

文章编号 1004-924X(2026)07-1047-10

基于OF-CEAS的亚ppb量级氨气检测

袁帅博^{1,2}, 程子伟^{1,2}, 张梓浩^{1,2}, 尹润涛^{1,2}, 赵刚^{1,2*},
周晓彬^{1,2}, 杨家琪^{1,2}, 闫晓娟^{1,2}, 马维光^{1,2*}

(1. 山西大学激光光谱研究所 光量子技术与器件全国重点实验室, 山西太原 030006;
2. 山西大学极端光学协同创新中心, 山西太原 030006)

摘要: 为了提高激光吸收光谱技术检测氨气的灵敏度与响应速度, 采用光学反馈腔增强吸收光谱(Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, OF-CEAS)技术, 将 $6\,612.7\text{ cm}^{-1}$ ($1\,512\text{ nm}$)附近的氨气特征谱线作为目标吸收线, 通过测量系统的温度和气体压力控制, 有效提高了浓度测量的稳定性。实验结果表明, 放置于温控箱中的光学系统实现了 $\pm 0.005\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度控制精度。依托自主研发的高精度气压控制系统, 可将腔内气压稳定在 $(30\,000 \pm 1.5)\text{ Pa}$ 。基于该控制方案, 在 168 s 的积分时间下, 氨气的检测极限低至 12×10^{-12} , 对应最小可探测吸收达到 $1.35 \times 10^{-10}\text{ cm}^{-1}$ 。针对氨气分子易吸附于气室、管路内壁等诱发的响应延迟问题, 采用的 7.8 mL 小腔体减小了分子滞留面积, 关键管路与谐振腔内壁的硅烷钝化涂层降低了吸附, 使系统平均响应时间缩短至 196 s 。本文为低浓度氨气的高精度、快速检测提供了可靠的解决方案。

关键词: 光学反馈腔增强吸收光谱; 痕量气体检测; 高精度温压控; 氨气吸附效应

中图分类号: O433.5; TH741 **文献标识码:** A

doi: 10.37188/OPE.20263407.1047 **CSTR:** 32169.14.OPE.20263407.1047

Detection of ammonia gas at sub-ppb levels based on OF-CEAS

YUAN Shuaibo^{1,2}, CHENG Ziwei^{1,2}, ZHANG Zihao^{1,2}, YIN Runtao^{1,2}, ZHAO Gang^{1,2*},
ZHOU Xiaobin^{1,2}, YANG Jiaqi^{1,2}, YAN Xiaojuan^{1,2}, MA Weiguang^{1,2*}

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

2. Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

* Corresponding author, E-mail: gang-zhao@sxu.edu.cn; mwg@sxu.edu.cn

Abstract: To enhance the sensitivity and response speed of ammonia detection using laser absorption spectroscopy, optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy (OF-CEAS) was employed. The characteristic absorption line of ammonia near $6\,612.7\text{ cm}^{-1}$ ($1\,512\text{ nm}$) was selected as the target transition. A V-shaped optical resonant cavity composed of three high-reflectivity mirrors was constructed, with

收稿日期: 2026-01-07; **修订日期:** 2026-02-24.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(No. 2023YFF0614000); 国家自然科学基金资助项目(No. 62327813, No. 61905136, No. 62175139); 中央引导地方科技发展资金项目(No. YDZJSX2024D001); 山西省重点研发计划资助项目(No. 202302090301014); 山西省青年基金资助项目(No. 202403021222027); 山西省留学回国人员科技活动择优资助项目(No. 20220001)

a single-arm length of 20 cm. The ring-down time of the empty cavity was measured to be 48.12 μs , corresponding to a finesse of approximately 100 000 and an equivalent absorption path length of 14.4 km. System stability was significantly improved through precise control of temperature and gas pressure. The optical setup was housed in a temperature-controlled chamber with a stability of $\pm 0.005\text{ }^\circ\text{C}$. In addition, a self-developed high-precision pressure control system maintained the intracavity pressure at $(30\ 000 \pm 1.5)\text{ Pa}$. Under these conditions, a detection limit as low as 12 parts per trillion (ppt) was achieved at an integration time of 168 s, corresponding to a minimum detectable absorption coefficient of $1.35 \times 10^{-10}\text{ cm}^{-1}$. To mitigate response delays caused by adsorption of ammonia molecules on the inner surfaces of the gas cell and pipelines, a miniaturized cavity with a volume of 7.8 mL was implemented to reduce molecular residence. Furthermore, silane passivation coatings were applied to critical pipeline sections and the inner cavity surface to suppress adsorption effects, resulting in a reduction of the average system response time to 196 s.

Key words: optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy; trace gas detection; high-precision temperature and pressure control; ammonia adsorption effect

1 引言

氨气作为典型的碱性气态分子污染物^[1],其排放主要源于农牧业与工业生产,尽管环境中的氨气以 10^{-9} 量级存在,但长期处于较高氨气浓度环境下也会引发慢性健康风险^[2]。在环境层面,氨气与空气中的酸类物质反应产生铵盐形成气溶胶会增加 PM 2.5 颗粒物的浓度,加剧大气污染。此外,晶圆生产车间也格外关注氨气的浓度,对于纳米级的工艺来说,大于 30×10^{-9} 的氨气可能会破坏晶圆表面的电路结构,如果监测仪器精度低、响应速度慢,不能及时响应,可能导致良品率下降^[3-5]。

近年来,多种测量氨气的新方法也开始在市场上应用,化学发光法需要高温化学反应过程,虽然灵敏度高,探测极限达到 10^{-9} 量级,但响应速度约为 5 min (@ 50×10^{-9}),难以满足现场快速探测需求,更适用于环境监测站的实验室分析场景^[6-7]。拉曼气体检测的方法适合多组分气体和同核分子测量,探测灵敏度在 10^{-6} 量级^[8]。可调谐二极管激光吸收光谱法(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)在近红外的探测极限为 10^{-6} 量级,中红外的探测极限为 10×10^{-9} 量级。该技术稳定性强,当高温加热腔体至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,响应速度可达 20 s (@ 6.25×10^{-6}),但其探测灵敏度低,不适用于需要精密测量的领域^[9-10]。差分光学

吸收光谱法(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)适用于开放式路径测量环境中的氨气,而在抽取式的测量环境中无法应用^[11-12]。基于腔衰荡光谱技术(Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS)的痕量气体检测研究较为深入,该技术已广泛应用于环境监测,工业过程分析等领域^[13],其探测灵敏度高,可靠性强,与光学反馈腔增强吸收光谱技术(Optical Feedback Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy, OF-CEAS)一样,响应速度仅局限于管路和气室材料。在相同的探测灵敏度要求下,OF-CEAS对腔镜反射率的要求要低于CRDS,更适合于中等反射率腔镜的使用^[14-15]。然而,现有OF-CEAS氨气检测仍面临两大挑战:一是浓度测量的精度受温度和气压影响大,常规方案会造成浓度值的长期漂移;二是氨气极强的极性导致的吸附滞后严重,难以满足实时监测需求^[16]。

氨气以纯氮气作载气时易在管道内壁物理吸附,测环境空气时还会因水分子先吸附内壁引发常温不可逆化学吸附,仅在高温下正向分解。在低湿度条件下,以物理吸附为主,湿度与氨气吸附量呈负相关;但当水含量超过 1% 时,吸附量会因水分子替代氨气吸附位点产生化学吸附而显著增加^[17]。通过对不同材质干燥洁净管路通入氨气来测量吸附,从而导致的氨气分子损失显示,聚四氟乙烯(PTFE)管路与硅烷钝化的不锈

钢管可以表现出优质的抗吸附性。研究表明,硅烷钝化后,钢管的吸附量是未钝化管的二十分之一,证实管路材质与表面处理对抑制氨气吸附的重要性^[18]。基于此,本研究提出一种精密温压控制和硅烷钝化光学腔的 OF-CEAS 氨气检测方案,旨在同步解决痕量氨气检测中灵敏度限制与响应滞后的难题。

2 OF-CEAS 技术原理

OF-CEAS 技术原理如图 1 所示。该技术以半导体激光器作为光源,耦合至高精细度的三镜 V 型谐振腔。当激光束以斜入射方式进入腔体,利用 V 型腔特有的几何结构,可实现直接反射光与腔内透射光(图中灰色箭头所示,彩图见期刊电子版)的空间分离。这一设计有效避免了谐振场

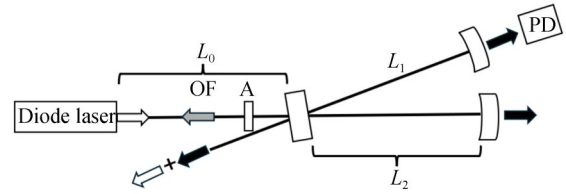


图 1 OF-CEAS 技术原理

Fig. 1 Schematic diagram of OF-CEAS technology

与非谐振场之间的反馈竞争。在该技术中,可以通过光强衰减片来精确调控反馈率,通常控制在 $-30 \sim -50 \text{ dB}$ ^[19]。在此范围内,相干光的反馈机制能将激光器的线宽有效压窄,并将频率短时锁定在谐振腔上,从而提高了耦合效率。

在光学反馈过程中,激光耦合进谐振腔且处于弱反馈条件时,耦合激光的频率 ω 与自由运转激光频率 ω_{free} 满足以下关系^[20]:

$$\omega_{\text{free}} = \omega + \sqrt{\kappa(1 + \alpha^2)} \frac{c}{2n_0 l_{\text{LD}}} \frac{F_{\text{cav}}}{2F_{\text{LD}}} \times \frac{\sin\left[\frac{2\omega}{c}(L_0 + L_1) + \theta\right] - R^2 \sin\left[\frac{2\omega}{c}(L_0 - L_2) + \theta\right]}{1 + \left(\frac{2F_{\text{cav}}}{\pi}\right)^2 \sin^2\left[\frac{\omega}{c}(L_1 + L_2)\right]}, \quad (1)$$

其中: $\theta = \arctan(\alpha)$, α 为线宽增强因子, F_{LD} 和 F_{cav} 分别为激光器腔和外腔的精细度。在激光与腔谐振时,需满足 $\omega_{\text{free}} = \omega$, 则令上式右侧第二项为零。当调节激光器出光口到谐振腔入光口的距离 L_0 与谐振腔两臂长度 L_1, L_2 满足 $L_0 = L_2 + (L_1 + L_2)(m/n - \theta/2\pi n)$ 的关系时,即可实现频率锁定和线宽压窄,这里 m 和 n 均为整数。

在光反馈的作用下,耦合激光频率随自由运转激光频率的关系如图 2 表示。虚线代表不存在反馈作用时耦合激光的频率与自由运转激光频率的关系,由图中实线与点线可见,当激光频率扫描至与腔共振频率附近时,锁定路径为 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$, 形成了一个较大的锁定范围。在此范围内,尽管自由运转频率持续变化,耦合后的激光频率却被限制在极窄的共振轮廓内,实现了频率锁定,这种频率锁定机制有效提高了激光器向高精度腔注入的效率。当超出锁定范围边界时,激光频率会跳变至自由运转状态^[20]。

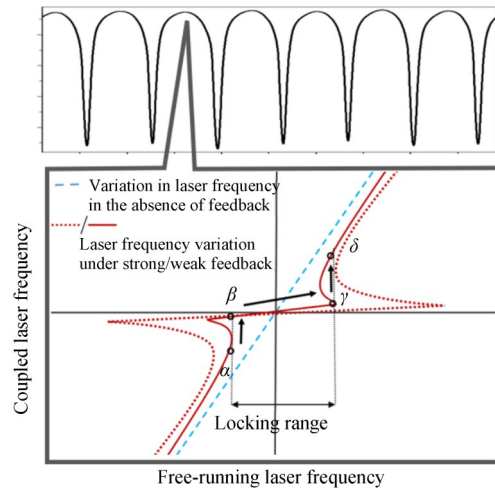


图 2 弱光学反馈作用下的谐振腔模频率锁定的过程

Fig. 2 Process of frequency locking of resonant cavity modes under weak optical feedback

3 实验

3.1 实验装置

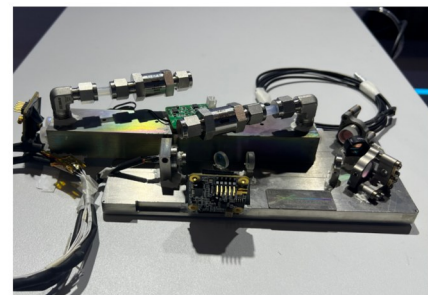
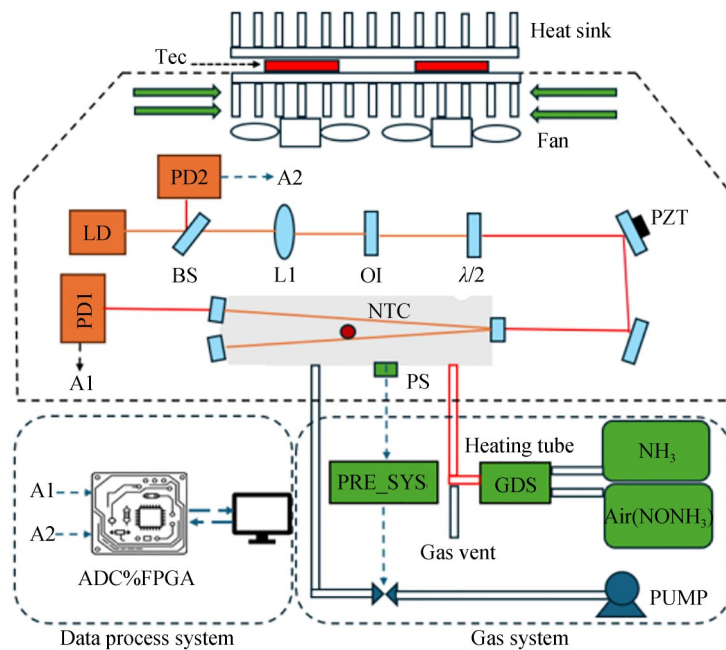
氨气监测实验系统结构如图 3 所示,该系统主要由光学系统、数据处理系统、气体采样系统以及温压控系统构成。光学结构实物如图 3(a)

所示,尺寸为 $25\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 。温控箱实物如图 3(b)所示,尺寸为 $35\text{ cm} \times 23\text{ cm} \times 18.5\text{ cm}$ 。

该实验系统选用中心频率为 $6\,612.7\text{ cm}^{-1}$ 的分布反馈式(DFB)激光器(Eblana EP1512-DM-TP39)作为光源,最大输出功率为 14 mW 。根据 HITRAN^[21]数据库,该目标吸收线对应的吸收线强度为 $2.26 \times 10^{-21}\text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 。

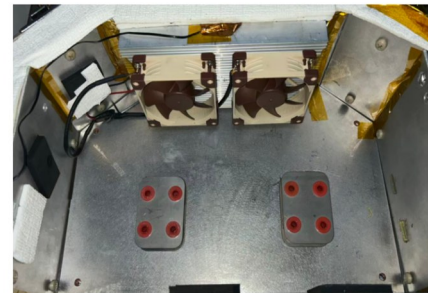
在光学路径设计上,激光器出射的激光首先经分束器 BS(Thorlabs BSN06)按 1:9 比例分束。其中,10% 的光由背景光电探测器 PD2(Thorlabs PDAPC4)探测,用于实时测量背景信号;剩余 90% 的光则先后通过匹配透镜 L(Thorlabs

LC4413-C)与定制的 25 dB 的光隔离器 OI(深圳福瑞贝斯光电科技有限公司),用于实现激光到谐振腔本征模式的匹配和光学反馈率的控制^[15]。由于高精度谐振腔普遍存在双折射效应,当偏振方向与谐振腔偏振方向不匹配时,透射腔模会分裂^[22]。为确保激光器出射光的偏振方向与谐振腔本征偏振方向完全一致,光路中特别加入 $1/2$ 波片(Thorlabs WPH05ME-1550)进行偏振调节。激光经两个反射镜折叠光路后,耦合进入 V 型谐振腔,其中一个反射镜安装于压电陶瓷 PZT(Thorlabs PK25LA2P2)端面,通过控制压电陶瓷伸缩量动态控制光学反馈相位,提升光谱信号的稳定性。



(a) 光学测量部份

(a) Optical measurement section



(b) 温控箱实物图

(b) Physical photo of the temperature-controlled chamber

图 3 氨气测量实验装置(LD:二极管激光器;PD:光电探测器;BS:分束镜;L:匹配透镜;OI:光隔离器; $\lambda/2$: $1/2$ 波片;A1, A2:模拟信号;PRE_SYS:气压控制系统;GDS:配气系统;PS:气压传感器;PZT:压电陶瓷;NTC:热敏电阻)

Fig. 3 Ammonia measurement experimental setup diagram(LD: Laser Diode; PD: Photodetector; BS: Beam Splitter; L: Matching Lens; OI: Optical Isolator; $\lambda/2$: Half-Wave Plate; A1, A2: Analog Signals; PRE_SYS: Pressure Control System; GDS: Gas Distribution System; PS: Pressure Sensor)

V 型谐振腔由一片高反射率平面镜与两片曲率为 1 m 的高反射率平凹镜(LAYERTEC GmbH)组成,单臂长度为 20 cm ,腔体内部管路直径为 5 mm ,内部体积为 7.8 mL ,可有效提升气体置换效率,尤其针对氨气这类高吸附性分

子,能在一定程度上减少其在气室管壁的吸附残留。腔体材质选用热膨胀系数低至 $1.5 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的殷钢,结合腔体温控系统,可有效避免腔体因温度波动产生形变,保障光学频率稳定。

谐振腔的透射光由光电探测器 PD1 探测,其预设增益为 10 dB,对应探测带宽为 1 MHz;数据采集环节采用自主研制的采集系统,其带宽为 2.5 MHz,ADC 精度为 16 位,最小可分辨 38 μV 的腔模信号。

3.2 光谱测量时序控制

测量过程如图 4 所示,电流源以 3 Hz 频率驱动激光器电流从 59.9 mA 线性扫描到 68 mA,红线为探测器 PD1 测量得到的光谱信号,蓝线为 PD2 测量得到的背景信号,从图中可清晰观察到 70 根等间距分布的腔模(彩图见期刊电子版)。因奇偶模在折叠镜处存在相位差异,腔模峰值呈现高低交替的特征,在实际提取吸收曲线时采用峰值较高的奇模,且相邻奇模间的频率差稳定保持在 750 MHz。为了实时修正腔镜反射率及腔长的变化,在无吸收位置选择任一奇模共振时关断激光电流,由探测器 PD1 测量得到如图 4(b)所示的衰荡信号,衰荡时间 τ_0 为 48.12 μs ,可计算得腔镜反射率 R 约为 99.997%,精细度约为 10 万,等效光程达 14.4 km。图 4(c)虚线为气体的吸收凹陷,与背景信号相结合可以获得氨气在这个波段的吸收系数,再利用 Beer-Lambert 定律来拟合获得其浓度值。

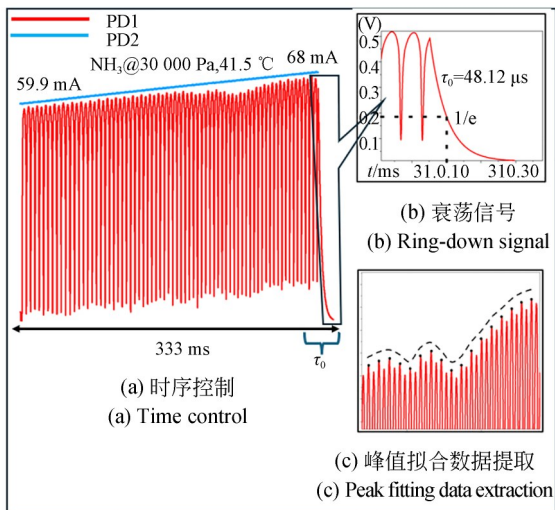


图 4 光谱测量结果

Fig. 4 Spectral measurement result

3.3 光学系统温度控制

温度波动对本系统测量结果的影响主要体

现在三个方面:其一,环境温度变化会诱发机械结构的微小热形变,导致光学元件相对位置偏移及光路失准,进而引发基线漂移与浓度测量偏差;其二,温度改变会导致谐振腔物理长度发生形变,引起自由光谱范围漂移,干扰拟合过程中的中心频率定位,从而产生非线性测量误差;其三,温度还会直接影响气体分子的吸收线强。因此,为实现亚 $\times 10^{-9}$ 量级的检测下限,必须有效抑制由环境温漂引入的光学噪声与系统误差。

本文对整个光学系统实施了精密温度控制,如图 3 所示。在谐振腔中心位置嵌入 NTC 热敏电阻作为核心控温采样点;执行机构采用半导体制冷器 TEC,并通过双侧散热片夹紧结构以优化热交换效率。主控单元选用商用精密温控器(业贤科技 TCM-M207),同时在仪器内部布置两个静音风扇,通过主动热对流循环确保系统内部温度场的均匀分布。为评估温控系统的稳定性,对系统开展了为期 24 h 的连续监测,测试结果如图 5 所示。实验数据表明,在环境温度大幅波动的情况下,系统依然能保持内部温度的高度稳定,为高精度浓度反演提供保障。

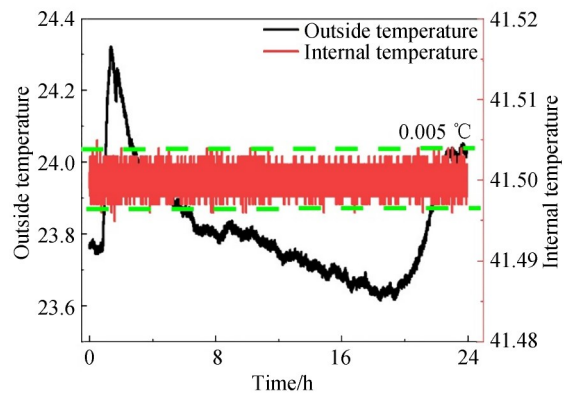


图 5 温控箱内部和外部温度

Fig. 5 Internal and external temperature of warm box

3.4 谐振腔内气压控制

根据 Lambert-Beer 定律^[23]:

$$\alpha(\nu) = S\chi^{\text{abs}}(\nu)cP, \quad (2)$$

其中: $\alpha(\nu)$ 为样品吸收系数, c 为吸收介质的浓度, S 为分子跃迁吸收线强度, χ^{abs} 是面积归一化的吸收线型函数, P 为压强。由式(2)可知,压强

不仅直接影响浓度值的准确性,还影响谱线展宽。为了使浓度测量值的精度更高,需要对腔内气压进行控制。

在谐振腔的压力监测与控制设计中,为实时精准掌握腔内气压状态,首先在谐振腔中间位置开设了直径为 5 mm 的通孔,该通孔专门用于安装模拟量输出型气压传感器(Nova Sensor NPC1220)。传感器输出信号先经低噪声仪表放大器(Analog Devices AD620)完成差分转单端放大处理,再接入 24 位高精度 ADC 芯片(Texas Instruments ADS1220),以实现腔内气压的高精度实时采集。

采集气压数据后,单片机会通过 PID 算法完成计算,并将输出信号传递至压控恒流源,然后将恒流源输出信号输入到电磁比例阀来精准控制开合度,从而实现对腔内气压的动态调控。其中,气压测量原始数据如图 6 所示,经实测验证,该设计的气压控制稳定度可达 ± 1.5 Pa,能为后续光谱气压拟合工作提供稳定、准确的数据支撑。

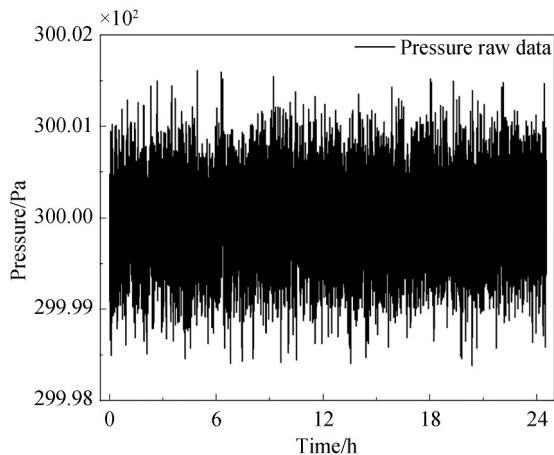


图 6 24 小时气压测量结果

Fig. 6 Results for 24-hour barometric pressure measurement

4 实验结果与分析

4.1 测量计算与谱线拟合

为准确评估系统的探测性能,实验使用浓度为 10.3×10^{-6} 的标准气(相对扩展不确定度 3%)和零级空气发生器(皖仪科技 ZA1700,预

除氨气)制备的配气,经两个流量控制器(最大流量为 100 mL/min 和 10 L/min)按一定比例配比后输出预设浓度为 50×10^{-9} ,流量为 3 L/min 的氨气。

将混合气体通入谐振腔,多余的气体被排空,待温度与压力稳定后,通过对光电探测器 PD1 和 PD2 采集的透射信号进行计算,可得到透射率 $I_1(\nu)/I_0(\nu)$:

$$\frac{I_1(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{(1 - r_m^2)^2 \exp[-2\alpha(\nu)L]}{\{1 - r_m^2 \exp[-2\alpha(\nu)L]\}^2}, \quad (3)$$

其中: r_m 为谐振腔镜片的平均反射率, L 为谐振腔长。利用式(3)并结合式(2)进行反演拟合,即可计算出待测气体的浓度^[24-26]。

表 1 HITRAN 数据库 NH₃和 H₂O 信息

Tab. 1 HITRAN database: NH₃ & H₂O information

Gas	Center frequency/cm ⁻¹	S/(cm ⁻¹ ·molecule cm ⁻²) ⁻¹
NH ₃	6 612. 704	6. 65×10 ⁻²²
NH ₃	6 612. 726	2. 26×10 ⁻²¹
NH ₃	6 612. 752	8. 91×10 ⁻²²
NH ₃	6 612. 832 8	9. 7×10 ⁻²²
H ₂ O	6 613. 057 5	1. 69×10 ⁻²⁷
NH ₃	6 613. 169 2	2. 025×10 ⁻²²

基于式(3),结合表 1 中 HITRAN 数据库^[21]给出的光谱参数,采用 Voigt 线型模型对实测吸收光谱进行拟合处理。图 7 展示了光谱拟合结果及相应的拟合残差,残差曲线的平稳性直观验证了拟合效果的可靠性。在腔内气压 30 kPa 的实验条件下,测得氨气信号的信噪比(SNR)为 40,经浓度反演计算得到的氨气浓度为 53.2×10^{-9} ,相对误差为 6.4%。需说明的是,受限于标气浓度的不确定度及配气系统流量控制器的控制误差,实验预设浓度存在一定偏差。由于当前缺乏更高精度的氨气分析仪器作为参照标准,本次测量结果的绝对准确性暂未进行直接对标验证。

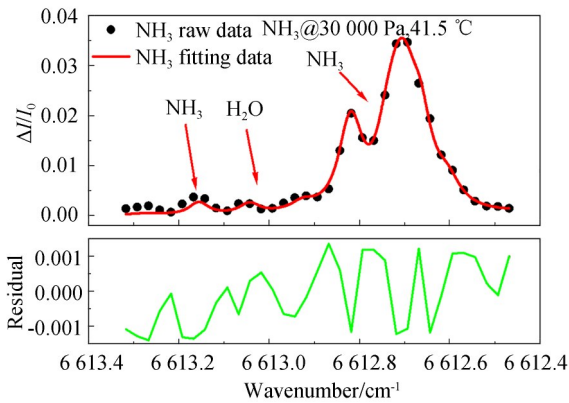


图 7 Voigt 拟合结果及拟合残差
Fig. 7 Voigt fitting result and residual

4.2 系统稳定性验证

为保障采样系统的稳定性,需尽可能缩短管路,保障采样管路温度稳定^[27]。实验表明,环境温度对采样过程影响显著:当管路温度变化近 45 °C 时,对应浓度变化可达 10×10^{-9} 。如图 3 所示,设计了管路温控系统,以保证进样气路的恒温环境。随后向系统长时间 (>12 h) 通入 53.2×10^{-9} 的氨气,测试结果如图 8 所示。其中,黑线为测量得到的原始数据,红线为 168 s 滑动平均后的结果,测得系统 12 h 的漂移为 0.4×10^{-9} 。利用 12 h 的测量结果进行 Allan 方差分析,结果如图 9 所示。曲线的起始点为 0.1×10^{-9} ,在积分时间为 168 s 时达到的系统探测极限为 12×10^{-12} ,随着积分时间的增加,系统的漂移逐渐占主导地位。

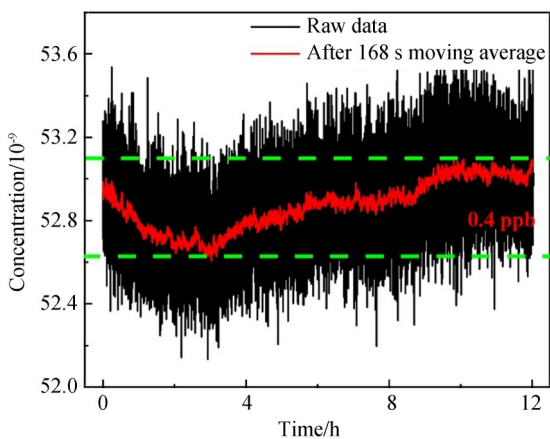


图 8 系统 12 h 持续测量结果
Fig. 8 System's 12-hour continuous measurement results

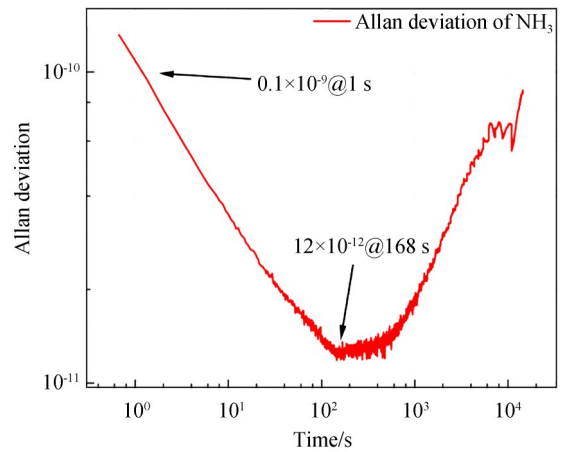


图 9 Allan 方差分析结果
Fig. 9 Allan deviation analysis results

4.3 氨气响应时间测试

针对氨气吸附导致的响应延迟问题,选用 PTFE (Entegris PTFE951) 作为管路材质,搭配防吸附 PTFE 接头,对光学测量腔做硅烷钝化处理,同时优化气路结构,通过降低气阻来提升测量的响应时间。

为了测试响应时间,将 NH₃ 与氮气分别经过电磁切换阀后经过三通接头导入光学测量腔。切换前,需等待测量气体稳定。关闭 NH₃ 开启氮气,测试得下降时间为(浓度从 100% 降至 10%) 172 s; 随后再通入标准气体,测得上升时间(从 10% 升至 100%) 为 220 s, 平均响应时间为 196 s, 测量结果如图 10 所示。实验所测得的上

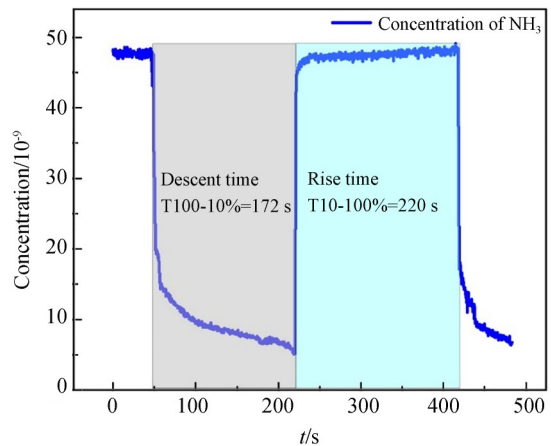


图 10 硅烷钝化后的氨气响应时间测试
Fig. 10 Ammonia response time test after silane passivation

升时间大于下降时间,这意味着移除表面的氨气分子比富集氨气分子更容易实现,该现象在相关研究中亦被观测到^[17]。

5 结 论

本文研发出一款基于光学反馈腔增强吸收光谱技术的低浓度氨气分析仪,通过结构优化、控制流程设计与气路性能提升有效突破了传统分析仪在检测性能、稳定性与响应效率上的瓶颈,为低浓度氨气的高精度、快速检测提供了可靠解决方案。针对系统长期运行中的漂移问题,构建了多模块协同的恒温恒压控制体系:一方面,利用高精度温度控制系统,对光学谐振腔、光学元件及气体入气管路进行 mK 级的温度控制,有效规避了温度波动对光学性能与气体状态的影响;另一方面,通过自主设计的气压控制器实现对腔内气压的实时恒压调节,消除了气压变化导致的光谱基线漂移,经 12 h 连续测试,系统漂移仅为 0.4×10^{-9} ,短期噪声低至 0.1×10^{-9} (@1 s),优于商用 CRDS 技术仪器 0.19×10^{-9} (@1 s) 的短期噪声水平,长期漂移性能与商用 CRDS 仪器相当^[13]。在动态响应方面,由于过高的温度会使高反射率腔镜面形变差或膜层脱落^[28],因此无法通过高温加热的方式减少吸附。本设计从气路材质、表面处理与流量控制三方面进行改进:选用表面光洁度更高的 PTFE 管路,减少气体吸附

残留;对气路系统连接件及腔体内壁采用硅烷钝化涂层,进一步降低氨气分子的附着损耗;同时将系统流量提升至 450 mL/min,加速气体交换效率。经实测,氨气的平均响应时间达到 196 s,优于化学发光法(>300 s)的响应速度。

当前测试所用腔体内壁粗糙度较高,导致腔体内表面积偏大,即便采用硅烷钝化涂层处理,仍会对响应时间的测量结果产生不利影响,检测响应速度难以满足晶圆制造厂对氨气检测的高要求(响应时间小于 2 min),后续研究将以降低气体吸附效应为核心方向。对硅烷钝化的研究发现:金属表面光洁度对硅烷钝化效果影响显著,表面光洁度越高,钝化效果越优,钝化层色泽也更为均匀饱满;而在大气高湿环境下进行氨气检测时,水谱线与氨气特征谱线的交叉重叠会严重降低检测精度,因此,需研发水汽校正算法对测量结果进行修正,构成稳定可靠的氨气检测仪器。

作者贡献声明:

袁帅博:测量方法提出,论文构思与撰写;
程子伟:测量实验设计与分析;
张梓浩、尹润涛:仪器开发调试;
赵 刚:论文审核与编辑写作;
周晓彬:测量实验设计,数据整理与分析;
杨家琪、闫晓娟:测量实验数据分析;
马维光:实验指导与论文审核。

参考文献:

- [1] NEUMANN A, LINDLAU J, THOMS S, *et al.* Accidental contamination of substrates and polymer films by organic quantum emitters [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(5): 3207-3213.
- [2] SUTTON M A, ERISMAN J W, DENTENER F, *et al.* Ammonia in the environment: From ancient times to the present [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3): 583-604.
- [3] GUO J P, CHEN P. Interplay of alkali, transition metals, nitrogen, and hydrogen in ammonia synthesis and decomposition reactions [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(10): 2434-2444.
- [4] QIU Y, GAO L. Nitridation reaction of aluminum powder in flowing ammonia [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(12): 2015-2022.
- [5] TRAN M P, GONZALEZ-AGUIRRE P, BEITIA C, *et al.* Adsorption and desorption kinetics of airborne ammonia on chromium-coated wafer in cleanroom depending on humidity and NH₃ concentration [J]. *Microelectronic Engineering*, 2020, 230: 111347.
- [6] REN X B, DUAN Y F, DU W, *et al.* The discrepancy of NH₃ oxidation mechanism between SAPO-34 and Cu/SAPO-34 [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(11): 7499-7506.
- [7] COLOMBI C, D'ANGELO L, BIFFI B, *et al.* Monitoring ammonia concentrations in more than 10 stations in the Po Valley for the period 2007-2022 in

- relation to the evolution of different sources [J]. *Frontiers in Environmental Health*, 2024, 3: 1249457.
- [8] 李尚锦, 丁腾龙, 张衍群, 等. 提升多次反射腔增强拉曼气体检测灵敏度[J]. *光学精密工程*, 2025, 33(11): 1691-1699.
- LI SH J, DING T L, ZHANG Y Q, *et al.* Enhancing sensitivity of multi-pass cavity enhanced Raman gas detection [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2025, 33(11): 1691-1699. (in Chinese)
- [9] WANG H, SHI X M, LI K L, *et al.* Simulation and experimental research on trace detection of ammonia escape based on TDLAS[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2022, 127: 104458.
- [10] 邢文锦, 李润浩, 毕云峰. 中红外 TDLAS 一氧化氮气体检测系统灵敏度提高[J]. *光学精密工程*, 2024, 32(23): 3424-3435.
- XING W J, LI R H, BI Y F. Sensitivity improvement of NO gas detection based on mid-infrared TDLAS [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2024, 32(23): 3424-3435. (in Chinese)
- [11] BERKHOUT A J C, SWART D P J, VOLTEN H, *et al.* Replacing the AMOR with the mini-DOAS in the ammonia monitoring network in the Netherlands [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(11): 4099-4120.
- [12] SWART D, ZHANG J, VAN DER GRAAF S, *et al.* Field comparison of two novel open-path instruments that measure dry deposition and emission of ammonia using flux-gradient and eddy covariance methods [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2023, 16(2): 529-546.
- [13] POGÁNY A, LÜTTSCHWAGER N O B, BANIK G D, *et al.* Towards an optical gas standard for ammonia measurements in air at ambient levels [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2025, 347: 109643.
- [14] JIAO K, GAO J, YANG J Q, *et al.* Spectroscopic detection of radiocarbon dioxide based on optical feedback linear cavity enhanced absorption spectroscopy[J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2024, 66(1): e33946.
- [15] CHENG Z W, ZHAO G, ZHANG Z H, *et al.* Dual laser based optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy by polarization division multiplexing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 414: 135955.
- [16] LUO Z F, TAN Z Q, LONG X W. Application of near-infrared optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy (OF-CEAS) to the detection of ammonia in exhaled human breath[J]. *Sensors*, 2019, 19(17): 3686.
- [17] VAITTINEN O, METSÄLÄ M, HALONEN L, *et al.* Effect of moisture on the adsorption of ammonia [J]. *Applied Physics B*, 2018, 124(9): 189.
- [18] VAITTINEN O, METSÄLÄ M, PERSIJN S, *et al.* Adsorption of ammonia on treated stainless steel and polymer surfaces[J]. *Applied Physics B*, 2014, 115(2): 185-196.
- [19] TKACH R, CHRAPLYVY A. Regimes of feedback effects in 1.5- μm distributed feedback lasers [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1986, 4(11): 1655-1661.
- [20] MORVILLE J, KASSI S, CHENEVIER M, *et al.* Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking [J]. *Applied Physics B*, 2005, 80(8): 1027-1038.
- [21] SUNG K, BROWN L R, HUANG X C, *et al.* Extended line positions, intensities, empirical lower state energies and quantum assignments of NH_3 from 6 300 to 7 000 cm^{-1} [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2012, 113(11): 1066-1083.
- [22] LIU J X, ZHAO G, ZHOU Y T, *et al.* Birefringence effect of high reflectivity cavity mirrors and its influence on cavity enhanced spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(8): 084202.
- [23] BEER. Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen Flüssigkeiten [J]. *Annalen der Physik*, 1852, 162(5): 78-88.
- [24] LAURENT P, CLAIRON A, BREANT C. Frequency noise analysis of optically self-locked diode lasers[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1989, 25(6): 1131-1142.
- [25] LANG R, KOBAYASHI K. External optical feedback effects on semiconductor injection laser properties[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1980, 16(3): 347-355.
- [26] PETERMANN K. External optical feedback phenomena in semiconductor lasers[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1995, 1(2): 480-489.

[27] LI X B, ZHANG C S, LIU A M, *et al.* Assessment of long tubing in measuring atmospheric trace gases: applications on tall towers[J]. *Environmental Science: Atmospheres*, 2023, 3(3): 506-520.

[28] WANG H, BLAIR C, DOVALE ÁLVAREZ M, *et al.* Thermal modelling of Advanced LIGO test masses[J]. *Classical and Quantum Gravity*, 2017, 34(11): 115001.

作者简介:



袁帅博(1999—),男,陕西延安人,硕士研究生,2023年于中北大学获得学士学位,主要从事超灵敏激光光谱技术的研究。E-mail: 2579754707@qq.com

通讯作者:



马维光(1976—),男,山西大同人,教授,博士生导师,2000年、2005年于山西大学分别获得学士和博士学位,主要从事超灵敏激光光谱技术的研究。E-mail: mwg@sxu.edu.cn

通讯作者:



赵刚(1990—),男,山西太原人,教授,博士生导师,2012年、2018年于山西大学分别获得学士和博士学位,主要从事超灵敏激光光谱技术的研究。E-mail: gangzhao@sxu.edu.cn