

低消費電力量子カスケードレーザによる 高感度ガスセンシング

High Sensitive Gas Sensing with Low Power Consumption Quantum Cascade Lasers

村田 誠*
Makoto Murata

吉永 弘幸
Hiroyuki Yoshinaga

森 大樹
Hiroki Mori

辻 幸洋
Yukihiro Tsuji

橋本 順一
Jun-ichi Hashimoto

猪口 康博
Yasuhiro Iguchi

量子カスケードレーザ (QCL) を光源としたガスセンシングは、従来困難であった、高感度、リアルタイムな計測が可能で、かつポータブル性を兼ね備えた手法として期待されている。ポータブルなセンシング装置実現のために、当社はこれまでに波長7 μm 帯のQCLの低消費電力化に関する研究を行ってきた。この低消費電力な分布帰還構造 (Distributed Feedback、以下DFBと略す) QCLのセンシング性能の評価のために、これを光源として中赤外領域でのガスの吸収スペクトルを測定し、ガスセンシングを行った。測定には多重反射型ガスセルを用い、DFB-QCLの印加電流を掃引することで波長掃引を行った。初めに大気をサンプルとした測定では、大気中の水とメタンの吸収を観測でき、シミュレーションともよく一致した。次に既知の濃度のメタンをサンプルとし、装置の感度を評価した結果、DFB-QCLの消費電力は3 W以下の低消費電力でありながらメタンに対して17 ppbの高感度なセンシングを達成した。

Gas sensing using Quantum Cascade Lasers (QCLs) as a light source is expected to offer a high sensitivity, a short measurement time, and a good portability compared to conventional sensing methods. We have studied low power consumption 7 μm wavelength QCLs for realizing a portable sensing apparatus. The performance of our Distributed Feedback (DFB) QCL in gas sensing was evaluated by measuring the mid-infrared absorption spectrum. In this evaluation, a multi pass type gas cell was used for gas absorption, and for sweeping lasing wavelength of QCLs, the injection current of the DFB-QCL was swept. First, we measured the absorption spectrum of the room air, and found the absorption lines of water and methane to agree well with our simulation results. We then evaluated the sensitivity of the apparatus using a methane gas of a certain amount of concentration, and achieved a high sensing sensitivity of 17 ppb at a DFB-QCL power consumption of less than 3 W.

キーワード：半導体レーザ、量子カスケードレーザ、低消費電力、ガスセンシング、中赤外

1. 緒言

近年、環境計測や、工業、農業、医療、更には安心・安全等の様々な分野でガスセンシングが行われ、これらの分野で、高感度かつリアルタイムの測定や、現地での測定が可能でポータブルなガスセンシング装置が要求されてきている。既存のガスセンシング装置について、検知感度と測定時間の関係を図1に示した。FT-IRや質量分析等の高感度な手法は測定時間がかかり、一方リアルタイムといえる非分散赤外線吸収法 (Non-dispersive Infrared absorption method: NDIR) や半導体センサでは感度は0.1 %程しか得られない。またFT-IRや質量分析はガスのサンプルを実験室に持ち帰って測定することになり、その場での測定は難しい。これら従来のガスセンシング手法に対し、半導体レーザである量子カスケードレーザ (Quantum Cascade Laser: QCL) を光源としたガスセンシングは、従来困難であった、高感度、かつリアルタイムな計測が可能で、かつポータブル性を兼ね備えた手法として期待されている。高感度計測が可能なのは、下記のように、QCLが波長3-20 μm の中赤外領域で発振可能であることが主な理由の一つ

である。ガス状の分子は中赤外の光を吸収し振動励起される。吸収する波長は分子によって決まり、その波長の吸収強度は、ガスの濃度により決まるため、吸収スペクトルを測定することで、ガスセンシングが可能になる。多くの分子が中赤外領域に吸収線を持ち (分子の指紋領域)、かつ、中赤外光の吸収は分子の基準振動に依るため、他の波長領域に比べて強い一方で、大気中に多量に存在する水の吸収が少ない大気の窓とも呼ばれることから、高感度のセンシングが可能になる。これに加えて、大気中に存在するような分子量の少ないガスをはじめ、複雑な有機分子も中赤外のうち7-12 μm 付近に吸収を持つことから、中赤外領域におけるガスセンシングは有用性が高く、様々な分野への適用が活発に検討されている。しかしながら、中赤外の波長で発振するレーザは、QCLの実現まではほとんどなく、セラミックやタンングステンの白色光源と、干渉計を用いて分光するFT-IRか、回折格子を用いて分光する分散型の赤外分光が主流であった。QCLでは、チップ内に回折格子を導入したDFBを作りこむことで単一モード動作が可能となるため^{(1)~(4)}、狙ったガスの吸収線のみを計測で

きる。吸収線測定分解能に影響するレーザの発振する波長の幅である線幅は、QCLでは一般に 10^{-6} cm^{-1} 以下という報告例があり⁽⁵⁾、分解能が数 cm^{-1} のFT-IRに比べても格段に良い。したがって、QCLを用いれば、中赤外領域の狭い波長領域に多数の分子の吸収線が存在する場合でも、分子ごとの吸収線を分離し、測定できるため、従来光源に比べて、格段に高感度で測定することができる。

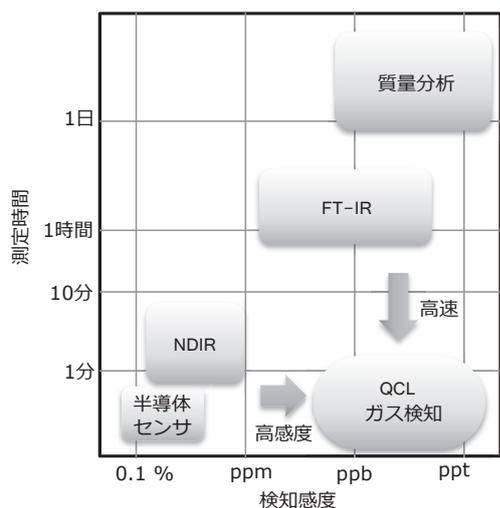


図1 既存のガスセンシング装置の検知感度と測定時間の相関図

このように、測定原理の観点からは有利なQCLではあるが、現状市販されているQCLは、その消費電力が大きく、ポータブルなガスセンシング装置は、実現されていない。現状では、QCL自体を駆動するために大型な電源が必要であり、また投入した電力のほとんどが熱として放出されるため、QCLを温調するために水冷などの大型な冷却システムが必要になってしまう。そこで、ポータブルなセンシング装置実現のために、当社はこれまでにQCLの低消費電力化に関する研究を行ってきた⁽⁶⁾。本論文では、当社の低消費電力DFB-QCLのセンシング性能評価のために、これを光源に用いた独自のガスセンシング実験装置を構築し、高感度のガスセンシングを行った取り組みを報告する。

2. ガスセンシング実験装置

QCLを用いたガスセンシングは、近年、様々な手法が提案されている⁽⁷⁾。高感度化のためには光路長を伸ばすことが必要で、当社は多重反射型のガスセルを用いた方法を選択した。

ガスセンシングの実験装置の模式図を図2に示す。7 μm 帯DFB-QCLからの光をセレン化亜鉛 (ZnSe) のレンズで

コリメート光とした後、2枚の放物面鏡によりビーム径を約 $\phi 2 \text{ mm}$ に絞る。これを、光軸調整用の3枚の平面ミラーにより、ガスセルに入射する。用いたガスセルはHerriot型の多重反射セル⁽⁸⁾で、ガスセル内の0.32 m離れた両端の高反射ミラーにより238回の反射を起こし76 mの光路長を得る。このような長い光路長を得るために、ガスセルへの入射時に、十分細いビーム径に成形しておく必要がある。ガスセルから出射した光を液体窒素冷却型のHgCdTeフォトダイオード (以下では一般的な通称のMCTと呼ぶ) で検出する。中赤外領域の光の検出器のうち、本研究で扱う7 μm 付近では、MCTが最も検出感度がよく、応答速度も μsec オーダーでDFB-QCLの波長掃引に対して十分に速く、本実験には最適である。MCTの出力電圧はマルチメータで計測し、PCに取り込む。DFB-QCLの発振波長は、ガスセル前段にフッ化バリウム (BaF_2) 窓をビームスプリッタとして配置し、反射した一部の光を波長計によりリアルタイムでモニタする。ガスセルに導入するサンプルガスは、マスフローコントローラとスクロールポンプにより流量を制御し、ガスセル内の圧力は真空計で測定する。ガスの圧力を0.1 atmに保つ場合で、ガス流量は約290 sccmであった。またガスの温度は100 Ω 白金抵抗で測定する。

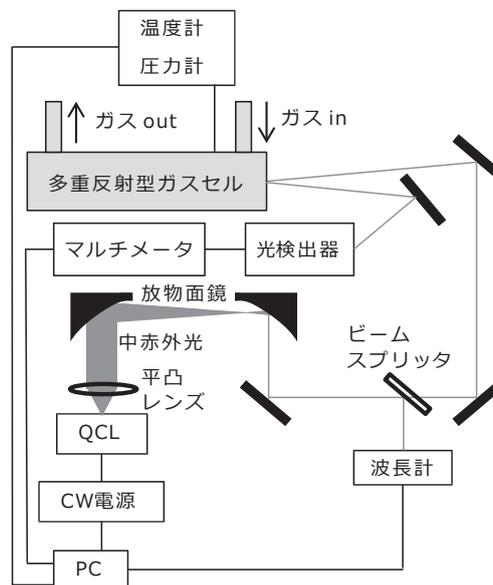


図2 実験装置の模式図

DFB-QCLは、チップの底面の温度を固定して、連続波 (CW: Continuous Wave) で印加する電流を掃引すると、QCLの発光層部の温度が変動し、発振波長を掃引させることができる。DFB-QCLがレーザ発振する電流領域で電流を掃引し、発振した光の波長を測定した結果を図3に示

す。掃引波長は平均0.23 nm/mA、掃引幅は30 nmと
なっている。これを利用し、ある印加電流でDFB-QCLを
駆動し、発振した光の波長を波長計でモニタし、その光が
ガスセルを透過した後の光強度を測定する。印加電流を掃
引して測定することで、透過光強度を波長の関数として測
定する。この測定を、ガスセルに測定対象のガスを充填し
た場合と、バックグラウンドとして赤外光に不活性な窒素
ガスを充填した場合とで行い、前者の透過光強度を後者の
透過光強度で除算することで、対象ガスの吸収率を波長の
関数とした赤外吸収スペクトルを得る。

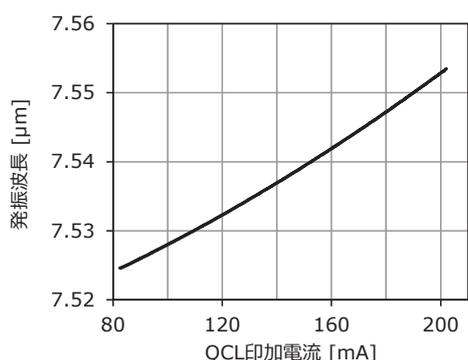


図3 DFB-QCLへの印加電流に対する発振波長の依存性

3. 測定結果

初めに、実験室内の大気をサンプリングして測定した。
これは、大気がガスセンシングの研究対象として、多くの
興味を持たれていること、図4のように大気中に存在する
いくつかの分子が本研究で用いた7 μm帯DFB-QCLの発
振波長付近で吸収を持つこと、及び取り扱いが容易なこと
による。

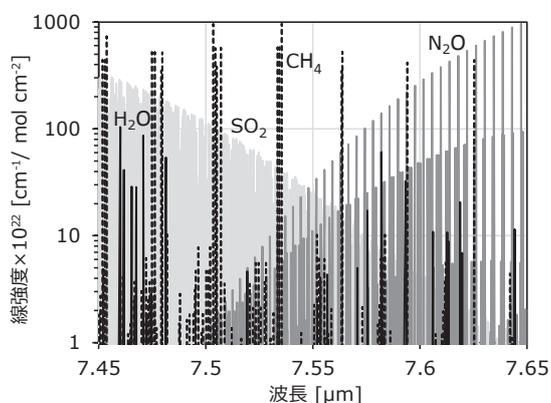


図4 大気中に存在する分子の吸収の線強度。
数値データはHITRAN⁽⁹⁾より引用

吸収スペクトルの測定の結果、図5 (a) に示したよう
な、いくつかの吸収線が観測された。測定精度検証のため、
中赤外の吸収線のデータベースとしてよく用いられて
いるHITRAN⁽⁹⁾を用いた吸収スペクトルのシミュレーシ
ョンも実施し、本測定の光路長、ガスの圧力、温度と、標準
的な大気組成 (H₂O : 1.190000 %, CO₂ : 0.033000 %, O₃ : 0.000002 %, N₂O : 0.000028 %, CO : 0.000047
%, CH₄ : 0.000148 %, O₂ : 20.700001 %, SO₂ : 0.000008 %, NH₃ : 0.000001 %, N₂ : 78.076466 %) を
仮定してのシミュレーション結果と実測値を比較した。
その結果、図5 (a) に示す通り、両者で上記大気中の成分
ガスの吸収線の波長はよく一致しており、強度も概ね一致
していることが判った。以上の考察から、7 μm帯の波長
領域において、当社DFB-QCLを用いて高精度のガスセン
シングが実現できていることを確認した。この測定時の
DFB-QCLの消費電力は、図5 (b) に示したように、最も
長い波長、つまりもっとも印加電流の大きい時でも3 W
であり、当社の低消費電力DFB-QCLが、ガスセンシング
の光源として十分に使用可能であることを実証できた。実
験値とシミュレーションの比較での強度の差異は、シミュ
レーションで用いた大気組成は標準的なモデルであり、
実測した実際の大気組成と異なっていることに起因して
いる可能性が大きい。特にここで多く観測されている水の
吸収は、室内大気中の水の組成が天候などにより大きく変
動するため不確かさが大きい。そこで次に既知の濃度に調
整したガスをサンプルとして測定し、定量評価の精度を検
証した。

具体的には、CH₄を赤外で不活性なN₂で希釈したガス
を用いることとし、濃度としては、CH₄は大気をサンプル

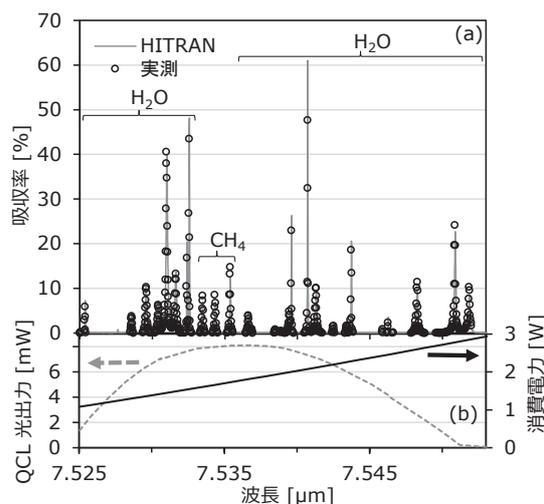


図5 (a) 室内大気の赤外吸収スペクトル
○ : 本研究の測定結果
実線 : HITRANによるシミュレーション
(b) (a) の吸収スペクトル測定時のQCLの光出力と
消費電力の掃引波長に対する依存性

としたときにも吸収線を観測できていることから、市販されている最も低濃度の、1 ppm (購入したものの実測値は1.01 ppm) のガスをサンプルとした。大気をサンプルとした測定と全く同じ手法、同じDFB-QCLのチップを用いて測定した、1 ppmのCH₄の吸収スペクトルを図6に示す。実験値とシミュレーションが、吸収線の波長、強度、線幅ともよく一致している。したがって、当社の低消費電力DFB-QCLを用いて、定量的にガスの濃度を測定できることが実証できた。

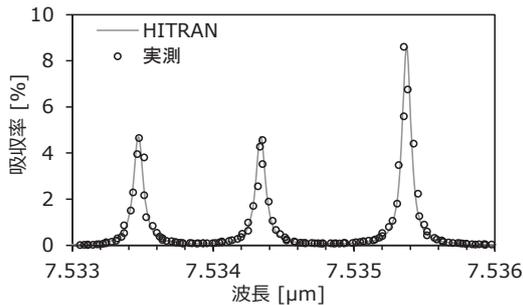


図6 窒素で1.01 ppmに希釈したCH₄の赤外吸収スペクトル
○:本研究の測定結果
実線: HITRANによるシミュレーション

次にガスセンシングの感度を評価した。レーザを光源としたガスセンシングの感度評価に一般的に用いられるAllan分散による評価^{(10),(11)}を概説する。ある固定した濃度での測定を繰り返した時の分散を、繰り返す各測定の積算時間に対して両ログスケールでプロットする、これはAllanプロットと呼ばれる。測定の誤差が周波数によらないホワイトノイズのみに由来する場合、Allanプロットでは積算時間に対して傾き-1で分散が減少する。長時間の測定になると、光源、検出器、ガスの温度、圧力、光学系などの不安定さによるドリフトが顕著になり分散が増加していく。したがって分散が最小となる積算時間があり、そこが測定装置の感度の限界と評価できる。

本装置のAllan分散評価を図7に示す。図6で観測できていたCH₄の吸収線のうち7.5355 μmの吸収線を0.4 sec間隔で連続測定した結果が図7 (a) のようになり、ここから求めたAllanプロットが図7 (b) である。積算時間100 secまでドリフトの影響がない安定性を確認でき、積算時間102 secにおいて最小値となり、この時の濃度は17 ppbであった。したがって本装置全体での感度はCH₄に対して17 ppbと評価できた。この結果は、QCLを光源としたガスセンシングにおいて、他の機関の研究例⁽⁷⁾と同等の高感度であり、当社DFB-QCLを用いることで、3 W以下の低消費電力でありながら、高感度なセンシングが可能ながことが確認できた。この最高感度の測定で102 sec、また0.4

secの積算時間でも60 ppbの感度を得られ、十分にリアルタイムといえる時間での測定ができている。

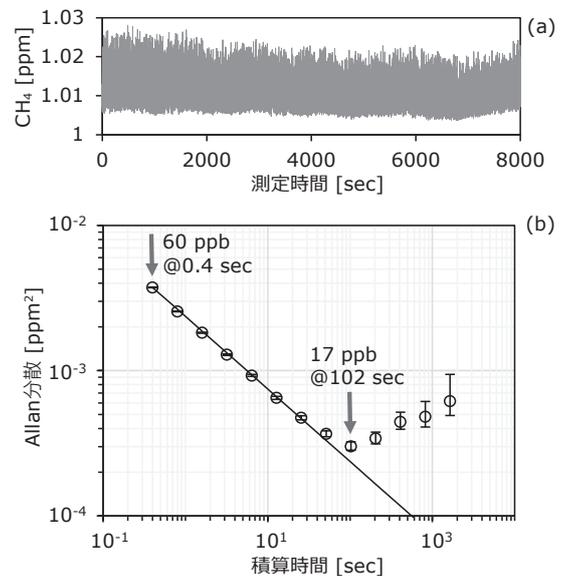


図7 1.01 ppmのCH₄の吸収測定時のAllan分散解析
(a) 長時間測定時の変動の様子
(b) Allan分散プロット

4. 結 言

高感度かつポータブルなガスセンシング装置の光源を目指して、低消費電力を進めたDFB-QCLを用いたガスセンシング性能の評価を行った。DFB-QCLの消費電力は3 W以下の低消費電力でありながらCH₄に対して17 ppbの高感度なセンシングを達成した。今後はさらなる高感度化と測定時間短縮のために、分散に寄与している原因、例えば光源の出力や波長、検出器の感度、サンプルガスの圧力や濃度の不安定さ、を切り分けそれぞれ改善を進める。

参 考 文 献

- (1) J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, and A. Y. Cho, "Distributed feedback quantum cascade lasers," Applied Physics Letters, Vol. 70, 2670 (1997)
- (2) S. Blaser, D. A. Yarekha, L. Hvozdar, Y. Bonetti, A. Muller, M. Giovannini and J. Faist, "Room-temperature, continuous-wave, single-mode quantum-cascade lasers at $\lambda \approx 5.4 \mu\text{m}$," Applied Physics Letters, Vol. 86, 041109 (2005)
- (3) J. S. Yu, S. Slivken, S. R. Darvish, A. Evans, B. Gokden, and M. Razeghi, "High-power, room-temperature, and continuous-wave operation of distributed-feedback quantum-cascade lasers at $\lambda \sim 4.8 \mu\text{m}$," Applied Physics Letters, Vol. 87, 041104 (2005)
- (4) 枝村忠孝、秋草直大、杉山厚志、落合隆英、山西正道、上原喜代治、菅博文、「シングルモードDFB量子カスケードレーザの分光分析への応用」、信学技報、Vol. 105、LQE2005-119、pp. 29-32 (2005)
- (5) R. M. Williams, J. F. Kelly, J. S. Hartman, S. W. Sharpe, M. S. Taubman, J. L. Hall, F. Capasso, C. Gmachl, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, and A. Y. Cho, "Kilohertz linewidth from frequency-stabilized mid-infrared quantum cascade lasers," Optics Letters, Vol. 24, pp. 1844-1846 (1999)
- (6) 吉永弘幸、森大樹、橋本順一、辻幸洋、村田誠、勝山造、「ガスセンシング用低消費電力型 (<1 W) 中赤外量子カスケードレーザ」、SEIテクニカルレビュー第185号、pp. 116-120 (2014)
- (7) J. S. Li, W. Chen and H. Fischer, "Quantum Cascade Laser Spectrometry Techniques: A New Trend in Atmospheric Chemistry," Applied Spectroscopy Reviews, Vol. 48, pp. 523-559 (2013)
- (8) J. B. McManus, P. L. Kebabian, and M. S. Zahniser, "Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy," Applied Optics, Vol. 34, pp. 3336-3348 (1995)
- (9) HITRAN on the Web, <http://hitran.iao.ru/>
- (10) D. W. Allan, "Statistics of atomic frequency standards," Proceedings of the IEEE, Vol. 54, pp 221-230 (1966)
- (11) P. Werle, R. Mücke, F. Stelm, "The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace-Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)," Applied Physics B, Vol. 57, pp. 131-139 (1993)

執 筆 者

- 村田 誠* : 伝送デバイス研究所 博士 (理学)
- 吉永 弘幸 : 伝送デバイス研究所 主査
- 森 大樹 : 伝送デバイス研究所 主査
- 辻 幸洋 : 伝送デバイス研究所 主席
- 橋本 順一 : 伝送デバイス研究所 グループ長 工学博士
- 猪口 康博 : 伝送デバイス研究所 部長 博士 (工学)



*主執筆者