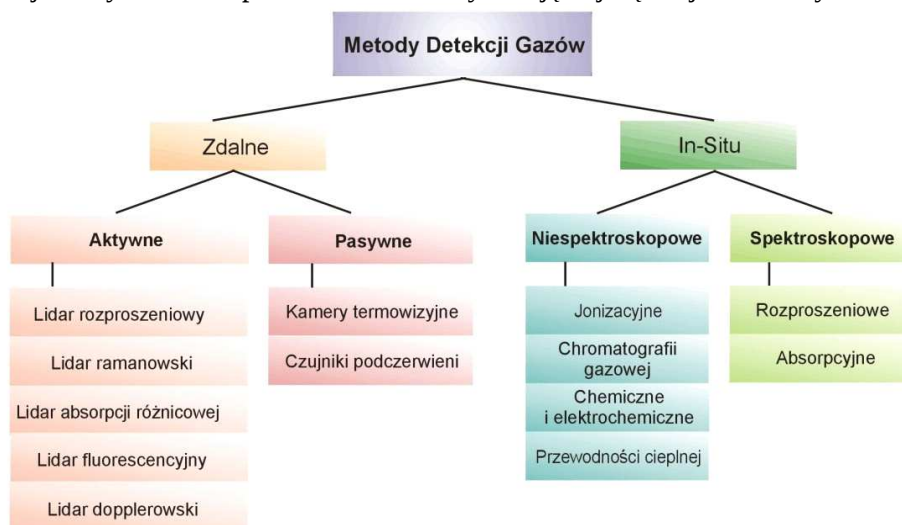


ROZDZIAŁ 2

Spektroskopia strat we wnęce optycznej w aspekcie wykrywania ditlenku azotu

W ciągu ostatnich kilku dekad opracowano wiele różnych metod monitoringu atmosfery. Związane jest to zarówno z postępem w dziedzinie nowych technologii, jak i z ogólnoświatowym dążeniem do ograniczenia emisji niebezpiecznych gazów do atmosfery. Obecnie do detekcji i pomiaru koncentracji

gazów zawartych w powietrzu są stosowane metody działania miejscowego, tzw. *in situ* oraz metody detekcji zdalnej. Na rysunku 2.1 przedstawiono klasyfikację najczęściej stosowanych metod [1, 2].



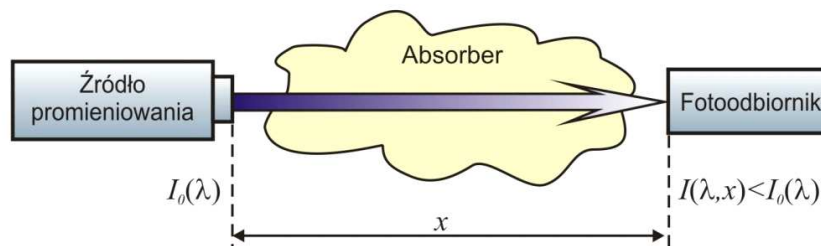
Rys. 2.1. Podział metod służących do wykrywania i pomiaru koncentracji gazów zawartych w powietrzu

Wśród metod zdalnych można wyróżnić metody aktywne oraz metody pasywne. Do najczęściej stosowanych aktywnych metod zdalnych należy zaliczyć techniki lidarowe (ang. *LIght Detection And Ranging*). Typowy lidar rozproszeniowy zbudowany jest z nadajnika, który wysyła impulsy laserowe oraz wysokoczułego odbiornika promieniowania optycznego. Impulsy laserowe po rozproszeniu w chmurach, aerozolach lub pyłach docierają do fotoodbiornika, gdzie są następnie przetwarzane. System ten jest stosowany do monitoringu deszczy, chmur, czy dymów wydostających się z kominów lub do wykrywania gazowych zanieczyszczeń atmosfery [3].

W metodach pasywnych odbierane jest promieniowanie termalne emitowane przez dany obiekt. Układy te są powszechnie stosowane w kamerach termowizyjnych oraz czujnikach podczerwieni. Takie rozwiązanie nie wymaga stosowania, niejednokrotnie bardzo kosztownych, źródeł promieniowania [4]. Poza tym w przypadku zastosowań wojskowych niedemaskujący charakter metod pasywnych może być istotną zaletą w stosunku do technik aktywnych [4].

Do grupy metod wykrywania gazów zawartych w powietrzu w miejscu pobrania próbki należy zaliczyć metody niespektroskopowe oraz metody spektroskopowe. Szeroko stosowanymi technikami wykrywania gazów należących do grupy metod niespektroskopowych są metody chemiczne. Polegają one na wykorzystaniu określonych reakcji chemicznych, których przebieg oraz powstałe produkty końcowe mogą świadczyć o obecności poszukiwanej substancji [1, 5].

Bardzo popularne są także metody spektroskopowe, które można podzielić na metody rozproszeniowe oraz absorpcyjne. Własności badanej próbki określa się na podstawie zmierzonej charakterystyki widmowej, odpowiednio promieniowania rozproszonego lub transmitowanego przez próbkę [1, 6].



Rys. 2.2. Zasada działania absorpcyjnej metody detekcji gazów

W szerzej stosowanej, metodzie absorpcyjnej stosuje się źródło promieniowania oraz czuły fotoodbiornik rejestrujący promieniowanie docierające ze źródła (rys. 2.2). Źródłem promieniowania może być lampa, dioda elektroluminescencyjna lub laser emitujący promieniowanie o długości fali

dopasowanej do linii absorpcji badanego gazu. W przypadku, gdy pomiędzy źródłem a fotoodbiornikiem pojawi się absorber, natężenie promieniowania docierającego do fotoodbiornika ulega osłabieniu. Na tej podstawie można wnioskować o rodzaju i koncentracji badanego absorbera.

Natężenie promieniowania rejestrowanego przed fotoodbiornik można określić za pomocą prawa Lamberta-Beera

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda) \exp[-x\sigma(\lambda)K], \quad (2.1)$$

gdzie $I_0()$ oznacza natężenie promieniowania emitowanego przez źródło przy danej długości fali λ , x jest drogą światła w absorberze, K oznacza koncentrację gazu, natomiast $\sigma()$ jest przekrojem czynnym na absorpcję.

Zależność przekroju czynnego na absorpcję od długości fali jest charakterystyczna dla danego gazu i można ją wyznaczyć w warunkach laboratoryjnych. Znając natężenie promieniowania emitowanego ze źródła, natężenie promieniowania odbieranego, przekrój czynny na absorpcję oraz odległość x , można obliczyć koncentrację gazu wg wzoru

$$K = \frac{1}{x\sigma(\lambda)} \ln \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, x)} \right]. \quad (2.2)$$

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych układów przeznaczonych do detekcji gazów jest układ działający w oparciu o metodę różnicowej spektroskopii absorpcyjnej DOAS (ang. *Differential Optical Absorption Spectroscopy*). Układ ten po raz pierwszy zastosował Ulrich Platt w latach 70-tych XX wieku. Obecnie podobne systemy stosuje się do monitoringu zanieczyszczeń atmosferycznych, między innymi do detekcji NO_2 , w aplikacjach naziemnych, lotniczych, a także kosmicznych - na satelitach GOME i SCIAMACHY. Czułość sensorów tego rodzaju zależy od drogi optycznej pomiędzy źródłem promieniowania i odbiornikiem. W przypadku, gdy droga ta wynosi kilka kilometrów możliwe jest osiągnięcie czułości nawet poniżej 1 ppb [7, 8].

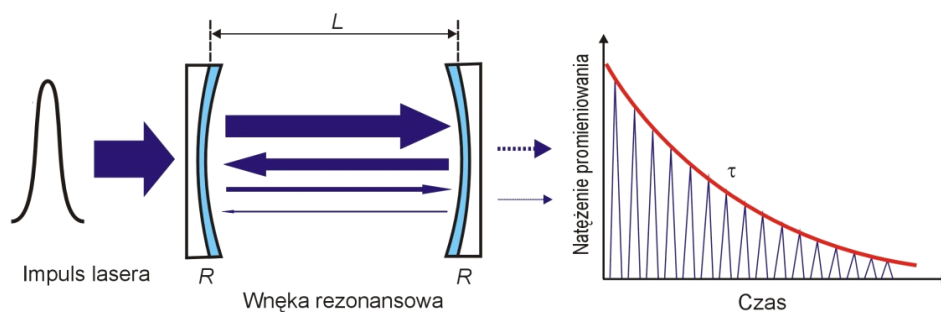
W układach spektroskopii absorpcyjnej w celu wydłużenia drogi optycznej oraz poprawy czułości stosuje się także wieloprześciowe komórki odbiciowe. Znalazły one zastosowanie między innymi w metodzie TDLAS (ang. *Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*). Metoda ta charakteryzuje się dużą czułością, a dzięki komórkom odbiciowym o długościach od kilku do nawet kilkunastu metrów umożliwia osiągnięcie dla ditlenku azotu czułości 1 ppb i lepszej [9, 10].

Istnieje wiele koncepcji i modeli czujników różniących się sposobem wykrywania i identyfikacji niebezpiecznych gazów, jednakże nie opracowano do tej pory przenośnego optoelektronicznego czujnika ditlenku azotu umożliwiającego bezpośredni i selektywny pomiar koncentracji na poziomie pojedynczych ppb.

Dzięki swoim zaletom, opracowanie takiego czujnika umożliwia jedna z najmłodszych absorpcyjnych metod spektroskopowych, jaką jest metoda CEAS (ang. *Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy*) zaproponowana w 1998 r. przez R. Engeln'a [11]. Należy ona do grupy metod określanych w języku polskim jako spektroskopia strat we wnętrzu optycznej [12].

2.1. Zastosowanie spektroskopii strat we wnętrzu optycznej do badania śladowych ilości gazów

Spektroskopię strat we wnętrzu optycznej po raz pierwszy zastosował J.M. Herbelin na początku lat 80 – tych XX w. do wyznaczania współczynników odbicia zwierciadeł [13]. Zaproponowana przez niego metoda obecnie określana jest akronimem CRDS (ang. *Cavity Ring Down Spectroscopy*). Charakteryzuje się znacznie większą czułością niż konwencjonalna spektroskopia absorpcyjna. W metodzie tej stosuje się wnęki optyczne (rezonatory) o wielkiej dobroci, które zazwyczaj są zbudowane z dwóch wklęsłych zwierciadeł o bardzo dużym współczynniku odbicia R . Światło odbija się wielokrotnie między tymi zwierciadłami i dzięki temu osiąga się długie drogi optyczne, dochodzące nawet do kilkunastu kilometrów [14]. Zasadę działania metody CRDS przedstawiono na rys. 2.3 [15].



Rys. 2.3. Idea metody CRDS

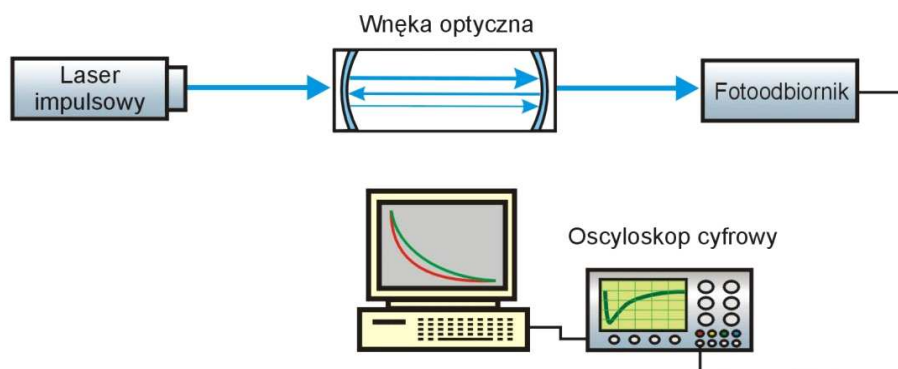
Impuls promieniowania optycznego wprowadzony do wnęki przez jedno ze zwierciadeł, ulega w jej wnętrzu wielokrotnemu odbiciu. Po każdym odbiciu niewielka część promieniowania opuszcza rezonator i jest rejestrowana przez fotodetektor. Sygnał na wyjściu fotodetektora jest więc proporcjonalny do natężenia promieniowania propagującego się wewnątrz wnęki optycznej. Natężenie to zanika w czasie wskutek strat w rezonatorze. Gdy wnękę wypełnia absorber (gaz), jej dobroć zmniejsza się na długości fali odpowiadającej jego linii absorpcyjnej. Można to wykryć stosując promieniowanie dostrojone do wspomnianej linii absorpcyjnej gazu. Obserwuje się zwiększenie strat i skrócenie czasu zaniku rejestrowanego promieniowania. Powala to zmierzyć współczynnik absorpcji i koncentrację badanego gazu. Sposoby jej wyznaczania na podstawie wyjściowego sygnału z fotodetektora zostaną omówione w kolejnych podrozdziałach.

2.1.1. Charakterystyka wybranych układów stosowanych do wykrywania i pomiarów koncentracji gazów

Obecnie spotyka się wiele metod spektroskopii strat we wnęcie optycznej, które ze względu na rozwiązania techniczne oraz przeznaczenie posiadają różne właściwości. Z dostępnej literatury wynika, że najczęściej są stosowane:

- metoda P-CRDS (ang. *Pulsed*), w której stosuje się lasery impulsowe [16],
- metoda CW-CRDS (ang. *Continous Wave*) z laserami ciągłego działania [17],
- metody CEAS oraz ICOS (ang. *Integrated Cavity Output Spectroscopy*) polegające na pozaosiowym wprowadzaniu wiązki promieniowania do wnęki optycznej [18],
- metoda EW-CRDS (ang. *Evanescent Cavity Ring-Down Spectroscopy*), w której wykorzystuje się mechanizm fali zanikającej ewanescentnej [19],
- metoda z wnęką światłowodową F-CRDS (ang. *Fibre Cavity Ring-Down Spectroscopy*) [20],
- szerokopasmowa spektrografia strat optycznych we wnęcie RSP (ang. *Ring-Down Spectral Photography*) [21-23].

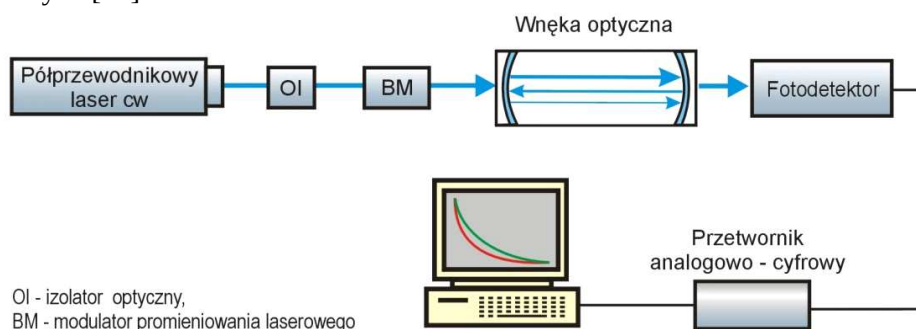
Największą czułością charakteryzują się metody: P-CRDS, CW-CRDS oraz CEAS [24]. Z tego względu są one często stosowane do detekcji i pomiaru koncentracji gazów [25]. W 1988 r. po raz pierwszy do pomiaru współczynnika absorpcji gazu zastosowano metodę P-CRDS [16]. Typowy schemat układu przedstawiono na rys. 2.4.



Rys. 2.4. Schemat układu z zastosowaniem metody P-CRDS

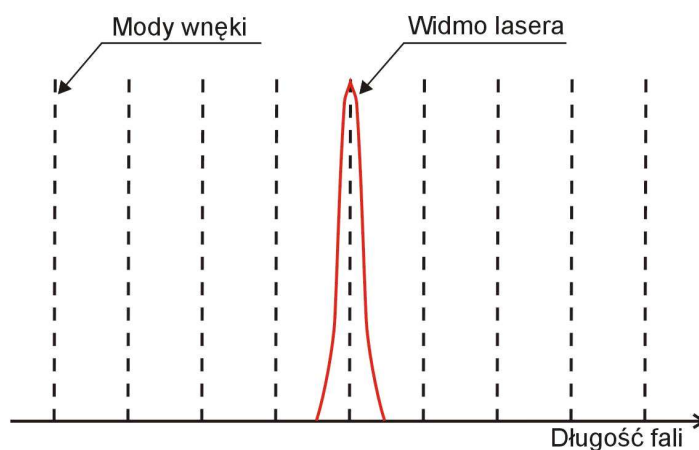
Metoda ta polega na zastosowaniu impulsowego źródła promieniowania, charakteryzującego się szerokim widmem impulsu. Prowadzi to do wzbudzenia wielu modów podłużnych wnęki rezonansowej. Czułość metody P-CRDS osiąga zazwyczaj wartości odpowiadające współczynnikom absorpcji rzędu od 10^{-6} do 10^{-10} cm^{-1} [14].

Metodę CW-CRDS do detekcji gazów zastosowano dopiero w roku 1997 [26]. Schemat układu przedstawiono na rys. 2.5. Użycie laserów o pracy ciągłej w technice CRDS było możliwe dzięki zastosowaniu modulatorów promieniowania laserowego [27]. Ze względu na wąskie linie widmowe osiągalne za pomocą tych laserów (nawet poniżej MHz), pracę w pojedynczym modzie podłużnym można zapewnić także dla dłuższych wnęk optycznych. Dzięki temu metoda CW-CRDS posiada największą czułość spośród metod spektroskopii strat we wnęcie optycznej. Ekstremalne wartości czułości tej metody osiągają poziom współczynników absorpcji wynoszących do 10^{-14} cm^{-1} [14]. Ze względu na dużą rozdzielczość widmową metoda CW-CRDS jest często stosowana w aplikacjach spektroskopowych [14].



Rys. 2.5. Schemat układu CW-CRDS

Główną wadą tej metody jest bardzo duża wrażliwość układu na niestabilności mechaniczne. Wydajne magazynowanie światła we wnęcie następuje, gdy częstotliwość lasera jest dopasowana do modu wnęki (rys. 2.6).

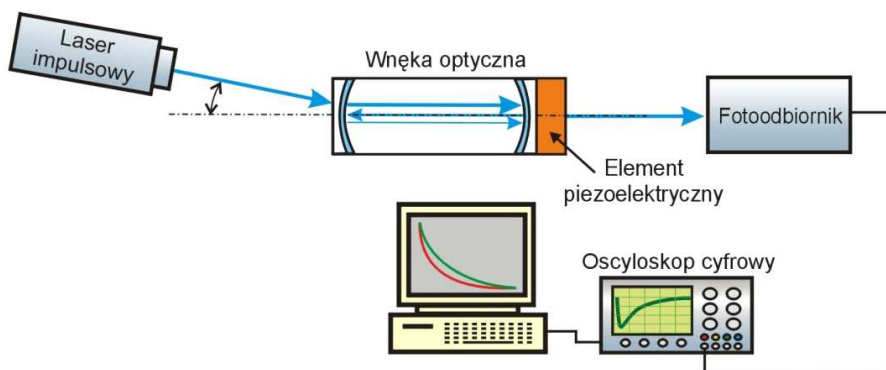


Rys. 2.6. Sprzężanie struktury modowej wnęki z modem lasera w metodzie CW-CRDS

Natomiast drobne fluktuacje częstotliwości własnych wnęk, spowodowane np. zmianą jej długości w skutek drgań mechanicznych, powodują, że zjawisko rezonansu optycznego staje się niemożliwe. Doprowadza to do dużych niestabilności sygnału wyjściowego [27].

W roku 1998 R. Engeln zaproponował nową metodę CEAS (a ze względu na sposób rejestracji promieniowania z wnęki w literaturze spotyka się także określenie ICOS). Polega ona na wprowadzeniu wiązki promieniowania pod małym kątem w stosunku do osi optycznej wnęki (ang. *off axis*) [11]. Promieniowanie odbija się wewnątrz wnęki optycznej, podobnie jak wewnątrz komórki wieloprześciowej (rys. 2.7). Dzięki temu otrzymuje się zysk w postaci gęstej struktury modów. Struktura ta jest l razy gęstsza niż w metodzie CRDS. Liczba l odpowiada liczbie przejść impulsu promieniowania przez rezonator, po której wiązka powróci do punktu wejścia. Niekiedy w

uchwycie lustra wyjściowego stosuje się elementy piezoelektryczne, które poruszają tym zwierciadłem w celu uniemożliwienia ustalenia się stałej struktury modowej wewnątrz wnęki [28]. Słaba struktura modowa wnęki rezonansowej powoduje, że cały układ posiada małą wrażliwość na niestabilność częstotliwości własnych wnęki oraz lasera. Dodatkową zaletą pozaosiowego wprowadzenia promieniowania do wnęki optycznej jest eliminacja sprzężenia zwrotnego z laserem. Ponadto dzięki temu, że szerokie widmo lasera obejmuje kilka modów wnęki, stała część mocy jest magazynowana we wnęcie i układ charakteryzuje się małą wrażliwością na fluktuacje częstotliwości własnych wnęki [27, 29]. W związku z tym jest to metoda, która stwarza najlepsze możliwości do opracowania przenośnego optoelektronicznego czujnika ditlenku azotu.



Rys. 2.7. Idea pracy metody CEAS

Wadą metody CEAS jest jej gorsza czułość w porównaniu z wcześniej omówionymi metodami. W laboratoryjnych układach CEAS, w przypadku pomiaru koncentracji gazu NO_2 osiągnęto zazwyczaj czułości odpowiadające współczynnikowi absorpcji rzędu 10^{-8} cm^{-1} , czyli koncentracji ditlenku azotu wynoszącej około 1 ppb [25, 30].

2.1.2. Metody wyznaczania koncentracji stosowane w spektroskopii strat we wnęcie optycznej

W monitoringu zanieczyszczeń atmosfery koncentracja badanej substancji jest często wyrażana w jednostkach ppm (ang. *part per milion*) lub ppb (ang. *part per billion*). Określa ona liczbę cząsteczek absorbera w stosunku do wszystkich cząsteczek obecnych w danej objętości.

W opisanych w poprzednim podrozdziale metodach, stosowanych jest kilka sposobów wyznaczania koncentracji gazu: na podstawie pomiaru czasu zaniku sygnału, na podstawie pomiaru przesunięcia fazowego i na podstawie pomiaru amplitudy sygnału [14, 27, 31, 32].

Jeżeli czas trwania impulsu laserowego jest zanedbywalnie krótki i wzbudzony zostaje tylko główny mod poprzeczny wnęki, wówczas obserwuje się wykładniczy zanik natężenia promieniowania

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.3)$$

Wówczas, czas zaniku sygnału we wnęcie (τ) zależy od współczynnika odbicia zwierciadeł R , strat dyfrakcyjnych oraz od ekstynkcji α , czyli rozpraszania i absorpcji promieniowania zachodzących w gazie wypełniającym wnękę

$$\tau = \frac{L}{c(1 - R + \alpha L)}, \quad (2.4)$$

gdzie L oznacza długość rezonatora, c - prędkość światła.

Wyznaczenie koncentracji badanego gazu przebiega dwuetapowo. Najpierw wykonywany jest pomiar czasu zaniku sygnału τ_0 we wnęcie optycznej niezawierającej badanego gazu (rys. 2.8 – A), a następnie pomiar czasu zaniku sygnału τ we wnęcie wypełnionej badanym gazem (rys. 2.8 – B). Znając przekrój czynny na absorpcję σ badanego gazu, jego koncentrację można obliczyć ze wzoru

$$K = \frac{1}{c\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right), \quad (2.5)$$

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad (2.6)$$

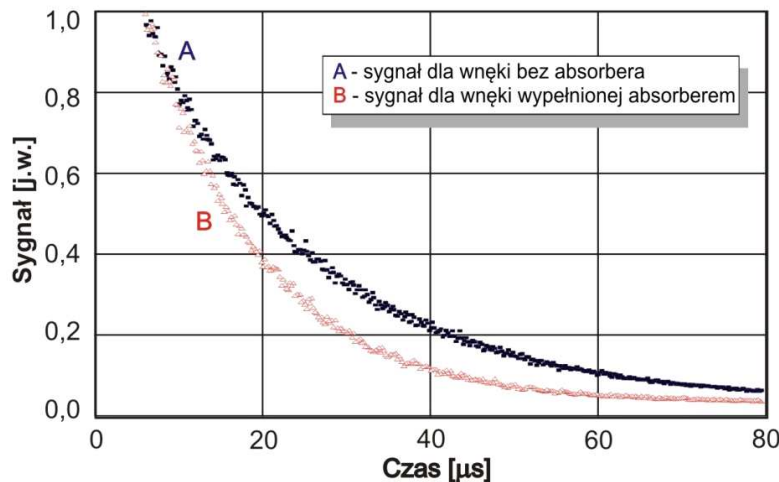
w którym
Na podstawie powyższych zależności można określić najmniejszą koncentrację cząsteczek badanego gazu, tzw. koncentracją graniczną K_{GR} , przy której widoczna jest absorpcja

$$K_{GR} = \frac{1}{c \cdot \sigma \cdot \tau_0} \cdot \delta_\tau = \frac{(1-R)}{\sigma \cdot L} \cdot \delta_\tau \quad (2.7)$$

gdzie δ_τ jest względną niepewnością pomiaru czasu zaniku sygnału we wnęce [33]. Pomiędzy niepewnością δ_τ oraz czasem zaniku τ_0 zachodzi następująca zależność

$$\delta_\tau = \frac{\tau_0 - \tau_{GR}}{\tau_0} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

w której τ_{GR} oznacza czas zaniku sygnału we wnęce dla koncentracji granicznej.



Rys. 2.8. Przykładowe sygnały na wyjściu wnęki optycznej bez absorbera A (czas zaniku τ_0) oraz na wyjściu wnęki wypełnionej absorberem B (czas zaniku τ)

Granica detekcji jest funkcją dwóch zmiennych: czasu zaniku dla wnęki pustej τ_0 oraz niepewności pomiaru czasu zaniku δ_τ . Czas zaniku τ_0 , zgodnie ze wzorem (2.6), zależy od długości rezonatora i współczynnika odbicia zwierciadeł. Im dłuższy jest ten czas, czyli im dłuższa efektywna droga absorpcji, tym większa jest czułość i mniejsze stężenia absorbera mogą być mierzone.

Inny sposób wyznaczenia koncentracji polega na pomiarze przesunięcia fazowego pomiędzy odpowiednimi harmonicznymi (np. pierwszymi) sygnału na wejściu i wyjściu wnęki optycznej [34, 35], np. za pomocą wzmacniacza fazoczułego typu *lock-in*. Przesunięcie to pojawia się dzięki zdolności wnęki do magazynowania promieniowania (energii), podobnie jak w przypadku ładowania kondensatora. Wartość $tg(\varphi)$ jest związana z czasem zaniku promieniowania we wnęce zależnością

$$tg(\varphi) = 4\pi f \tau \quad (2.9)$$

Koncentrację badanego gazu można obliczyć porównując przesunięcie fazowe w przypadku, gdy rezonator jest wypełniony badanym gazem oraz przesunięcie fazowe φ_0 dla rezonatora bez gazu

$$K = \frac{4\pi f}{c\sigma} \left[\frac{1}{tg(\varphi)} - \frac{1}{tg(\varphi_0)} \right] \quad (2.10)$$

W technikach z pozaosiowym wprowadzaniem światła do wnęki (CEAS), koncentrację badanego gazu często wyznacza się na podstawie pomiaru amplitudy sygnału z fotodetektora. W układach tych nie jest wymagane stosowanie systemu synchronizacji modów lasera z modami wnęki, co upraszcza układ doświadczalny. Dzięki takiemu podejściu w opisie promieniowania wydostającego się z rezonatora można pominąć zależności fazowe, a wprost sumować natężenia pochodzące od poszczególnych odbić promieniowania od zwierciadła wyjściowego [36, 37]

$$I_{OS} = -I_{in} \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha L}}{2 \ln(R \cdot e^{-\alpha L})} . \quad (2.11)$$

Dla pojedynczego przejścia przez rezonator

$$I_{OP} = I_{in} (1-R)^2 e^{-\alpha L} . \quad (2.12)$$

Porównując wyrażenia (2.11) i (2.12) można pokazać, że dla małych współczynników absorpcji α i dużych współczynników odbicia zwierciadeł ($R \rightarrow 1$) stosunek I_{OS}/I_{OP} przyjmuje postać

$$\frac{I_{OS}}{I_{OP}} = -\frac{1}{2[\ln(R) - \alpha L]} \rightarrow \frac{1}{2(1 - R + \alpha L)} . \quad (2.13)$$

$$K = \frac{\ln(R)}{\sigma \cdot L} \frac{I_{OS} - I_{OP}}{I_{OS}} , \quad (2.14)$$

Jak wcześniej wspomniano, podejście to nazywane jest w literaturze ICOS. Istotną jego wadą jest konieczność znajomości współczynnika odbicia zwierciadeł, co w praktycznych rozwiązaniach jest trudno zapewnić, gdyż parametr ten dla zwierciadeł wysoko-odbiciowych stosowanych w technikach CRDS może zmieniać się wskutek starzenia, zabrudzenia zwierciadła, bądź czasowej kondensacji na jego powierzchni pary wodnej, itp. procesów.

2.2. Analiza parametrów elementów składowych układu spektroskopii strat we wnęcie optycznej

Z przedstawionej analizy układów spektroskopii strat we wnęcie optycznej najczęściej stosowanych do pomiaru koncentracji gazów wynika, że ich głównymi elementami są: źródło promieniowania (laser o pracy ciągłej lub impulsowy), izolator optyczny, modulator promieniowania optycznego, wnęka rezonansowa, system dozowania gazu, fotodiodniak oraz cyfrowy układ przetwarzania sygnału. Parametry tych elementów są uzależnione od rodzaju badanego gazu oraz wymaganych parametrów eksploatacyjnych sensora.

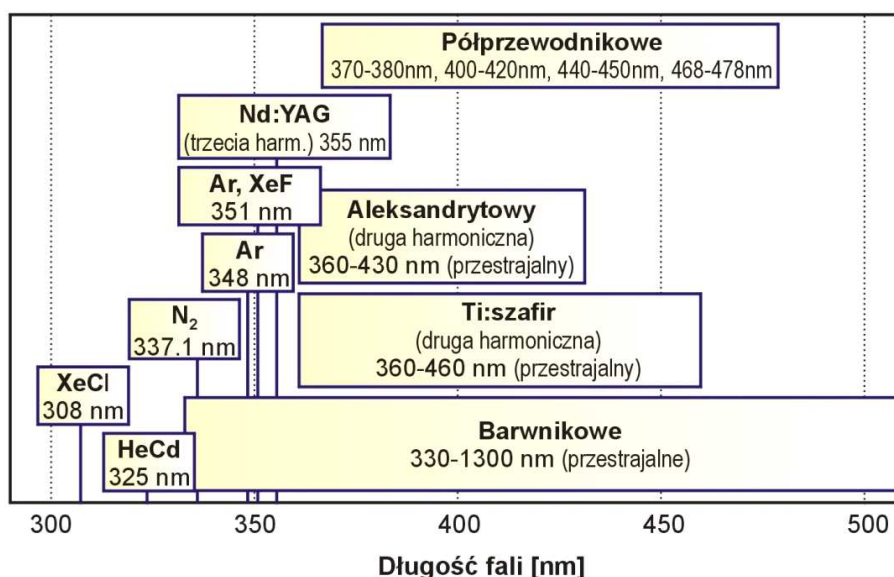
2.2.1. Źródło promieniowania

Ze względu na szумы i zakłócenia oraz wymaganą czułość fotodiodniaków w spektroskopii strat we wnęcie optycznej najczęściej stosuje się laserowe źródła promieniowania, gdyż charakteryzują się one dobrą kolimacją wiązki świetlnej i dużym natężeniem promieniowania. Długość fali promieniowania optycznego generowanego przez te źródła jest dopasowana do linii absorpcji badanego gazu.

W przypadku użycia laserów o pracy ciągłej zachodzi potrzeba zastosowania modulatora charakteryzującego się krótkim czasem przełączania. Najczęściej stosuje się modulatory akustooptyczne i elektrooptyczne (komórki Pockelsa wraz z polaryzatorami) . Ich budowa jest optymalizowana w zależności od długości fali generowanego promieniowania oraz częstotliwości modulacji [38]. W układach z modulatorami akustooptycznymi czasy narastania sygnału optycznego osiągają wartości rzędu dziesiątek nanosekund [39]. W układach z modulatorami elektrooptycznymi czasy te mogą być jeszcze krótsze.

W literaturze spotyka się także układy z zastosowaniem modulatorów mechanicznych tzw. czoperów [25]. Charakteryzują się one znacznie mniejszymi częstotliwościami pracy oraz mniejszą stabilnością [38, 40]. Niewątpliwą zaletą tych modulatorów jest prosta konstrukcja oraz niska cena.

W spektroskopii strat we wnęcie w zależności od rodzaju wykrywanego gazu, stosuje się lasery o długości fali z zakresu nadfioletu, widzialnego oraz podczerwieni (rys. 2.9).



Rys. 2.9. Porównanie dostępnych na rynku laserów emitujących promieniowanie w zakresie widma absorpcyjnego NO₂ [41-44]

Często są to lasery na ciele stałym np. Nd:YAG lub Ti:szafir. Charakteryzują się one bardzo dobrymi parametrami optycznymi wiązki oraz dużymi mocami. Do głównych wad należy zaliczyć: skomplikowane układy zasilania, konieczność wydajnego chłodzenia (z reguły ciecżą), znaczne gabaryty oraz wysoką cenę. Stosowane są także układy z laserami barwnikowymi. W systemach tych rolę pompy optycznej spełniają najczęściej lasery na ciele stałym. Ich główną zaletą jest możliwość przestrajania w szerokim zakresie długości fal, w zależności od rodzaju zastosowanego barwnika.

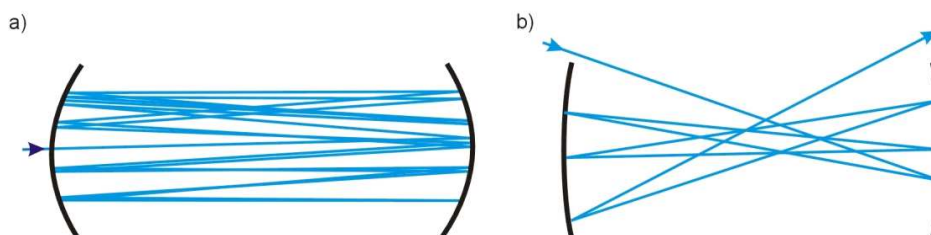
W spektroskopii strat we wnęcie optycznej stosuje się także lasery półprzewodnikowe. Charakteryzują się one małymi wymiarami, prostymi układami zasilania oraz niską ceną. Obecnie na rynku obserwuje się ciągły postęp w dziedzinie laserów półprzewodnikowych [45-48]. Skutkuje to między innymi coraz większymi mocami promieniowania. Ponadto dostępne są takie, których długość fali odpowiada maksymalnym wartościom przekroju czynnego na absorpcję ditlenku azotu (390 – 440 nm - rys. 2.9).

2.2.2. Wnęka optyczna

We wnęcie optycznej następują wielokrotne odbicia promieniowania laserowego, ale także stanowi ona komorę, w której umieszcza się badany gaz. W tym celu wyposaża się ją w dwa specjalne zawory, z których jeden służy do doprowadzenia badanego gazu, natomiast drugi do odprowadzenia.

W celu osiągnięcia wielokrotnych odbić promieniowania, a tym samym długiej drogi optycznej, stosuje się stabilne wnęki zbudowane z dwóch wklęsłych dielektrycznych zwierciadeł o bardzo dużym współczynniku odbicia (rys. 2.10.a).

W przypadku wnęki niestabilnej impuls światła po pewnej liczbie odbić opuszcza wnękę. W tym przypadku występują zwiększone straty (rys. 2.10.b) [14, 49]. Zaletą wnęk niestabilnych jest duże natężenie promieniowania wychodzącego z układu, co ułatwia jego detekcję, szczególnie w zakresach długości fal powyżej 1.7 μ m, dla których nie ma fotodetektorów wykorzystujących wewnętrzne wzmacnianie sygnału: fotopowielaczy i fotodiod lawinowych. Dlatego też wnęki niestabilne – inaczej komórki wieloprzejsciowe - są szerzej stosowane w podczerwonym zakresie widma.

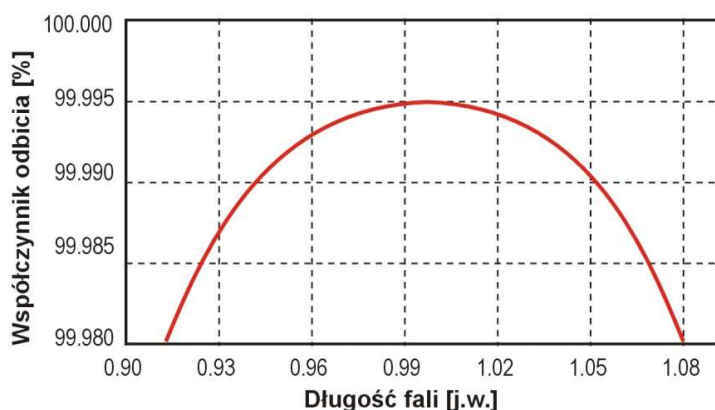


Rys. 2.10. Schematyczne zobrazowanie odbić we wnęce optycznej stabilnej (a) oraz niestabilnej (b)

Jak już wspomniano, w technice CRDS ważne jest zachowanie stałej długości wnęki. Przykładowo, aby zminimalizować niekorzystny wpływ zmian temperatury powodujących zmiany długości wnęki optycznej, często stosuje się wnęki wykonane ze szkła, lub ustabilizowane elementami inwarowymi, czy grafitowymi. W układach ultraprecyzyjnych krótkoczasowe zmiany długości wnęki, zachodzące np. wskutek wibracji, czy fluktuacji koncentracji gazu, kompensuje się za pomocą elektronicznie sterowanych piezoelementów, które odpowiednio odchylając zwierciadła zapobiegają zmianom częstotliwości modów rezonatora. Wymienione układy elektroniczne za pomocą dodatkowych wiązek laserowych próbują częstotliwość modów wnęki, porównując ją ze wzorcem częstotliwości [14].

Najważniejszym elementem każdej wnęki optycznej, stosowanej zarówno w metodzie CRDS jak i CEAS, są zwierciadła o dużych wartościach współczynników odbicia. Z reguły montowane są one w specjalnych uchwytach zapewniających z jednej strony szczelność wnęki, natomiast z drugiej możliwość regulacji nachylenia. Takie rozwiązanie umożliwia odpowiednie zjustowanie wnęki z laserem. Zazwyczaj uchwyty zapewniają także montaż piezoelementów, o których wspomniano powyżej.

Największe współczynniki odbicia zapewniają wielowarstwowe zwierciadła dielektryczne. Na rynku istnieje wielu producentów zwierciadeł dielektrycznych. Jednakże niewielu z nich oferuje zwierciadła o współczynnikach odbicia o wartościach większych od 0,9999. Jedną z firm oferujących takie zwierciadła jest Los Gatos Research, Inc. (rys. 2.11) [50].



Rys. 2.11. Typowa zależność współczynnika odbicia zwierciadeł od względnej długości fali, odniesionej do wartości, dla której współczynnik odbicia jest maksymalny

2.2.3. System dozowania gazu

W eksperymentach związanych z zastosowaniem spektroskopii strat we wnęce optycznej, niezbędne jest zastosowanie systemu kalibrującego, umożliwiającego uzyskiwanie różnych stężeń badanego gazu. Można do tego celu zastosować tzw. generatory gazów [51]. Jednakże ze względu na ich znaczny koszt najczęściej żądane stężenie uzyskuje się następującymi sposobami:

przez zastosowanie pomp próżniowych i baratronów przeznaczonych do kontroli i regulacji ciśnienia we wnęce,

dzięki zastosowaniu tzw. mieszalników gazów, czyli przez rozrzedzanie badanego gazu innym gazem, niezakłócającym widma absorpcji gazu badanego.

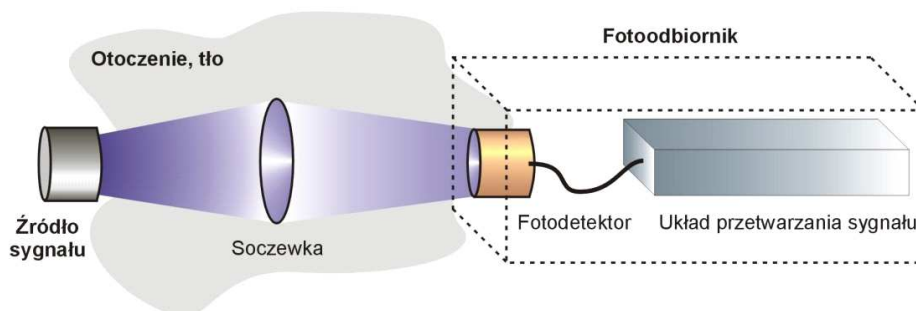
W laboratoryjnych pomiarach koncentracji ditlenku azotu (np. w przypadku badań eksperymentalnych czujnika) najczęściej stosuje się gaz o kalibrowanej koncentracji na poziomie od setek ppb do nawet kilkudziesięciu ppm. Jest on niekiedy uzyskiwany wskutek reakcji chemicznych [30]. Następnie napełnia się wnękę gazem, po czym odpompowuje za pomocą pomp próżniowych do określonego ciśnienia, kontrolując je za pomocą baratronów. Takie rozwiązanie pozwala jedynie na oszacowanie żadanego stężenia. Przykładowo, aby z mieszanki o stężeniu początkowym rzędu pojedynczych ppm uzyskać koncentrację odpowiadającą pojedynczym ppb, ciśnienie panujące we wnęce należy zmniejszyć od atmosferycznego około 1000-krotnie. W tej sytuacji o dokładności uzyskiwanych stężeń decydują: szczelność wnęki, dokładność pomiaru ciśnienia, stabilność pracy

pomp próżniowych, a także dokładność i stabilność koncentracji gazu rozrzedzanego. Mimo to, należy się liczyć ze znacznymi błędami spowodowanymi adsorpcją ditlenku azotu na ściankach rezonatora i przewodach doprowadzających gaz (lub odwrotnie jego desorpcją), dimeryzacją NO_2 i innymi procesami.

W przypadku zastosowania mieszalników gazów nie ma potrzeby stosowania pomp próżniowych. Są one zbudowane z precyzyjnych masowych kontrolerów przepływu gazu (ang. *mass flow controller*) umożliwiających uzyskanie żadanego przepływu nawet z dokładnością $\leq 1\%$ [52]. System takich kontrolerów pozwala w dość dowolnej proporcji rozrzedzać mieszkankę gazu o kalibrowanej koncentracji, podawanej z butli, za pomocą innego gazu o wysokiej czystości (spektralnej), np. argonu, lub azotu. W takim rozwiązaniu, przy odpowiednio długim przepływie mieszkanki przez rezonator, unika się znaczącego wpływu na dokładność uzyskiwanych stężeń, większości z wyżej wymienionych czynników. Najważniejszym źródłem błędu pozostaje dokładność koncentracji rozrzedzanego gazu i jej stabilność. Ponieważ możliwości mieszania gazów w proporcjach mniejszych niż 1:100 są ograniczone, w celu osiągnięcia małych stężeń mieszaniny pożądane jest, aby wyjściowa koncentracja badanego gazu była jak najmniejsza. Stężenia dostarczanej przez wyspecjalizowane laboratoria kalibrowanej mieszkanki NO_2 z azotem nie są niższe niż 50 ppb.

2.2.3. Fotoodbiornik

Do podstawowych podzespołów odbiorników promieniowania optycznego, tzw. fotoodbiorników należą układy optyczne, fotodetektory oraz niskoszumowe układy przetwarzania sygnału (rys. 2.12) [53].



Rys. 2.12. Schemat blokowy fotoodbiornika wraz ze źródłem sygnału

Sygnał na wyjściu fotodetektora jest zwykle wartością napięcia lub prądu pojawiającego się pod wpływem padającego promieniowania zależnego od napięcia polaryzacji fotodetektora, częstotliwości modulacji, długości fali, strumienia mocy promieniowania i powierzchni detektora. Na sygnał ten mają także wpływ parametry fotodetektora takie jak: impedancja, czułość, szybkość odpowiedzi, moc równoważna szumom oraz wykrywalność.

Natężenie promieniowania na wyjściu wnęki optycznej zależy od mocy źródła promieniowania, parametrów wnęki optycznej oraz od współczynnika ekstynkcji medium wypełniającego wnękę. Jednak w wielu przypadkach amplituda sygnału na wyjściu detektora jest na poziomie szumu. W celu niezniekształconego odtworzenia kształtu sygnału na wyjściu wnęki optycznej stosuje się fotodetektory o dużej czułości oraz niskoszumowe przedwzmacniacze zapewniające odpowiednie wzmocnienie oraz dostatecznie szerokie pasmo częstotliwościowe. W układach stosowanych do pomiaru koncentracji ditlenku azotu najczęściej stosuje się fotopowielacze oraz fotodiody krzemowe.

Jak wspomniano w rozdz. 2.1.2 w optoelektronicznych czujnikach gazu wykorzystujących metodę CRDS i CEAS współczynnik absorpcji oraz koncentrację badanego gazu najczęściej wyznacza się na podstawie analizy natężenia promieniowania na wejściu i wyjściu wnęki optycznej [31], analizy przesunięcia fazowego sygnału zmodulowanego amplitudowo, lub pomiaru czasu zaniku sygnału we wnękę optyczną [32]. Główną zaletą dwóch ostatnich metod w stosunku do metody pierwszej jest brak wpływu fluktuacji mocy promieniowania laserowego, współczynnika odbicia zwierciadeł oraz wahań czułości widmowej fotodetektora na wynik pomiaru.

W pierwszej metodzie stosuje się prostsze fotoodbiorniki z układami przetwarzania, w których nie wymaga się dużych szybkości działania. Przykładowo do detekcji sygnału można stosować fotoodbiorniki z fotodiodami krzemowymi, których pasma częstotliwościowe mogą być rzędu pojedynczych MHz, natomiast czasy narastania na poziomie pojedynczych mikrosekund. W dwóch

pozostałych metodach wymaga się fotodetektorów charakteryzujących się krótkimi czasami odpowiedzi (jak fotopowielacze, fotodiody lawinowe lub szybkie fotodiody krzemowe) oraz bardziej skomplikowanych układów przetwarzania.

Fotopowielacze (PMT) należą do grupy detektorów fotoemisyjnych. W detektorach tych wykorzystuje się zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne, które wyjaśnił w 1905 roku Einstein i za co 16 lat później otrzymał nagrodę Nobla z fizyki [53]. Do wzmacniania wykorzystuje się w nich zjawisko powielania fotoelektronów wskutek ich emisji wtórnej. Aby ono zachodziło efektywnie, wymagane jest, by do odpowiednich elektrod fotopowielacza dostarczane było wysokie napięcie. Poprzez dobór odpowiedniego rozkładu napięcia na elektrodach można wpływać na osiągi fotopowielacza, tzn. uzyskać maksymalne wzmocnienie, maksymalny zakres pracy liniowej lub uzyskać wartości optymalne dla obu parametrów [54]. Fotopowielacze charakteryzują się krótkimi czasami odpowiedzi (najczęściej rzędu pojedynczych nanosekund) oraz szerokimi charakterystykami widmowymi wynoszącymi nawet kilkaset nm [55]. Do SSWO stosuje się fotopowielacze ze średnicami fotokatod do kilkudziesięciu mm, natomiast wzmocnienie osiąga wartości rzędu 10^7 , co przy małym poziomie szumów umożliwia uzyskanie stosunku sygnału do szumu większego niż w fotodiodach. Do ich wad należy zaliczyć przede wszystkim konieczność stosowania wysokich napięć zasilania wynoszących z reguły ponad 1 kV oraz większe gabaryty w porównaniu do fotodiod krzemowych. Na rynku dostępnych jest wiele typów fotopowielaczy takich producentów jak Burle, Electron Tubes czy PerkinElmer, jednak najszerzą ofertę posiada firma Hamamatsu.

Fotodiody są półprzewodnikowymi detektorami, których podstawą działania są zjawiska fotoelektryczne wewnętrzne [53]. Podobnie jak wcześniej omówione fotopowielacze, należą one do grupy detektorów fotonowych. Najczęściej stosowanymi materiałami półprzewodnikowymi do wytworzenia fotodiod są: krzem, węgiel krzemu, arsenek galu, antymonek indu, arsenek indu, selenek ołowiu, siarczki ołowiu.

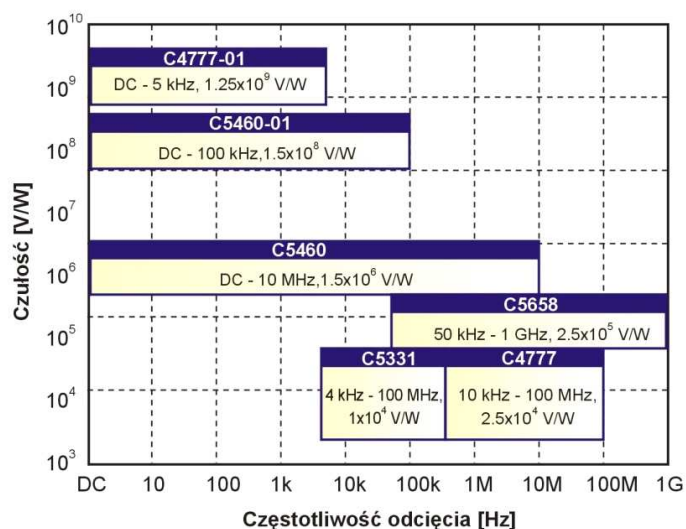
W zależności od przeznaczenia oraz wymaganych parametrów spotyka się różne konstrukcje fotodiod, takie jak np.: ze złączem p-n, fotodiody PIN oraz fotodiody lawinowe [53].

Przykładowo fotodiody krzemowe ze złączem typu p-n w zakresie fal o długościach 400 – 430 nm charakteryzują się czułością najczęściej na poziomie 0,2 A/W oraz stosunkowo małym prądem ciemnym [56]. W większości przypadków wymagają zastosowania dodatkowych wzmacniaczy sygnału. Przede wszystkim znajdują zastosowanie w precyzyjnej fotometrii. Fotodiody typu PIN są bardzo szybkie ($\geq 1\text{GHz}$) i dlatego są szeroko stosowane w telekomunikacji. Natomiast fotodiody lawinowe są szybkie, a przy tym bardzo czułe ze względu na wbudowany mechanizm wzmacniania wynikający ze zjawiska powielania lawinowego. Jednak wymagają one zasilania wysokim napięciem, wynoszącym nawet do 2 kV. Obecnie na rynku dostępne są fotodiody lawinowe o średnicy powierzchni fotoczułej wynoszącej nawet 16 mm oraz o wzmocnieniu 10^3 . Jednak duża średnica fotodiody skutkuje małą szybkością odpowiedzi. Na przykład częstotliwość odcięcia fotodiody lawinowej S8664-1010 firmy Hamamatsu o średnicy powierzchni wynoszącej 10 mm wynosi 11 MHz.

W układach CEAS fotodiody krzemowe są stosowane rzadziej niż fotopowielacze ze względu na mniejsze średnice powierzchni, dłuższe czasy odpowiedzi oraz mniejsze wzmocnienia (w przypadku fotodiod lawinowych).

Obecnie na rynku dostępne są także moduły, które we wspólnej obudowie oprócz fotodiody lawinowej zawierają: zasilacz z przetwornicą wysokiego napięcia, układ stabilizacji współczynnika powielania oraz przedwzmacniacz.

Na rysunku 2.13 przedstawiono zależność czułości od częstotliwości odcięcia dla wybranej grupy modułów z fotodiodami lawinowymi oferowanymi przez firmę Hamamatsu. Z rysunku tego wynika, że wraz ze wzrostem szybkości odpowiedzi maleje czułość tych przyrządów. Jest to spowodowane przede wszystkim faktem, że czułość fotodiody zależy od jej powierzchni fotoczułej. Im większa powierzchnia aktywna tym większa jest czułość fotodiody. Wzrasta wówczas jej pojemność wypadkowa, a zatem maleje szybkość odpowiedzi (częstotliwość odcięcia).



Rys. 2.13. Główne parametry modułów z krzemowymi fotodiodami lawinowymi firmy Hamamatsu (moduły C4777 oraz C4777-01 wyposażone są dodatkowo w układy chłodzenia) [56]

Do wad fotoodbiorników przeznaczonych do układów CEAS z fotodiodami krzemowymi należy zaliczyć konieczność stosowania dodatkowych układów, z których najważniejsze to:

- skupiające układy optyczne, aby mogło być mierzone promieniowanie z całej powierzchni zwierciadła wyjściowego wnęki. Jego średnica wynosi zwykle około 20 mm,
- układy stabilizujące wartość współczynnika powielenia lawinowego,
- układy zasilania i sterowania chłodziarek termoelektrycznych,
- specjalistyczne niskoszumowe przedwzmacniacze sygnałów,
- niskoszumowe zasilacze wysokiego napięcia do fotodiod lawinowych.

W tabeli 2.1 zestawiono wybrane parametry dwóch fotodetektorów firmy Hamamatsu: lawinowej fotodiody krzemowej S8664-1010 oraz fotopowielacza R7518 [55], który był wykorzystywany w sensorach opisanych w rozdz. 5. Fotodiody S8664-1010 charakteryzuje się największą powierzchnią fotoczułą spośród fotodiod oferowanych przez firmę Hamamatsu przeznaczonych do detekcji promieniowania na długości fali w okolicach 410 nm. Natomiast fotopowielacz należy do grupy fotopowielaczy typu *side-on*, z oknem na bocznej ścianie obudowy, charakteryzujących się bardzo dużym wzmocnieniem oraz małym poziomem szumów własnych.

Tab. 2.1. Porównanie głównych parametrów lawinowej fotodiody krzemowej S8664-1010 oraz fotopowielacza R7518

Typ elementu	Czułość dla $\lambda=410$ nm [A/W]	Czas narastania [ns]	Wymiary powierzchni fotoczułej [mm]	Prąd ciemny [nA]	Napięcie zasilania [V]
S8664-1010	~72	32	$\varnothing$ 10	100	~ 400
R7518	~10 ⁶	2,2	24 x 8	~0,2	1000

Zastosowanie w fotoodbiorniku fotopowielacza umożliwia osiągnięcie lepszych parametrów niż w przypadku użycia fotodiody krzemowej. Ponadto takie rozwiązanie nie pociąga za sobą konieczności stosowania dodatkowych układów.

2.2.4. Cyfrowy układ przetwarzania sygnałów

Układy cyfrowego przetwarzania sygnału umożliwiają rejestrację sygnału napięciowego ze stopnia wejściowego fotoodbiornika oraz wyznaczenie koncentracji i współczynnika absorpcji badanego gazu. Do tego celu najczęściej stosuje się:

- oscyloskopy cyfrowe połączone z komputerami,
- karty pomiarowe wyposażone w różne interfejsy do współpracy z komputerami.

Gdy do analizy sygnału zostanie zastosowany system pomiarowy składający się z oscyloskopu oraz komputera, wówczas oscyloskop oprócz funkcji zobrazowania danych pełni rolę przetwornika

analogowo-cyfrowego (A/C). Natomiast oprogramowanie zainstalowane w komputerze umożliwia archiwizację i obróbkę danych pomiarowych, przesyłanych z oscyloskopu.

System taki jest szybki w realizacji praktycznej. Pewnym utrudnieniem może być opracowanie oprogramowania służącego do obsługi połączenia pomiędzy komputerem i oscyloskopem. Do połączenia tych urządzeń najczęściej wykorzystuje się specjalistyczne interfejsy, np. GPIB [57], wypierane obecnie przez interfejsy szeregowo typu USB-2 i USB-3. Oprogramowanie w takim przypadku musi spełniać następujące funkcje:

- zapewnić transmisję danych, zarówno sterujących jak i pomiarowych zgodnie z protokołem przewidzianym w ramach stosowanego interfejsu,
- umożliwić kontrolę i sterowanie ustawieniami oscyloskopu oraz parametrami transmisyjnymi interfejsu,
- zapewnić pobieranie, archiwizację i obróbkę danych pomiarowych z oscyloskopu.

Oscyloskop umożliwia stały podgląd na ekranie sygnału napięciowego z fotoodbiornika. Jest to szczególnie pomocne na etapie justowania toru optycznego układu CEAS.

Z punktu widzenia możliwości opracowania przenośnego miernika śladowych koncentracji ditlenku azotu lepsze parametry oferują karty pomiarowe. W cenie prostego oscyloskopu można zakupić kartę pomiarową o dużej szybkości próbkowania i małych gabarytach, umożliwiającą skonstruowanie mobilnego systemu pomiarowego. Obecnie na rynku dostępne są karty wyposażone w interfejsy, które umożliwiają podłączenie ich zarówno do komputerów stacjonarnych (np. ISA, PCI, PCI Express) jak i przenośnych (np.: PCMCIA, USB, FireWire, Ethernet, WiFi). Najpopularniejszymi producentami i dystrybutorami kart pomiarowych są: National Instrument, Gage, Adlink oraz Clevrescope. Oferują one karty z przetwornikami A/C na wejściu i C/A na wyjściu. Ponadto są one wyposażone w programowane wejścia i wyjścia cyfrowe. Największymi prędkościami przetwarzania (np. 200 MS/s) charakteryzują się karty wyposażone z reguły w jedno lub dwa wejście analogowe. W typowych zastosowaniach spektroskopii strat we wnęce optycznej do pomiaru koncentracji gazu wystarczy jedno wejście analogowe i jedno wejście wyzwalające.

Zarówno w przypadku zastosowania oscyloskopu jak i karty pomiarowej zachodzi konieczność opracowania oprogramowania zapewniającego połączenie z komputerem oraz transmisję, archiwizację, przetwarzanie i zobrazowanie danych pomiarowych. Oprogramowanie takie można wykonać w jednym ze specjalistycznych środowisk programistycznych, przeznaczonych do tworzenia oprogramowania systemów pomiarowych, takich jak: LabView, MatLab, LabWindows. Do tego celu można także zastosować języki programowania niższego poziomu jak C++, C++Builder, Basic, VisualBasic, Pascal czy Delphi.

2.3. Podsumowanie

Przedstawiona analiza pokazała, że eksperymentalne układy czujników ditlenku azotu wykorzystujących metody spektroskopii strat we wnęce optycznej charakteryzują się bardzo dużymi czułościami. Jednak w większości z nich, oprócz stosowania dodatkowych urządzeń np.: izolatorów optycznych w celu eliminacji sprzężenia zwrotnego z laserami półprzewodnikowymi, czy modulatorów akustooptycznych w przypadku laserów ciągłego działania, należy zapewnić dobrą jakość wiązki laserowej (np. przez zastosowanie laserów typu Nd:YAG), dużą dokładność justowania oraz dużą stabilność mechaniczną (specjalne konstrukcje wnęk optycznych).

Takiej konieczności nie ma w przypadku zastosowania metody CEAS. Dodatkowo jej zalety takie jak: brak niekorzystnego sprzężenia optycznego wnęki z laserem, duża odporność na niestabilności mechaniczne, możliwość stosowania impulsowych laserów półprzewodnikowych, stwarzają możliwość opracowania przenośnego optoelektronicznego czujnika NO₂. Aby mógł on konkurować z innymi dostępnymi czujnikami ditlenku azotu należy zwiększyć jego czułość. Można tego dokonać przez zastosowanie:

- półprzewodnikowego lasera impulsowego o dużej częstotliwości powtarzania impulsów (np. 10 kHz) oraz o długości fali dopasowanej do maksymalnego przekroju czynnego na absorpcję ditlenku azotu (ok. 414 nm),
- zwierciadeł, które dla długości fali 414 nm będą charakteryzowały się bardzo dużym współczynnikiem odbicia (powyżej 0,9999),
- czułego i niskoszumowego fotoodbiornika, którego głównym elementem będzie fotopowielacz o bardzo dużym wzmocnieniu (rzędu 10⁷),

cyfrowego układu przetwarzania sygnału umożliwiającego próbkowanie sygnału z dużą szybkością (ok. 100 MS/s) oraz zastosowanie układu detekcji z uśrednianiem liniowym.

2.4. Literatura do rozdziału 2

- M. W. Sigrist, *Air monitoring by spectroscopic techniques*, John Wiley & Sons, March, 1994.
- A. Gietka, Z. Mierczyk, M. Muzal, *Optoelektroniczne systemy zdalnego wykrywania skażeń i zanieczyszczeń atmosfery*, Biuletyn WAT, Vol. LV, Nr 2, 2006.
- M. Kolwas, T. Stacewicz, A. Zwoździak, *Badania aerozolu miejskiego*, praca zbiorowa, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, ISBN 978-83-235-0306-4, Wydanie I, (2007).
- Z. Bielecki, J. Wojtas, M. Brudnowski, *Optoelektroniczne metody detekcji gazów*, Biuletyn WAT, Vol. LV, nr 2, s. 38-51, 2006.
- S.A. Sheikh, P. Chong-Ook, *Guest editorial: Chemical sensors for pollution monitoring and control*, Journal of Materials Science, Vol. 38, Issue 21, p. 4237, Nov. 2003.
- Abramczyk Halina, *Wstęp do spektroskopii laserowej*, PWN, Warszawa, 2000.
- R.V. Martin, D.D. Parrish, T.B. Ryerson, D.K. Nicks Jr., K. Chance, T.P. Kurosu, D.J. Jacob, E.D. Sturges, A. Fried, B.P. Wert, *Evaluation of GOME satellite measurements of tropospheric NO₂ and HCHO using regional data from aircraft campaigns in the southeastern United States*, Journal of Geophysical Research, Vol. 109, 2004.
- S. Noel, H. Bovensmann, J.P. Burrows, J. Frerick, K.V. Chance', A.H.P. Goede, *Global Atmospheric Monitoring with SCIAMACHY*, Physal. Chemical. Earth, Vol. 24, No. 5, pp. 427-434, 1999.
- D. Jean-Francois, D. Ritz, P. Carlier, *Multiple-pass cell for very-long-path infrared spectrometry*, Applied Optics, Vol. 38, No. 19, pp 4145-4151, July, 1999.
- M.B. Frish, R.T. Wainner, B.D. Green, M.C. Laderer, M.G. Allen, *Standoff gas leak detectors based on tunable diode laser absorption spectroscopy*, SPIE, Optics East, Boston, MA, 23-26 October, 2005.
- R. Engeln, G. Berden, R. Peeters, G. Meijer, *Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy*, Review Of Scientific Instruments, Vol. 69, No. 11, pp. 3763 – 3769, November, 1998.
- J. Wojtas, Z. Bielecki, B. Rutecka. *Wielospektralny optoelektroniczny czujnik niebezpiecznych gazów*. Elektronika, nr 10, 2009, s. 110-113.
- J.M. Herbelin, J.A. McKay., M.A. Kwok, R.H. Ueunten, D.S. Urevig, D.J. Spencer, D.J. Benard, *Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in optical cavity by a phase-shift method*, Applied Optics, Vol. 19, Issue 1, pp. 144-147, 1980.
- K.W. Busch, M.A. Busch, *Cavity-Ringdown Spectroscopy*, ACS Symposium series, American Chemical Society, Washington DC, 1999.
- Nowakowski M., Wojtas J., Bielecki Z., & Mikołajczyk J. *Cavity enhanced absorption spectroscopy sensor*, Acta Phys. Pol. A, 116, 363–367, (2009).
- Anthony O'Keefe, David A.G. Deacon, *Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources*, Review of Scientific Instruments, No. 59, pp. 2544-2554, 1988.
- Y. He, B.J. Orr, *Ringdown and cavity-enhanced absorption spectroscopy using a continuous-wave tunable diode laser and a rapidly swept optical cavity*, Chemical Physics Letters, 319, pp. 131–137, 2000.
- V.L. Kasyutich, C.S.E. Bale, C.E. Canosa-Mas, C. Pfrang, S. Vaughan, R.P. Wayne, *Off-axis continuous-wave cavity-enhanced absorption spectroscopy of narrow-band and broadband absorbers using red diode lasers*, Applied Physics B, Vol. 75, pp. 755-761, 2003.
- A.C.R. Pipino, *Ultrasensitive surface spectroscopy with a miniature optical resonator*, Physical Review Letters, Vol. 83, No. 15, 1999.
- B.A. Gibson, C. Vallance, *Fiber-loop Cavity Ring-down Spectroscopy*, Boomerang Transactions 1 (1), pp. 26-31, 2006.

- A. Czyżewski, S. Chudzyński, K. Ernst, G. Karasiński, Ł. Kilianek, A. Pietruczuk, W. Skubiszak, T. Stacewicz, K. Stelmaszczyk, B. Koch and P. Rairoux, *Cavity Ring-Down Spectrography*, Optics Commun, 191, 271 – 275, (2001).
- K. Stelmaszczyk, P. Rohwetter, M. Fechner, M. Queißer, A. Czyżewski, T. Stacewicz, and L. Wöste, *Cavity Ring-Down Absorption Spectrography Based on Filament-Generated Supercontinuum Light*, Optics Express 17(5), 3673 – 3678, (2009).
- J.J. Scherer, J.B. Paul, H. Jiao, A. O’Keefe, *Broadband ringdown spectral photography*, Applied Optics, Vol. 40, No. 36, pp. 6725-6732, 2001.
- J. Ye, L.S. Ma, J.L. Hall, *Ultrasensitive high resolution laser spectroscopy and its application to optical frequency standards*, 28th Annual Precise Time and Time Interval (PTTI) Applications and Planning meeting, Proceedings, L. A. Breakiron, Ed., US Naval Observatory, Washington D.C., p. 289, 1997.
- V.L. Kasyutich, C.S.E. Bale, C.E. Canosa-Mas, C. Pfrang, S. Vaughan, R.P. Wayne, *Cavity-enhanced absorption: detection of nitrogen dioxide and iodine monoxide using a violet laser diode*, Applied Physics B, Vol. 76, No. 6, pp. 691-698, 2003.
- D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel, *Diode laser cavity ring down spectroscopy*, Chemical Physics Letters, No 270, pp. 538-545, 1997.
- G. Berden, R. Peeters, G. Meijer, *Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications*, International Reviews In Physical Chemistry, Vol. 19, No. 4, pp. 565-607, 2000.
- 28. J.B. Paul, L. Lapson, J.G. Anderson, *Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment*, Applied Optics, Vol. 40, No. 27, 2001.
- A. Czyżewski, J. Wojtas, T. Stacewicz, Z. Bielecki, M. Nowakowski, *Study of optoelectronic NO₂ detector using cavity enhanced spectroscopy In Optical Sensing Technology and Applications*, Proc. SPIE, Vol. 6585, 65851R-1 – 65851R-5, 2007.
- I. Courtillot, J. Morville, Motto-Ros, D. Romanini, *Sub-ppb NO₂ detection by optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a blue diode laser*, Applied Physics B, Vol. 85, pp. 407–412, 2006.
- D.S. Baer, J.B. Paul, M. Gupta, A. O’Keefe, *Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy*, Applied Physics B: Lasers & Optics, Vol. 75 Issue 2/3, pp. 261-266, 2002.
- J. Wojtas, A. Czyżewski, T. Stacewicz, Z. Bielecki, *Sensitive detection of NO₂ with Cavity Enhanced Spectroscopy*, Optica Applicata, Vol. 36, No. 4, pp. 461-467, 2006.
- J. Wojtas, Z. Bielecki, *Signal processing system in the cavity enhanced spectroscopy*, Opto-Electron. Rev., 16(4), pp. 44-51, 2008.
- J. Wojtas, A. Czyżewski, T. Stacewicz, Z. Bielecki, J. Mikolajczyk, *Cavity enhanced spectroscopy for NO₂ detection*, Proc. SPIE Vol. 5954, pp. 174-178, 2005.
- J.M. Herbelin, J.A. McKay., M.A. Kwok, R.H. Ueunten, D.S. Urevig, D.J. Spencer, D.J. Benard, *Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in optical cavity by a phase-shift method*, Applied Optics, Vol. 19, Issue 1, pp. 144-147, 1980.
- A. O’Keefe, J.J. Scherer, and J.B. Paul, *CW integrated cavity output spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. 307 (5-6), 343-9 (1999).
- A. O’Keefe, *Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption*, Chemical Physics Letters 293 (5-6), 331-6 (1998).
- V. Vivek, *Optical Switches*, TECOS GmbH, Düsseldorf, Germany, <http://www.tecos.de,1999>.
- <http://www.brimrose.com/>
- <http://www.thinksrs.com/products/SR540.htm>
- <http://www.photonics.com/>
- <http://www.topgan.fr.pl/laserdiodes.php>
- http://www.roithner-laser.com/violet_LD.html
- <http://www.powertechnology.com/diodes.asp>
- <http://www.aip.org/pt/vol-53/iss-10/p31.html>

- P. De Natale, P. Ferraro, *Advanced monitoring techniques and coherent sources*, Optics and Lasers in Engineering, Vol. 44, pp. 645–646, 2006.
- J. Nilsson, Y. Jeong, D.B.S. Soh, C.A. Codemard, P. Dupriez, C. Farrell, J.K. Sahu, J Kim, S. Yoo, D.N. Payne, *High-power fiber lasers: progress and opportunities*, LPHYS'05: 14th International Laser Physics Workshop, Kyoto, Japan, <http://eprints.soton.ac.uk/38259/>, 2005.
- J.T.C. Liu, R.K. Hanson, J.B. Jeffries, *High-sensitivity absorption diagnostic for NO₂ using a blue diode laser*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, Vol. 72 pp. 655–664, 2002.
- J.K. Jabczyński, *Podstawy optyki stosowanej*, Wojskowa Akademia Techniczna, Garmond, Warszawa, 2006.
- <http://www.lgrinc.com/Index.asp?subid=mpl&ProductLineID=4>
- <http://www.kin-tek.com/products.html>
- <http://www.betaerg.com.pl/>
- Z. Bielecki, A. Rogalski, *Detekcja sygnałów optycznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- S.O. Flyckt, C. Marmonier, *Photomultiplier tubes, principles and applications*, Photonis, Brive, France, 2002.
- <http://sales.hamamatsu.com/en/products/electron-tube-division/detectors/photomultiplier-tubes.php>
- Hamamatsu, *Si photodiodes –selection guide*, Hamamatsu, Solid State Division, Cat. No. KSPD0001E02, Japan, 2006.
- W. Nawrocki, *Komputerowe systemy pomiarowe*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2002.