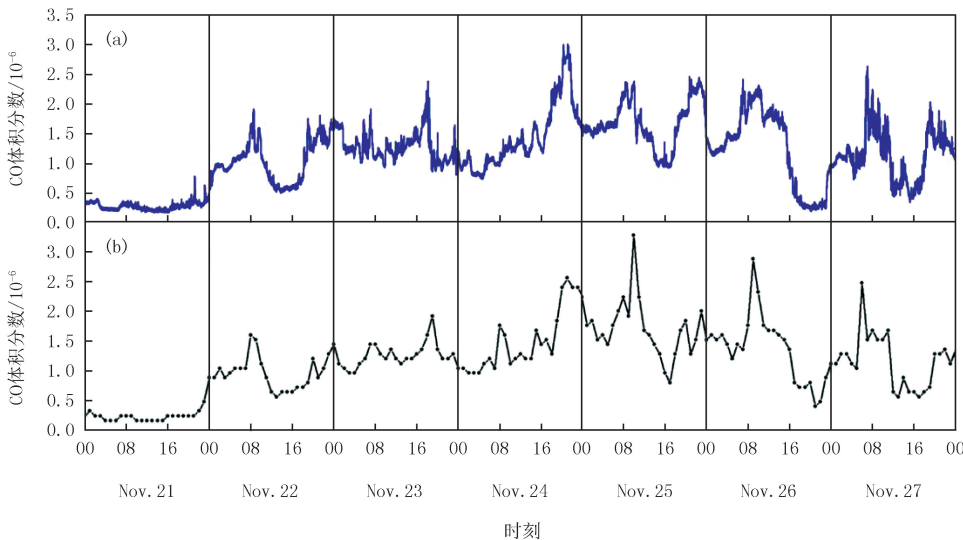
够有效地满足入射激光辐射的快速调制,研究者通常将弛豫促进剂(通常为  $H_2O$  或  $SF_6$ )添加到气体样品混合物中,以有效地增强了目标气体的能量转移速率,从而增强 QEPAS 信号<sup>[5,57]</sup>.但是这需要对促进剂气体浓度进行准确的测量并使用额外的传感器校准.对于低弛豫率气体而言,工作频率需要被降低至满足条件  $f \ll 1/2\pi\tau_T$ .这是新型 QTF 的主要设计理念之一.并且随着 QTF 的基频频率的降低,它的第一泛频共振频率也会随之降低.这也为 QEPAS 气体传感技术在 QTF 第一泛频振动模式下的实施和应用提供了条件.



TEC和INV分别代表温度控制器以及针阀.

图10 基于QTF-S08-G的CO-QEPAS传感系统实验装置图<sup>[55]</sup>

Fig.10 Schematic diagram of QEPAS-based CO sensor system using a novel grooved QTF<sup>[55]</sup>



(a)基于QTF-S08-G的CO-QEPAS传感系统的检测数据;(b)中国环境监测站基于NDIR方法的检测数据.

图11 2018年11月山西大学校园内CO气体连续7 d的监测数据<sup>[55]</sup>

Fig.11 Continuous 7 d monitoring of atmospheric CO concentrations measured in Nov. 2018 on the Shanxi University campus, China<sup>[55]</sup>

通过(1)式可知, QTF 在第一泛频模式下的共振频率比基频模式下高 6.2 倍.而对于 32 kHz 的标准 QTF,它的第一泛频模式的共振频率为 200 kHz,所以无法应用于 QEPAS 传感系统中.然而, QTF 在泛频模式下会表现出比基频模式更高的品质因数,这是因为损耗机制既取决于 QTF 的共振频率,也取决于共振模式的振动动力学.其中主要的损耗来自于 QTF 振动时周围介质所引起的阻尼衰减,相对于基频模式,当 QTF 以泛频模式振动时,空气阻尼会大大降低.如果能够通过设计获得第一泛频共振频率小于 40 kHz 的 QTF,有望通过其高 Q 使探测灵敏度进一步提升.

QTF 的第一泛频弯曲模式下有 2 个波腹,因而可以等效成 2 个耦合的质点,且每个质点都位于波腹处并且反相振荡,如图 12(b)所示为第一泛频共振模式下 QTF 振臂的振动位移模型.同时这 2 个波腹质点确定了沿 QTF 振臂方向振动幅度最大的位置,在 QEPAS 传感器中,光声信号的大小在一定程度上取决于激光光束沿 QTF 对称轴的位置,当光束位于振动曲线的波腹处时,产生的声波与其振动模式完美地吻合,从而使 QEPAS 信号达到最大值.通过逐步扫描和测量沿 QTF 对称轴的激光束的位置就可以获得相应的



QEPAS 峰值信号,从而确定沿 QTF 对称轴的最佳激光聚焦位置.基于上述理念,一些应用于泛频模式的定制 QTF 被设计和报道.

### 3.1 基于四极图案电极镀层的 QTF

一些基频频率较低的 QTF 已经实现了在第一泛频共振模式下的应用,开发出了 2 种创新的 QEPAS 传感技术:1)双波腹激发 QEPAS 技术.一束激光束同时激发在第一泛频模式下工作的 QTF 的 2 个共振波腹振动点<sup>[58]</sup>,利用双声共振腔创造了信噪比增益的最高纪录.2)基于频分复用方法的双气体 QEPAS 探测技术,其中 2 个独立的激励光源各自激发基频和第一泛频模式的波腹点,从而能够同时探测 2 种目标气体<sup>[59]</sup>.

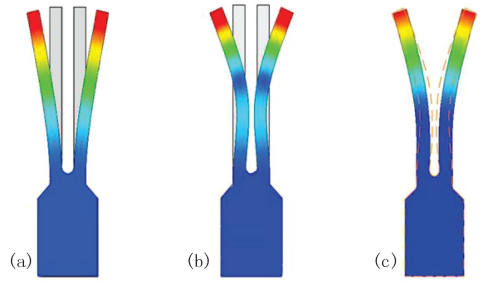
由于 QTF 表面不同位置有不同的应变场,方向相反的应变场应该使用不同极性的电极.对于基频模式,应力(以及由此产生的电荷)在相邻的振臂侧表面之间方向相反,但沿振臂长度方向保持不变,因此,几乎所有 QEPAS 传感器中使用的 QTF 电极镀层分布均采用四极模式.这与平面内基频振动模式下所产生的电荷分布相匹配<sup>[60]</sup>.值得一提的是四极图案镀层的 QTF,也可以实现对第一泛频模式所产生的压电电荷收集.这为 QTF 基频和泛频同步激发提供了必备条件.

文献[59]中利用频分复用技术,开发了一种基于新型定制 QTF 的双气体 QEPAS 传感系统.这种定制 QTF 的振臂长度、宽度、厚度以及振臂间隙分别为 17 mm,1 mm,0.25 mm 和 0.7 mm,具有 2.8 kHz 的基频共振频率和 17 kHz 的第一泛频共振频率(QTF #5).来自独立调制的激光器的 2 束激光分别聚焦在 QTF 振臂间隙的 2 个不同位置,通过施加 2 个频率分别等于 1.4 kHz 和 8.5 kHz 的正弦调制信号到 2 个激励光源的输出电流,并且采用 2f 波长调制技术同时激发 QTF 的基频和第一泛频共振模式.这 2 种振动模式之间的共振频率差确保了不同目标气体产生的光声信号不会互相干扰.如图 13 所示,为该 QTF 的各种振动模式示意图.与以前的多气体 QEPAS 传感器相比,这种新型 QEPAS 技术以简单的装置和较小的传感器尺寸实现了双气体的实时连续监测.

图 13 显示了近红外光谱范围内 QEPAS 传感器利用频分复用技术对 H<sub>2</sub>O 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体的同步探测的光谱图,其中 H<sub>2</sub>O 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的 2f 光谱分别每 60 s 和 100 s 采集一次,可以发现由于基频和第一泛频之间有共振频率差,所以并没有信号串扰的现象产生.

### 3.2 基于八极图案电极镀层的定制 QTF

四极图案的电极镀层分布由于与平面内基频模式振动产生的电荷分布相匹配,因此可以高效收集基频



使用从蓝色(弱)到红色(强)的色标来表示QTF振臂的弯曲程度(c)中的金色虚线表示仅在第一泛频振动模式下激发QTF时的振臂弯曲.

图12 在(a)基频振动模式,(b)第一泛频振动模式和(c)2种模式组合振动下的QTF振臂弯曲示意图<sup>[59]</sup>

Fig. 12 Illustrations representing the deformation of the QTF prongs vibrating in the fundamental flexural mode(a), the 1st overtone flexural mode(b) and the combined vibration of both modes(c), respectively<sup>[59]</sup>

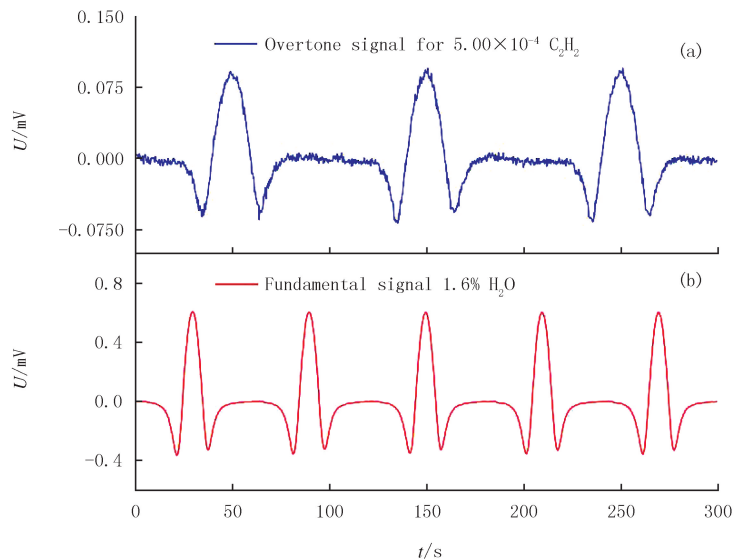


图13 利用基于QTF基频和第一泛频模式组合振动的QEPAS传感器得到的双气体同步测量图<sup>[59]</sup>

Fig. 13 Simultaneous dual-gas measurements using a QEPAS sensor based on combined vibration motion of a QTF<sup>[59]</sup>

振动产生的压电电荷.这种电极镀层图案虽然能实现双气体监测,但第一泛频振动模式激发电荷收集效率不高.为解决这一问题,研究者通过分析沿 QTF 振臂的应力场分布,提出了一种八极电极图案,实现了第一泛频振动模式下的电荷有效收集.根据之前音叉振动原理的讨论,音叉振臂电荷的极化取决于应力场的分布,对于基频振动模式,应力(以及由此产生的电荷)的方向在相邻的振臂侧表面之间交替,但沿振臂长度保持不变,如图 14(a)所示,因此电极镀层选用四极图案是最佳的选择.然而对于第一泛频模式,在 QTF 振臂相邻表面上的应力方向相反.而且由于存在零应力点,电极图案必须沿振臂表面分段区别,以使电极正负与应力场分布相匹配(见图 14(b)).因此需要双四极电极布局分布,即八极电极图案,以实现最佳的电荷收集<sup>[61]</sup>.

图 14 中的八极图案 QTF(QTF-O)和四极图案 QTF(QTF-Q)的振臂尺寸相同,均为长度 17 mm,宽度 1 mm,厚度 0.25 mm.对于 QTF-O,沿振臂的零应力点出现在距振臂支撑基座 3.8 mm 处,因而考虑将 2 个四极镀层图案用于 QTF-O 的电极布局设计.其中一个四极图案镀层的侧电极通过小的电极条与另一部分的中心电极相连接.无论是对于四极还是八极结构,它们的侧面电极长度都在顶部减小,并在振臂顶端缠绕,以连接沉积在 QTF-Q(QTF-O)相对表面上的 2 个中心(侧面)电极.

在大气压下,QTF-Q 和 QTF-O 在基频和第一泛频模式下的光谱响应如图 15(a-b)所示.QTF 振动模式的共振曲线具有洛伦兹线形,并且共振峰的展宽与振臂中发生的能量损耗是成比例的.通过使用洛伦兹函数拟合每个共振曲线,可以确定其共振峰值,频率及半高全宽(FWHM).如上所述,尽管四极图案电极结构被设计是为了增强 QTF 基频模式的激发,但是它同样能够激发第一泛频模式,而在 QTF-O 中,基频模式则被完全抑制.在泛频模式下振动的 2 个 QTF 的  $Q$  因子几乎一样.这与预测相符,因为其品质因数  $Q$  主要受 QTF 振臂中损耗机制的影响,而不受电荷收集效率的影响.

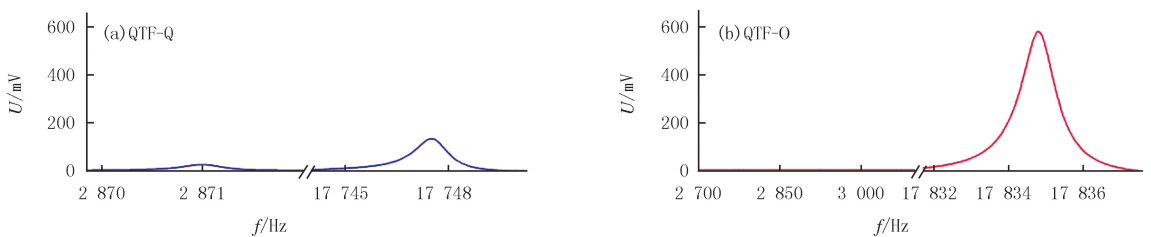
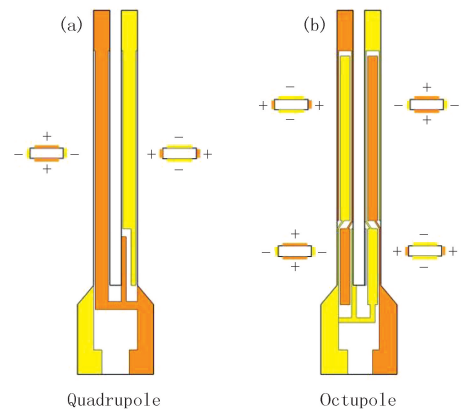


图15 大气压下测得的QTF的共振曲线图<sup>[61]</sup>

Fig. 15 Resonance curves measured at atmospheric pressure for the QTFs<sup>[61]</sup>

表 3 列出了 2 种 QTF 的电学参数.QTF 的实验频率与理论频率之间有微小差异主要原因:1)气体阻尼效应,2)每个振臂质量的改变,3)石英弹性模量与晶轴取向的关系.八极电极图案的实现极大地降低了 QTF 用于第一泛频模式的电阻(约 4.4 倍),这表明该电极图案可以更有效地收集在振臂中的感应电荷.实际上,大的电导能够提供更高的 QEPAS 信号.这意味着在第一泛频模式下运行时,QTF-O 有望在痕量气体检测方面提供更高的性能.

为了验证 2 种电极图案的性能,文献[61]选用水蒸气作为目标气体,其吸收线位于  $1931.76\text{ cm}^{-1}$ ,并使用单模连续波运行的 QCL 光源作为激励光源进行相关实验.如图 16 所示为第一泛频模式(实心黑色曲线)



(a) 具有四极电极图案;(b) 具有八极电极图案.配置在 QTF 背面的电极图案是颠倒的.小矩形代表振臂部分的相关电荷分布.

图14 QTF-Q的示意图<sup>[61]</sup>

Fig. 14 Schematic of the QTF-Q<sup>[61]</sup>

表 3 2 种 QTF 的参数

Tab. 3 Parameters of the 2 QTFs

变量	QTF-Q	QTF-Q	QTF-O
	基频模式	第一泛频模式	第一泛频模式
共振频率/Hz	2 870.99	17 747.47	17 834.79
Q-因子	5 850	14 500	15 290
R/kΩ	810.8	157.6	36.1

下运行的 QTF-O,和在基频(蓝点划线)模式以及第一泛频(红色虚线)模式下运行的 QTF-Q 的 QEPAS 光谱扫描曲线.实验证明,具有八极电极图案镀层的 QTF-O 确实有着更强的 QEPAS 信号.

## 4 结 论

自 2002 年 QEPAS 问世以来,它已经被证明是一种稳定而且高灵敏的痕量气体光学检测技术. QEPAS 传感器的核心元件是 QTF.由于共振频率为 32.7 kHz 的标准 QTF 在 QEPAS 应用存在的一些局限性,针对不同气体测量需求而设计的 QTF 得到了快速发展.本文总结了自 2013 年以来被报道的各种新型定制 QTF 的结构尺寸以及设计理念,并回顾了它们应用于 QEPAS 气体传感领域中的最新进展.和传统的 32.7 kHz 的标准 QTF 相比,大多数新型定制 QTF 不但有更低的共振频率能够适用于弛豫率较低的气体,而且有着更宽的振臂间隙便于光学校准.其中,基于 7.2 kHz 定制 QTF 的 SO-QEPAS 技术提供了目前为止最高的

QEPAS 信噪比增益记录(150 倍);QTF-G 与 QTF-T 不但拥有更宽的振臂间隙,而且在共振频率降低的同时还保留了高的品质因数;基于基频共振频率为 2.8 kHz,第一泛频频率为 17 kHz 的定制 QTF,发展了多气体同时测量的技术(双波腹探测技术,频分复用技术),为泛频模式下的 QEPAS 传感领域开辟了道路;此外,八极图案电极镀层的 QTF 提供了更低的 QTF 电阻以及更强的 QEPAS 信号,其低功耗的性能更适于 QEPAS 传感器在机电谐振器中的应用.这些针对不同应用目的而设计出的新型定制 QTF,已经被演示和证明了其在 QEPAS 传感器中提供的灵敏度、稳定性以及适用性方面的优势,进一步拓展了 QEPAS 传感器的应用范围,并使得 QEPAS 技术在环境监测、工业应用、农业应用和呼吸检测等实际应用领域变得更加成熟.

## 参 考 文 献

- [1] KOHL D. Function and applications of gas sensors[J]. J Phys D: Appl Phys, 2001, 34: R125-R149.
- [2] ERANNA G, JOSHI B C, RUNTHALA D P, et al. Oxide materials for development of integrated gas sensors-a comprehensive review[J]. Crit Rev Solid State Mater Sci, 2004, 29: 111-188.
- [3] WANG C, YIN L, ZHANG L, XIANG D, et al. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors[J]. Sensors 2010, 10: 2088-2106.
- [4] HODGKINSON J, TATAM R P. Optical gas sensing: a review[J]. Meas Sci Technol, 2013, 24: 012004.
- [5] PATIMISCO P, SCAMARCIO G, TITTEL F K, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: a review[J]. Sensors 2014, 14: 6165.
- [6] FORTES P R, PETRUCI J F S, RAIMUNDO I M. Optical gas sensors for exhaled breath analysis[M]. Bellingham: SPIE Press, 2017.
- [7] GALLI I, BARTALINI S, BORRI S, et al. Molecular gas sensing below parts per trillion: radiocarbon-dioxide optical detection[J]. Phys Rev Lett, 2011, 107: 270802.
- [8] TOMBERG T, VAINIO M, HIETA T, et al. Sub-parts-per-trillion level sensitivity in trace gas detection by cantilever-enhanced photo-acoustic spectroscopy[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1848.
- [9] CAO Y C, JIN W, HO L H, et al. Evanescent-wave photoacoustic spectroscopy with optical micro/nano fibers[J]. Optics Letters, 2012, 37(2): 214-216.
- [10] KOSTEREV A A, TITTEL F K, SEREBRYAKOV D V, et al. Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing[J]. Rev Sci Inst, 2005, 76: 043105.
- [11] KOSTEREV A A, BAKHIRKIN Y A, CURL, R F, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Opt Lett, 2002, 27: 1902-1904.
- [12] ELIA A, LUGARA P M, FRANCO C, et al. Photoacoustic techniques for trace gas sensing based on semiconductor laser sources[J]. Sen-

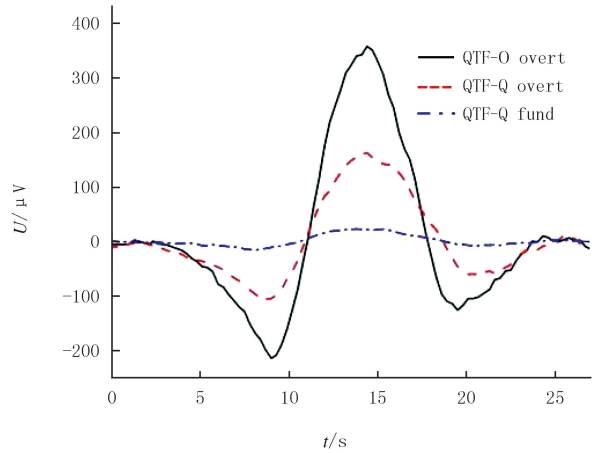


图16 QTF-O在第一泛频模式(黑色实线)和QTF-Q在基频(虚线蓝色曲线)以及第一泛频(红色虚线)模式下测量的水汽吸收线的 $2f$ -QEPAS光谱图<sup>[9]</sup>  
Fig. 16 QEPAS signal of the water absorption line measured with the QTF-O operating at the first overtone mode(solid black curve) and the QTF-Q operating at the fundamental(dotted-dashed blue curve)

- sors,2009,9:9616-9628.
- [13] LI J, CHEN W, YU B. Recent progress on infrared photoacoustic spectroscopy techniques[J]. *Appl Spre Rev*, 2011, 46:440-471.
- [14] MORDMÜLLER M, K? HRING M, SCHADE W, et al. An electrically and optically cooperated QEPAS device for highly integrated gas sensors[J]. *Applied Physics B*, 2015, 119(1): 111-118.
- [15] DONG L, WU H P, ZHENG H D, et al. Double acoustic microresonator quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(8): 2479-2482.
- [16] YI H, MAAMARY R, GAO X, et al. Short-lived species detection of nitrous acid by external-cavity quantum cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(10): 101109.
- [17] MA Y, YU X, YU G, et al. Multi-quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(2): 021106.
- [18] REN W, JIANG W, SANCHEZ N P, et al. Hydrogen peroxide detection with quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy using a distributed-feedback quantum cascade laser[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(4): 041117.
- [19] HU L E, ZHENG C T, ZHENG J, et al. Quartz tuning fork embedded off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2019, 44(10): 2562-2565.
- [20] BORRI S, PATIMISCO P, GALLI I, et al. Intracavity quartz-enhanced photoacoustic sensor[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(9): 091114.
- [21] SAMPALO A, PATIMISCO P, GIGLIO M, et al. Highly sensitive gas leak detector based on a quartz-enhanced photoacoustic SF6 sensor[J]. *Optics Express*, 2016, 24(14): 15872-15881.
- [22] ZHENG H, DONG L, YIN X, et al. Ppb-level QEPAS NO2 sensor by use of electrical modulation cancellation method with a high power blue LED[J]. *Sens Act B*, 2015, 208: 173-179.
- [23] WU H P, DONG L, ZHENG H D, et al. Beat frequency quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for fast and calibration-free continuous trace-gas monitoring[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15331.
- [24] WU H, DONG L, REN W, et al. Position effects of acoustic micro-resonator in quartz enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Sens Act B*, 2015, 206: 364-370.
- [25] MA Y F, LEWICKI R, RAZEGHI M, et al. QEPAS based ppb-level detection of CO and N2O using a high power CW DFB-QCL[J]. *Optics Express*, 2013, 21(1): 1008-1019.
- [26] ZHENG H D, DONG L, MA Y, et al. Scattered light modulation cancellation method for sub-ppb-level NO2 detection in a LD-excited QEPAS system[J]. *Optics Express*, 2016, 24(10): A752-A761.
- [27] GRIFFITH W J. Vibrational relaxation times in gases[J]. *Appl Phys*, 1950, 21: 1319.
- [28] KOSTEREV A A, BAKHIRKIN Y A, TITTEL F K. Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region[J]. *Applied Physics B*, 2005, 80(1): 133-138.
- [29] YIN X K, DONG L, ZHENG H D, et al. Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based CO detection using a near-IR telecommunication diode laser[J]. *Sensors*, 2016, 16(2): 162.
- [30] SPAGNOLO V, PATIMISCO P, PENNETTA R, et al. THz quartz-enhanced photoacoustic sensor for H2S trace gas detection[J]. *Optics Express*, 2015, 23(6): 7574-7582.
- [31] KOSTEREV A A, MOSELY T S, TITTEL F K. Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based detection of HCN[J]. *Applied Physics B*, 2006, 85(2/3): 295-300.
- [32] WYSOCKI G, KOSTEREV A A, TITTEL F K. Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of CO2 at  $\lambda = 2 \mu\text{m}$ [J]. *Applied Physics B*, 2006, 85(2/3): 301-306.
- [33] PATIMISCO P, SAMPALO A, DONG L, et al. Analysis of the electro-elastic properties of custom quartz tuning forks for optoacoustic gas sensing[J]. *Sens Act B*, 2016, 227: 539-546.
- [34] PATIMISCO P, SAMPALO A, DONG L, et al. Recent advances in quartz enhanced photoacoustic sensing[J]. *Appl Phys Rev*, 2018, 5: 011106.
- [35] HIRATA M, KOKUBUN K, ONO M, et al. Size effect of a quartz oscillator on its characteristics as a friction vacuum gauge[J]. *J Vac Sci Tech A*, 1985, 3: 1742.
- [36] LI S, WU H, CUI R, et al. Piezo-enhanced acoustic detection module for mid-infrared trace gas sensing using grooved quartz tuning fork [J]. *Optics Express*, 2019, 27(24): 35267-35278.
- [37] TITTEL F K, SAMPALO A, PATIMISCO P, et al. Analysis of overtone flexural modes operation in quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2016, 24(6): A682-A692.
- [38] SAMPALO A, PATIMISCO P, DONG L, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy exploiting tuning fork overtone modes[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 231102.
- [39] CHRISTEN M. Air and gas damping of quartz tuning forks[J]. *Sens Act*, 1983(4): 554-555.
- [40] ZHANG W, TURNER K. Frequency dependent fluid damping of micro/nano flexural resonators; Experiment, model and analysis[J]. *Sens Act A*, 2007, 134: 594-599.
- [41] PATIMISCO P, SAMPALO A, ZHENG H, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectrophones exploiting custom tuning forks; a review



- [J]. *Adv Phys X*, 2016, 2:169-187.
- [42] LEE S, LEE J Y, PARK T S. Fabrication of SMD 32.768 kHz tuning fork-type crystals; photolithography and selective etching of an array of quartz tuning fork resonators[J]. *Mater Corros*, 2001, 52:712-715.
- [43] WU H, SAMPAOLO A, DONG L, et al. Quartz enhanced photoacoustic H<sub>2</sub>S gas sensor based on a fiber-amplifier source and a custom tuning fork with large prong spacing[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107:111104.
- [44] DONG L, KOSTEREV A A, THOMAZY D, et al. QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance[J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(3):627-635.
- [45] JAHJAH M, BELAHSENE S, NÄHLE L, et al. Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy with a 3.38  $\mu\text{m}$  antimonide distributed feedback laser[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(13):2502-2504.
- [46] SPAGNOLO V, PATIMISCO P, BORRI S, et al. Part-per-trillion level SF<sub>6</sub> detection using a quartz enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor with single-mode fiber-coupled quantum cascade laser excitation[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(21):4461-4463.
- [47] NGUYEN BA T, TRIKI M, DESBROSSES G, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor for ethylene detection with a 3.32  $\mu\text{m}$  distributed feedback laser diode[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2015, 86(2):023111.
- [48] WACLAWEK J P, MOSER H, LENDL B. Compact quantum cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor system for detection of carbon disulfide[J]. *Optics Express*, 2016, 24(6):6559-6571.
- [49] ZHENG H, DONG L, SAMPAOLO A, et al. Overtone resonance enhanced single-tube on-beam quartz enhanced photoacoustic spectrophone[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 109:111103.
- [50] ZHENG H D, DONG L, SAMPAOLO A, et al. Single-tube on-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(5):978-981.
- [51] BLOM F R, BOUWSTRA S, ELWENSPOEK M, et al. Dependence of the quality factor of micromachined silicon beam resonators on pressure and geometry[J]. *J. Vac Sci Tech B*, 1992, 10(1):19-26.
- [52] JIMBO Y, ITAO K. Energy loss of a cantilever vibrator[J]. *J. Horo Inst Jpn*, 1968, 47:1-15.
- [53] ZENER C. Internal friction in solids II. General theory of thermoelastic internal friction[J]. *Phys Rev*, 1930, 53(1):90-99.
- [54] PATIMISCO P, SAMPAOLO A, GIGLIO M, et al. Tuning Forks with optimized geometries for quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2019, 27(2):1401-1415.
- [55] LI S, DONG L, WU H, et al. Ppb-Level Quartz-Enhanced Photoacoustic Detection of Carbon Monoxide Exploiting a Surface Grooved Tuning Fork[J]. *Anal Chem*, 2019, 91(9):5834-5840.
- [56] GIGLIO M, ELEFANTE A, PATIMISCO P, et al. Quartz-enhanced photoacoustic sensor for ethylene detection implementing optimized custom tuning fork-based spectrophone[J]. *Optics Express*, 2019, 27(4):4271-4280.
- [57] DONG L, SPAGNOLO V, LEWICKI R, et al. Ppb-level detection of nitric oxide using an external cavity quantum cascade laser based QEPAS sensor[J]. *Opt Exp*, 2011, 19:24037.
- [58] ZHENG H, DONG L, PATIMISCO P, et al. Double antinode excited quartz-enhanced photoacoustic spectrophone[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 110:021110.
- [59] WU H, YIN X, DONG L, et al. Simultaneous dual-gas QEPAS detection based on a fundamental and overtone combined vibration of quartz tuning fork[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 110:121104.
- [60] MA J, XU J, DUAN J, et al. Micro-temperature sensor based on quartz tuning fork resonator[J]. *Res J Appl Sci Eng Tech*, 2013(5):1232.
- [61] PATIMISCO P, SAMPAOLO A, GIGLIO M, et al. Octupole electrode pattern for tuning forks vibrating at the first overtone mode in quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(8):1854-1857.

## Advances in quartz tuning fork based photoacoustic gas sensing

Dong Lei, Li Shangzhi, Shang Zhijin, Wu Hongpeng

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

**Abstract:** This article aims to discuss the latest developments and applications of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy technology based on tuning fork quartz (QTF). Starting from the basic principle of the QTF and the limitations of the standard 32 kHz QTF, the design and improvement of the novel QTF are introduced. Then the vibration mode of the QTF is classified into the fundamental flexural mode and the 1st overtone flexural mode, and the detailed description is given. In addition, the latest developments in their applications in the field of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy gas sensing are introduced based on the characteristics of these novel custom tuning forks, proving the stability and reliability of the gas sensing system.

**Keywords:** Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy; custom quartz tuning fork; vibration mode; trace gas sensing

[责任编辑 杨浦 刘洋]

## 本期专家介绍



崔景安,北京建筑大学教授,博士,博士生导师.中国数学会生物数学专业委员会主任,*International Journal of Biomathematics* 编委,《生物数学学报》常务编委,北京市学术创新团队负责人,北京建筑大学数学学科负责人.主要研究方向为生物数学、传染病动力学模型及其应用、种群动力系统.主持国家自然科学基金项目 5 项,发表学术论文 120 余篇.主要教学科研成果获得教育部自然科学奖一等奖 1 项、教育部自然科学奖二等奖 2 项,北京市教育教学成果奖一等奖 1 项.

齐龙兴,安徽大学教授,博士,博士生导师,博士毕业于南京师范大学,博士后工作于加拿大 York 大学. 目前任安徽大学数学科学学院信息与计算机系主任. 长期从事传染病传播动力学模型研究,主持国家自然科学基金项目 2 项,安徽省自然科学基金项目 2 项,安徽省高校自然科学基金 1 项,安徽省高等学校优秀青年人才基金项目 1 项,发表 SCI/EI/CSCD 收录的科研论文 30 余篇. 已培养 1 名博士,15 名硕士,获“安徽省教坛新秀”荣誉称号.



董磊,山西大学激光光谱研究所教授,博士,博士生导师,青年三晋学者,获得国家自然科学基金优秀青年科学基金和山西省中青年拔尖创新人才项目的支持. 目前担任中国光学学会环境光学专委会委员、山西省光学学会副理事长、美国莱斯大学激光科学组客座教授、意大利巴里理工大学工业 4.0 博士学位委员会委员及 PolySenSe 联合实验室客座教授、《中国激光》和《大气与环境光学学报》杂志社青年编委、《光学学报》激光光谱与光谱学栏目专题编辑、国际期刊 *Photoacoustics* 和

*Sensors* 客座编辑.2007 年毕业于山西大学,获光学专业博士学位.长期以来主要从事基于激光光谱的传感技术研究,在新型光声光热光谱领域,尤其是石英增强光声光谱用于痕量气体检测方面取得了系列重要成果.解决了高灵敏的石英增强光声光谱从近红外向长波中红外和太赫兹波段应用拓展及与大功率光源结合的关键技术问题;发展了基于音叉式石英晶振用于新材料研究的传感新技术.近 5 年来,以第一或通信(含共同)作者在 *Nature Communications*, *Applied Physics Reviews*, *ACS sensors* 等刊物上发表论文 40 余篇,其中 ESI 高被引论文 5 篇;先后主持承担了包括国家重点研发计划在内的国家级项目 5 项;以第一发明人授权发明专利 15 件,成果在核电、电网、军工等领域实现了应用.