レーザー技術ノート

1.7 μm 半導体レーザーによるメタンの遠隔検出

田 井 秀 男*・上 原 喜 代 治**

(1991年4月23日 受理)

Remote Detection of Methane by Using a 1.7 μm Diode Laser

Hideo TAI* and Kiyoji UEHARA**

(Received April 23, 1991)

We have demonstrated high sensitivity real-time remote detection of methane in air with a 1.7- μm single-mode diode laser operating at room temperature. The laser current was modulated at 5.35 MHz and the laser center frequency was locked to a methane absorption line at 1.6659 μm . The laser light directed to the probed area was received after one-way transmission or further reflection from a topographic target. The methane absorption was detected by lock-in detection of the 10.7 MHz component in the received optical power. The detection limit in the transmission scheme was 0.3 ppm·m for a signal averaging time of 1.3 s. In the reflection scheme, the sensitivity depended on the range and the reflectance of the target. However, the amount of methane could be measured from the ratio of the 5.35 MHz and 10.7 MHz signal intensities.

Key Words : Remote detection, Methane, Diode laser.

1. はじめに

メタンは都市ガスの主成分であるが、空气中に漏洩したメタンを遠隔からリアルタイムで検出することができれば、ガス設備の保全作業を能率よく行うことができる。また、大気中のメタンの増加は地球温暖化の一要因ともいわれ、メタンの高感度遠隔検出は、地球上のメタン濃度の分布や時間変動を調べる上でも重要な手段となるであろう。

メタン検出装置として従来から用いられている水素炎イオン化検出器(FID)や接触燃焼式検出器等では、メタンだけを他のガスと区別して

検出したり遠隔から検出することはできない。直進性と単色性に優れたレーザーを用いることにより初めてこのような検出が可能となる。レーザー光の吸収を利用したメタンの検出法は、1965年にMooreによってはじめて提案された¹⁾。これはメタンの吸収線の一つが偶然に3.392 μm He-Neレーザーと同じ波長を持つことを利用したものであった。メタンのこの性質は差分吸収ライダーや²⁾、2波長発振He-Neレーザーを光源とする遠隔メタン検出装置にも応用された³⁻⁵⁾。

気体レーザーの波長はほとんど変えることができないのに対して、半導体レーザーの波長は

*東京ガス株式会社インフォメーションテクノロジー研究所 (〒105 東京都港区芝浦1-16-25)

**慶応大学理工学部物理学教室 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)

*Information Technology Institute, Tokyo Gas Co., Ltd. (1-16-25 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105)

**Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Keio University (3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223)

動作温度や駆動電流により可変であり、さらに材料の組成を変えれば広い波長領域で発振が実現できる。したがって、分子の吸収線に合った波長のレーザーが手に入りやすく、また、波長を変えるだけで、同じ原理によっていろいろな分子を検出できる可能性がある。また、半導体レーザーは他のレーザーに比べて極めて小型軽量かつ低消費電力であり、その上、機械的な振動に対しても強く、装置のポータブル化のためにも好都合である。

Kogaらは、液体ヘリウム冷却の7.4 μm PbSn Teレーザーを用いたメタン濃度の測定システムを開発した⁶⁾。彼らのシステムの検出限界は時定数10msで約3 ppmであった。しかし、装置の小型化や操作性の点から室温動作の半導体レーザーを使おうとすると、現在の製造技術では、約2 μm 以下の波長領域に限られるが、この領域でのメタンの吸収係数はかなり小さくなる。Inabaらは1.3 μm あるいは1.6 μm のLEDと光ファイバーを用いた遠隔メタン検出システムを開発した⁷⁾。また、Mohebbatiらは1.33 μm InGaAs多モードレーザーを用いた差分吸収法によるメタン検出システムを開発した⁸⁾。いずれの場合にも、1 mの光路長で1000~2000 ppmの検出感度を得ている。Cassidyは、多モード発振半導体レーザーを使った実験の結果にもとずき、もし波長1.7 μm で発振する半導体レーザーが出来ればそれを周波数変調し、透過光強度の2倍波位相敏感検波することによって、濃度・光路長積が5 ppm・mのメタンを検出できるであろうと見積もっている⁹⁾。

我々は、本研究用に開発された波長1.7 μm の分布帰還型(DFB)半導体レーザー¹⁰⁾を光源とするメタン遠隔検出装置の開発を行った^{11,12)}ので、それについて解説する。

2. メタンの吸収スペクトルと1.7 μm 半導体レーザー

メタンを高感度で検出するには、できるだけ強い吸収線を使うのが有利であることはいうまでもない。メタンには7.7 μm (ν_4 バンド)およ

び3.3 μm (ν_3 バンド)に極めて強い吸収帯があるが、室温動作の半導体レーザーが製造可能な領域での最も強い吸収帯は1.665 μm を中心とする2 ν_3 バンドである。

しかし、従来から主に通信用光源として市販されている半導体レーザーの波長は、1.55 μm 、1.48 μm 、1.33 μm に限られている。そこで、本研究のために、1.66 μm 付近で単一モードで発振するInGaAs-DFB半導体レーザーが新たに開発された¹⁰⁾。その代表的特性は次の通りである。発振閾電流は約15 mA、単一モード最大出力は約7 mW、温度ならびに駆動電流による波長変化率は、それぞれ約0.1 nm/°C、0.001 nm/mAである。

Fig. 1 (a)は、1.666 μm 付近でDFB半導体レーザーを温度制御により波長掃引して測定した、メタンの2 ν_3 バンドQ枝の大気圧でのスペクトルである。Q枝の中で最も強いQ(6)線の大気圧中での吸収係数は0.4 cm⁻¹ atm⁻¹である。これは前述の3.392 μm のHe-Neレーザーに合ったメタンの吸収線の吸収係数の約25分の1である。

3. メタン検出の方法

このような微弱な吸収を感度よく測定するためには位相敏感検波を導入する必要がある。ここでは、周波数変調法を利用した。

駆動電流の変調により周波数変調(変調周波数5.35 MHz)された半導体レーザー光をメタン雰囲気に通し、透過光を光検出器で受け、その出力信号から変調周波数 f の基本波位相敏感検波信号(f 信号)と2倍波位相敏感検波信号($2f$ 信号)をロックインアンプにより検出する。Fig. 1 (b), (c) にメタンQ枝の f 信号、 $2f$ 信号を示す。 f 信号には大きなオフセットが生じているが、これは周波数変調と同時に強度変調が起きているためである。これに対し、 $2f$ 信号ではオフセットはずっと小さい。したがって、吸収量の測定には $2f$ 信号を用いる方が好都合である。

最大の $2f$ 信号を得るためには、レーザーの発振周波数を吸収線の中心と一致させる必要があ

Fig. 1 (a) Direct absorption spectrum, and lock-in detected (b) f (fundamental) and (c) $2f$ (second harmonic) signals of the Q branch of the $2\nu_3$ band of methane in 1-atm nitrogen. The methane concentration in a 20-mm-long absorption cell is 0.5% for (a) and 1% for (b) and (c). The modulation frequency f is 5.35 MHz.

る。Fig. 2 は、レーザー送光部の構造と変調ならびに周波数安定化回路の構成を示している。周波数変調したレーザー光の後方出射光を参照メタンセルに通し、その透過光の f 信号からオフセットを取り除いた後の信号を誤差信号として、ペルチエ素子により温度を制御し、レーザーの発振周波数を吸収線の中心に安定化する。このよ

うに安定化したレーザー光を被測定領域に向け出射し、その透過光の $2f$ 信号からメタンの検出を行う。 $2f$ 信号にオフセットが残っている場合には、レーザー駆動電流に故意に 10.7MHz 成分を重畳し、オフセットを消去する。以下の実験では、吸収の強い Q(6) 線を利用してメタンを検出する。

Fig. 3 (a) は被測定領域を透過した光を直接光検出器で受ける透過方式を、Fig. 3 (b) は任意の標的からの反射光をレンズで集光して光検出器で受ける反射方式を示している。透過方式では、濃度のわかった標準ガスによって較正しておけば、 $2f$ 信号の大きさから直ちに光路中に存在するメタン量が測定できる。反射方式の場合には、標的までの距離、標的の材質、標的への光の入射角等で受光量が異なり $2f$ 信号だけでは定量測定ができない。しかしこのような場合でも、 f 信号によりレーザー光の強度も同時に検出し、両者の比を取ることににより定量測定が達成される。このことは以下のように示すことができる。

周波数 ω_0 に中心を持つメタンの吸収線の吸収係数 α は、周波数 ω の関数として

$$\alpha = \alpha_0 / [1 + \{(\omega - \omega_0) / \Delta\omega\}^2] \quad (1)$$

と表される。ここに α_0 は中心での吸収係数、 $\Delta\omega$ は半値幅を表している。レーザーの駆動電流 i を $i = i_0 + i_1 \cos 2\pi ft$ となるように変調し、レーザーの中心周波数を吸収線の中心 ω_0 に安定化すると、レーザー出力ならびに発振周波数 ω はそれぞれ近似的に以下のように与えられる。

$$I = I_0 + I_1 \cos (2\pi ft + \phi) \quad (2)$$

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 \cos (2\pi ft + \phi') \quad (3)$$

ここで、 I_1 、 ω_1 は変調振幅を、 ϕ 、 ϕ' はそれぞれ変調電流からの位相のずれを表している。

(1) 式に (3) 式を代入すると、

$$\alpha = \alpha_0 / [1 + \{\omega_1 \cos (2\pi ft + \phi') / \Delta\omega\}^2] \quad (4)$$

となる。

分圧 P のメタンが光路長 L にわたって存在す

Fig. 2 Schematic diagram of the laser transmitter (gray line) and the modulator/controller.

Fig. 3 Schematic diagram of the apparatus in two remote detection schemes. (a) transmission scheme and (b) reflection scheme. Simulation experiments were performed using an absorption cell (not shown) placed in front of the laser transmitter.

るとき, その領域を通過したのち検出器に入るレーザー光電力 I_r は,

$$I_r = IR \exp(-\alpha PL) \quad (5)$$

と表される。ここで R はメタン以外の要因による光量の減衰率を表し, 標的の距離や反射率に依存する。 $\alpha PL \ll 1$ ならびに $\omega_1 / \Delta\omega \ll 1$ と仮定し, (5) 式を変調周波数 f でフーリエ級数展開すると, そのうちの f 成分, $2f$ 成分はそれぞれ

$$I_f = RI_1 \cos(2\pi ft + \phi) \quad (6)$$

$$I_{2f} = \frac{1}{2} RI_0 \alpha_0 PL (\omega_1 / \Delta\omega)^2 \cos(4\pi ft + 2\phi') \quad (7)$$

と求めることができる。これらの振幅の比を取ると

$$|I_{2f}| / |I_f| = \frac{1}{2} (I_0 / I_1) (\omega_1 / \Delta\omega)^2 \alpha_0 PL \quad (8)$$

となり, 未知量 R を含まない量が得られる。すなわち, 位相敏感検波して得た f 信号と $2f$ 信号の大きさの比からメタンの定量測定を行うことができる。

4. 実験装置と実験結果

Fig. 2 中のレーザー送光部は装置全体のコン

パクト化のために、長さ10 cm、最大外径4 cmの円筒に近い形をしている。変調周波数 f に5.35 MHzを選んだのは、 $2f$ がFMラジオの中間周波数10.7 MHzに等しくなり、同調回路等が製作しやすいからである。また、変調周波数をさらに高くすると、光路長の変化によって、検出すべき信号の位相が大きく変わってしまう不都合も生じる。この送光部は、半導体レーザー、コリメートレンズ、周波数安定化のための参照メタンセル、ペルチエ素子から構成されている。コリメートレンズは、表面反射光がレーザーに戻らないよう少し傾けてある。反射方式の実験では、Fig. 3 (b)のようにこの送光部を有効径12 cm、焦点距離19 cmの集光レンズの中心に開けられた4 cmの穴に挿入し、送光部と受光部を同軸構造にした。この場合、出射レーザー光が受光部の光軸と平行になるように、コリメートレンズの位置をあらかじめ調整しておく。シミュレーション実験は、送光部の直前に置かれた長さ50 cmのテストセル内に、濃度がわかったメタン・窒素混合ガスと窒素ガスを切り替えて流入させることによって行った。反射方式の場合でも、レーザー光はテストセルを一度だけ通る。

Fig. 4は、透過方式でセル内に50 ppm-mのメタンを流入させ、続いて窒素ガスでそれを追い出した時の $2f$ 信号である。右の5倍に拡大した雑音レベルと比較すると、測定のSN比は約150である。SN比1を検出限界とすると、透過方式では約0.3 ppm-mのメタンの検出が可能となる。これは $3.3\mu\text{m}$ 帯の2波長発振He-Neレーザーを用いた場合の検出限界0.5 ppm-mを上回る感度である。また、この値は吸収率に換算すると、約 1.2×10^{-5} となる。ここで得られた感度は、Cassidyの見積もった値より約20倍よくなっているが、これは、本実験ではDFBレーザーを使ったこと、高い変調周波数を用いたことに帰せられる。Fig. 4で光を遮断したときに、0レベルのシフトがないことは、 $2f$ 信号のオフセットがうまく消去されていることを示している。

一方、反射方式の検出感度は、標的の反射率や距離等に大きく依存する。Fig. 5は、5 m前方の

Fig. 4 Lock-in detected $2f$ signal of 50 ppm-m methane in the transmission scheme. The noise shown on the right is magnified by 5 times. The signal averaging time is 1.3 s.

Fig. 5 Lock-in detected $2f$ signal of 5000 ppm-m methane in the reflection scheme. A wooden board target was placed 5m away. The signal averaging time is 1.3 s.

木片を標的とし、テストセル内に5000 ppm-mのメタンを流した時の $2f$ 信号である。実際の測定ではレーザー光が被測定領域を往復することを考慮すると、検出限界は約50 ppm-mと計算される。もし、5 m全域にわたり均一濃度のメタンが存在するならば、検出限界濃度は約10 ppmとなる。

Fig. 6 Lock-in detected (a) f and (b) $2f$ signals recorded simultaneously in the reflection scheme. The laser light was blocked at ① and unblocked at ②. At ③ 5000 ppm-m methane was introduced. The reflected light was blocked stepwise from ③ to ⑦. Note that the magnitudes of the f and $2f$ signals are proportional to each other between ③ and ⑦.

Fig. 6 は、反射方式での f 信号と $2f$ 信号の同時測定の結果である。②で光を出し、③でメタンをセルに入れた。④から⑦にかけて段階的に光を遮り、最終的に完全に遮断した。この間、

f 信号と $2f$ 信号の大ききの比がほぼ一定であることがわかる。これは、(8)式から予想されるように、反射方式でも定量測定が可能であること示している。

6. まとめ

1.66 μm の半導体レーザーを光源とする可搬型メタン遠隔検知装置の開発を行った。検出限界は、透過方式で約 0.3 ppm-m であった。また 5 m 先においた木片を標的とする反射方式での検出限界は約 50 ppm-m であった。さらに f 信号を同時に測定することにより反射方式でも定量測定を行えることが示された。

今後は、反射方式のシステムの改良を進めフィールドテストを行っていく予定である。さらに、多重反射長光路セルを用いて大気中メタンの分布や時間変動の測定も計画している。

参 考 文 献

- 1) C. B. Moore : Appl. Opt. 4 (1965) 252.
- 2) W. B. Grant : Appl. Opt. 25 (1986) 709.
- 3) K. Uehara : Appl. Phys. B38 (1987) 37.
- 4) 田井秀男, 山本和成, 安部 健, 植木 孝, 田中弘明, 上原喜代治 : 計測自動制御学会論文集 24 (1988) 452.
- 5) 田井秀男, 田中弘明, 上原喜代治 : 光学 19 (1990) 238.
- 6) R. Koga, M. Kosaka and H. Sano : Opt. Laser Tech. Jun. (1985) p.139.
- 7) K. Chan, H. Ito and H. Inaba : Appl. Phys. B38 (1985) 11.
- 8) A. Mohebbati and T. A. King : J. Mod. Opt. 35 (1988) 319.
- 9) D. T. Cassidy : Appl. Opt. 27 (1988) 610.
- 10) Y. Shimose and T. Okamoto to be published.
- 11) 田井秀男, 松浦正行, 田中弘明, 上原喜代治 : 光学 19 (1990) 616.
- 12) K. Uehara and H. Tai : Appl. Opt., to be published.