

レーザ方式の遠隔型ガス検知器

Laser-Based Remote Gas Detector

菊川知之 Tomoyuki Kikugawa, 木村 潔 Kiyoshi Kimura, 鈴木敏之 Toshiyuki Suzuki, 森 浩 Hiroshi Mori,
 鮫島隆博 Takahiro Samejima

[要 旨] メタンの $2\nu_3$ 帯 R(3)の吸収線にあった波長の $1.6\mu\text{m}$ 半導体レーザを光源とする高感度な遠隔型メタン検知器を開発した。また、ガスセンサ用半導体レーザに要求される特性を満足する半導体レーザを開発し、従来よりも小型で省電力なLDモジュールを実現した。
 検知器の性能評価試験を行い、メタン濃度光路長積を再現性良く安定に検出し、変動幅は $\pm 1\text{ppm}\cdot\text{m}$ 程度の良好な測定結果が得られた。

[Summary] We have developed a new remote-type methane detector with high sensitivity using a semiconductor laser with a wavelength of $1.6\text{-}\mu\text{m}$, which is in the methane absorption line. In addition, we have developed a semiconductor laser meeting the quality requirements for gas sensing, especially small size and low electrical power.
 The detector performance was tested and provided stable reproducibility for a methane column with a variability of $\pm 1\text{ ppm}\cdot\text{m}$.

1 まえがき

近年、地球環境に対して影響のある特定ガス成分の観測の要求が高まっている。特に、大気中のメタンは地球温暖化に影響する要因の一つである。特定ガスの地球上での分布や時間的変動を調べることが要求され、高感度で遠隔からも検知できる測定法が求められている。レーザ吸収分光法によるガス検知は遠隔検知、さらに短時間測定などの優位性センシング技術の一つである。アンリツでは、以前よりレーザ吸収分光によるメタンガス検知研究に取り組まれていた東京ガス株式会社殿より、レーザダイオード開発を依頼されたことを契機に、東京ガス株式会社殿、東京ガス・エンジニアリング株式会社殿との共同開発事業として、メタンガス検知器の製品化実現を目的とした研究・開発を行ってきた。今回、小型軽量で機械的振動にも強い半導体レーザを光源として用い、軽量で取り扱いやすいポータブルなバッテリー駆動のメタン検知器を開発したので報告する。

2 半導体レーザ吸収分光法

以前から用いられているメタン検出装置である水素炎イオン化検出器(FID)や接触燃焼式検出器等は、他のガスとメタンとを区別して検出できないこと、直接吸引測定で遠隔測定ができない等の制約がある。一方、本装置で用いているレーザ光の吸収現象を利用すると、メタンのみを遠隔検出が可能であり、非接触・遠隔検知の利点を活かした利用分野の広い装置が実現

可能である。

半導体レーザ吸収分光法^{1)~6)}は大気ガスのモニタリング手法として有効な手段のひとつである。この方法はNDIRやガスクロマトグラフなどの計測法に比べ、(1)気体分子種の選択性に優れる、(2)非破壊計測、in situ(あるがままの状態)計測が可能、(3)遠隔からの計測が可能、(4)化学薬品を必要としない無公害計測、(5)高感度で高速応答である、などの多くの特長を有している。

実際に検知に用いる吸収線は、中赤外領域(波長約 $2\sim 20\mu\text{m}$ の領域)に観測される分子の基準振動音(fundamental tone)よりも、光吸収量が $2\sim 3$ 桁小さい倍音(overtone)や結合音(combination tone)が存在する近赤外波長領域(波長約 $2\mu\text{m}$ 以下)の吸収線を用いている。これは中赤外領域用の光源や受光器は窒素冷却が必要で、装置が大きくなり、実用的でないためである。 $2\mu\text{m}$ 以下では通信用として開発された半導体レーザが利用可能であり、信頼性が高く、小型で低消費電力のため、装置のポータブル化が可能となる。また、電流変調による直接変調が容易であるなどの測定上の利点がある。

今回開発したガス検知器はメタン専用であるが、レーザの発振波長を変更することで、ほかのガス種でも応用が可能である。

表1は、この装置で検出可能な分子種の一例とその検出感度を示している。なお、検出感度は理想値(ガス吸収率 10^{-6} を検知限界)において算出している。

表 1. 半導体レーザー分光により計測可能な主な分子とその理論検出限界(吸収率 10^{-6} 相当)
Molecules detected by LD spectroscopy and sensitivities corresponding to absorbance of 10^{-6}

Molecules	Wavelength (μm)	Detection Limit (ppm·m)
CH ₄	1.654	0.07
H ₂ O	1.365	0.006
CO	1.567	3.6
CO ₂	1.573 2.004	4.7 0.067
NH ₃	1.544	0.2
C ₂ H ₂	1.53	0.05
H ₂ S	1.578	0.17
N ₂ O	1.954	1.8
NO	1.795	5.7
HCl	1.742	0.008

3 メタンの2倍波検出法

本検知器で用いられるメタンの2倍波検出法についてその詳細を述べる。赤外領域におけるメタンの吸収帯はメタン分子の振動状態や回転状態の遷移によって起り、 $2\mu\text{m}$ 以下の波長領域で、メタンの最も強い吸収帯は $1.66\mu\text{m}$ を中心にもつ $2\nu_3$ 帯⁷⁾ である。その中で最も吸収の強い R(3)線の常温大気圧下での吸収係数は $3.8 \times 10^{-5} \text{ppm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ でしかなく、 $1 \text{ppm} \cdot \text{m}$ の検出限界を実現するためには、 3.8×10^{-5} の吸収率を検出する必要があり、測定レーザー光に周波数変調を施した波長変調吸収分光による2倍波検出法と、高感度な位相敏感検波法を導入する必要がある。図1に2倍波検出法によるガス検出の簡単な原理図を示す。

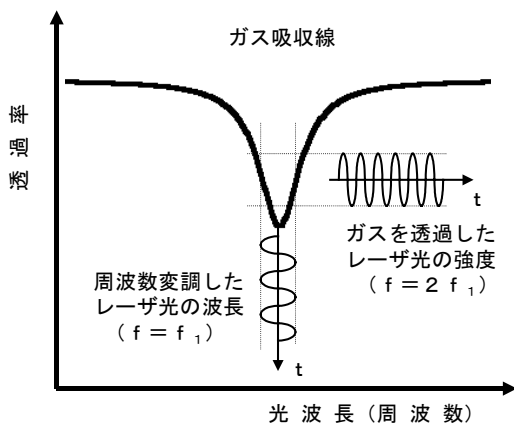


図1 2倍波検出法の原理
Principle of second-harmonic detection method

LD駆動電流の変調により周波数変調されたレーザー光を被測定ガス中を通し、その透過光を受光器で受ける。受光器の出力電流はDC成分と基本波成分(1f)の外に被測定ガスの吸収を受けて

発生する高調波成分が重なった信号として出力される。この高調波成分のうち被測定ガス濃度に比例した2倍波成分(2f)を位相敏感検出することでガス濃度を測定できる。また、同時にレーザーの強度変調成分に対応する1f信号を位相敏感検出して受光光量の規格化を行えば、メタン吸収以外の要因による受光強度変動による影響を少なくできる。

4 メタン検知器

開発したメタン検知器は、装置から出射されるレーザー光を検査箇所照射するだけで、メタンの湧出点や漏洩箇所、濃度を離れた所から、高速かつ高感度、広範囲に検知・測定できる。本章ではメタン検知器のシステムと本検知器のキーデバイスであるメタン検知用LDとそのモジュール化について述べる。

4-1 メタン検知器のシステム

開発したメタン検知器について説明する。図2は開発した検知器の外観、図3は検知器の構成の概略図である。検知器内部の構造は大きく分けて光学部と回路部からなる。



図2(a) レーザガス検知器の外観
Laser gas detector



図2(b) 正面パネル外観
Front panel

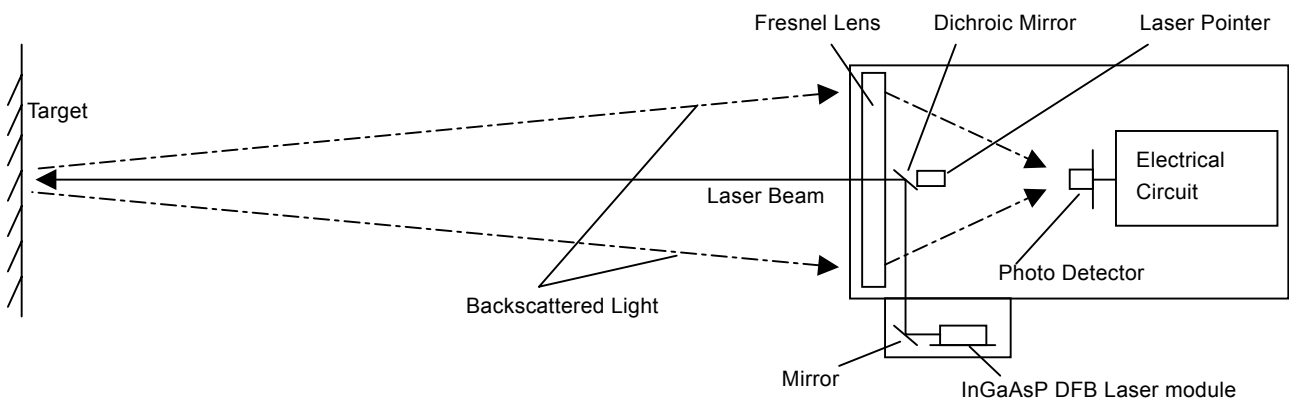


図3 遠隔型ガス検知器の構成
Schematic of laser-based remote gas detector

(1)光学部：光源はLDであり、発振波長はメタンR(3)線を中心に $f=10\text{kHz}$ の正弦波で周波数変調されている。測定光はフレネルレンズの中心から標的に向かって発射され、標的から反射された散乱光はフレネルレンズによって受光器に集光される。(2)回路部：回路部はLDの波長安定化と、前述の受光器の受光信号から $1f$ 信号と $2f$ 信号を検波し、受光光量の規格化をしてメタン濃度を算出する。このとき、測定光は検知器と標的間の光路中すべてのメタンに吸収されるため、メタン濃度とメタンの厚みとの積(濃度光路長積)が本検知器の測定量となる。

本検知器は、小型・軽量(1.3kg)、バッテリー動作、屋外使用が可能な防滴・防塵構造などの優れた携帯性を備え、連続動作時間(常温)は標準バッテリー使用時に1.5時間以上、オプションバッテリーで6時間以上を実現した。さらに、オートパワーオフ機能を設けて、一層の長時間運用を可能にした。液晶ディスプレイによる測定グラフ表示および測定平均値・最大値表示により、測定状況の把握が容易であり、測定データ記憶は、内蔵メモリに加え、外部機器との連携に優れたSDメモ리카ードを使用できる。また、LDとレーザーポインタ(ガイド光)とを同軸化して測定位置をモニタしやすくし、検知ボタンロック機能を設けて連続測定を容易にした。

4.2 メタン検知器用LD

アンリツでは光ファイバ通信用LDの設計・製造技術を保有しており、これらの技術を元に、メタン検知器用のレーザーダイオード(LD)を開発した。材料系にはInP基板上でInGaAsP4元混晶を発光層として用いるInGaAsP/InP系LDを使用しており、歪み量子井戸構造の微細構造を導入してメタン吸収線の $1.65\mu\text{m}$ 帯LDを安定製造している。また、構造として発振波長設計が行いやすく、良好な単一モード光を得ることができるDFB-LDを採用し、

内部回折格子の周期を微細加工してメタン吸収線波長近傍に精密に調整されたLD製造を行った。

ガスセンサ用DFBに要求される特性は、光ファイバ通信用に比較して、製造コストが安いこと、単一モード性が良いこと、波長制御性が良いこと、変調特性(駆動電流に対する波長変化率)が十分であること、変調歪みが小さいこと、であった。

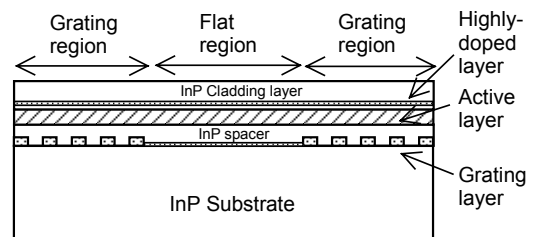


図4 DFB-LDの模式図
Schematic of DFB-LD

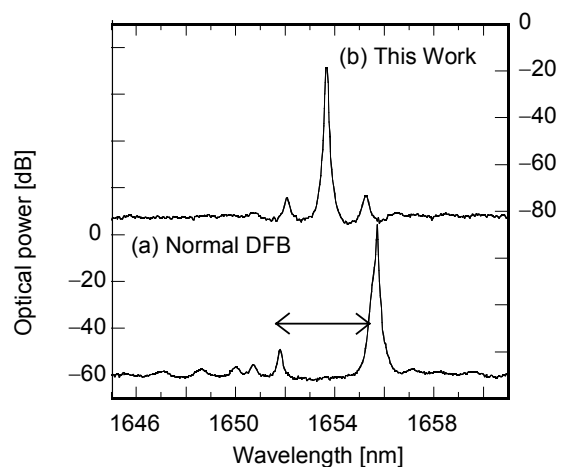


図5 従来構造(a)と本構造(b)の発振スペクトル
Lasing spectra of (a) normal DFB and (b) this DFB

光通信用 DFB-LD は WDM 用途が主流であり、WDM 通信に必要な複数波長を得るために、電子ビーム(EB)描画装置によるウエハの微細加工が必要であるが、EB 描画は機械単価が高価な上、描画時間が数十時間にも及ぶため、製造コストを押し上げる要因となっている。ガスセンシング用 DFB-LD は、ガス吸収線に合わせた 1 波長のみが有れば良く、ウエハ一面に数秒間で均一ピッチの露光ができる干渉露光法を採用した。

干渉露光法では位相シフト構造を実現することが難しく、単一モード発振歩留まりの悪化が常識であったが、回折格子の中央部分を平坦にする工夫を施し、光の伝搬定数差に依る位相シフト効果を得ることで、この問題を解決した。

変調特性を改善するためには、駆動電流による活性層の温度変化を大きくするればよく、素子を小型化して熱容量を小さくすることが有効であるが、活性層温度の上昇は電流-光出力(I-L)特性を急激に飽和させるため、LD 変調時の S/N 劣化が避けられない。この矛盾を解決するために、p 型 InP クラッド層内に不純物の高ドーピング層を設け、活性層からのキャリアリークをブロックすることで、小型化による短チップ長素子でも I-L 特性が飽和しないと考えた。

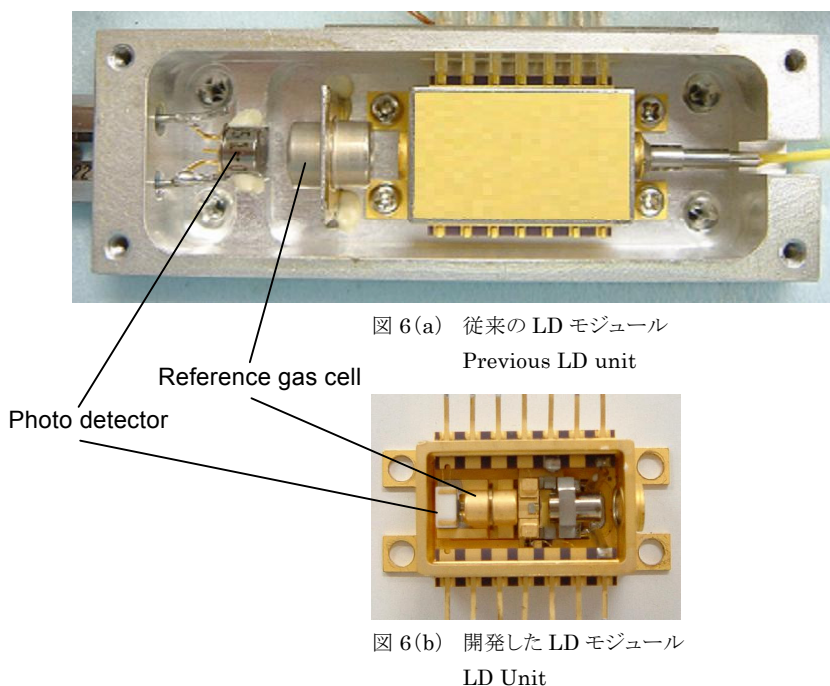
実際に作製した素子構造の模式図を図 4 に、得られた素子の発振スペクトル特性例を図 5 に示す。図 5 の(a)は干渉露光法で作られた、位相シフトも平坦領域も含まない構造の DFB-LD の発振スペクトルの一例であり、(b)が図 4 に示した中央部分に平坦部を持つ構造における発振スペクトルである。どちらもブラッグ波

長をメタン吸収線の波長である 1653.7nm に合わせてあるが、(a)ではストップバンドと呼ばれる発振禁止帯(図中の矢印を参照)があつて所望の波長では発振せず、図の場合はストップバンドの長波側で発振している。この構造ではブラッグ波長を調整しても全素子を 1653.7nm で発振させることはできない。一方、(b)ではブラッグ波長で発振しており、位相シフトの効果が確実に得られていることを示している。副モード抑圧比も 50dB 程度の良好な値が得られている。

また、p 型クラッド層内への高ドーピング層挿入によって、駆動電流-光出力特性の線形性は大幅に改善し、チップ長 350 μm という短共振器構造ながら、変調の 1f 成分と 2f 成分の比は 35dB という十分な値を実現した。さらに、チップ長を短くしたことで、動作電流も 50~60mA 程度に抑えられ、バッテリー駆動でも長時間の使用が可能となった。

4.3 メタン検知器用 LD モジュール

本検知器をバッテリー駆動で、軽量小型にできた大きな理由の一つは LD モジュールの小型化と省電力化が実現できたことである。図 6(a)は従来の LD モジュールの外観で、波長安定化に必要な参照ガスセルと光検出器(PD)とがバタフライ型 LD パッケージとともに金属製のモジュールケースに収まった構造である。ケースの下にはモジュールケース全体を温度制御するペルチエ素子(図には示されていない)が設けられ、参照ガスセルと PD を温度安定化している。また、LD 単体も LD パッケージ内部でペルチエ素子にて温度制御される。LD パッケージの前方光はファイ



バ結合され、測定光となる。一方、後方光は、メタンが充填された参照ガスセルを透過し、PDの受光信号から検波された1fレベルをフィードバックして、メタンの吸収波長中心にLDの発振波長を安定化している。

従来構造は、モジュールケース全体を温度制御するために、消費電力が大きいペルチエ素子を使用したため、検知器のバッテリー駆動時間が短かった。図6(b)は本検知器用に開発されたLDモジュールであり、参照ガスセルとPDをLD用バタフライ型パッケージ内に一体収納し、体積を約1/10にした。これにより、小型ペルチエ素子で温度安定化が可能となり、大幅な省電力化ができた。

このように、LDモジュール全体を波長安定化に必要な光学部品をすべて一つに収めたことで、装置組立時の光軸調整が不要になり、製作コストを低減できた。さらに、参照ガスセルのパッケージ内直接固定構造による組立時間短縮、測定光をコリメートレンズを介して直接出力する空間ビーム光インタフェースにより光ファイバ取付作業を無くすなどのコスト低減を実現した。

5 性能評価

開発したメタン検知器の性能を評価するため、図7の構成で濃度光路長積 116ppm・m のメタン封入セルを用いてメタン検知性能評価試験を行った。メタン封入セル以外の光路中には、窒素を挿入するパージ管を挿入して、光路中のメタン濃度をほぼゼロにした。図8は、メタンセルの濃度光路長積を測定した結果である(常温, 常圧, 信号積分時間 0.1 秒)。メタンセル挿入時、非挿入時とも、再現性良く安定に検知でき、変動幅は±1ppm・m程度であった。また、フィールドでの実用性能については東京ガス株式会社殿による実証試験評価が行われ、十分な実用性を保有していることが確認された。

6 むすび

メタンの $2\nu_3$ 帯 R(3) の吸収線にあった波長の $1.6\mu\text{m}$ 半導体レーザを光源とする高感度な遠隔型メタン検知器を開発した。あわせて、ガスセンサ用半導体レーザに要求される特長を満足する半導体レーザを開発し、従来よりも小型で省電力なLDモジュールを実現した。

また、検知器の性能評価試験を行い、メタン濃度光路長積を再現性良く安定に検知し、変動幅は±1ppm・m程度の良好な測定結果が得られた。

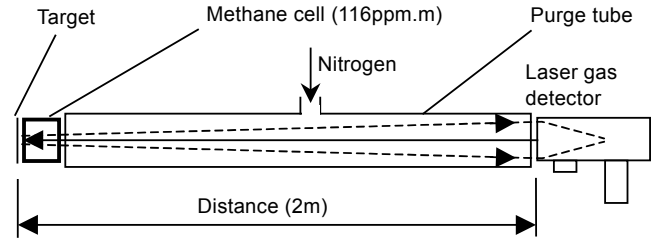


図7 評価試験の構成
Schematic of evaluation test

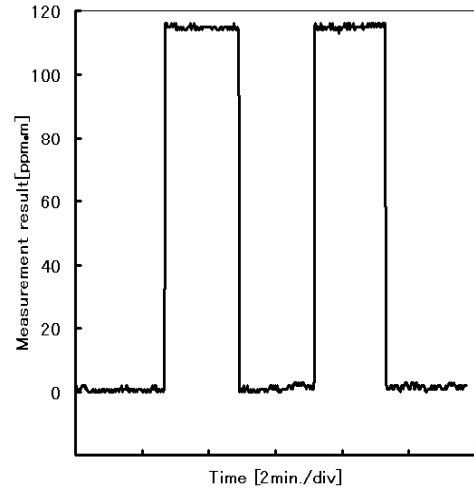


図8 評価試験の測定結果
Evaluation measurement result

謝辞

本器は東京ガス株式会社、および、東京ガス・エンジニアリング株式会社との共同開発品です。本検知器の開発に当たっては、測定原理、構成等のご指導、試作品検証・評価などの製品実現の各フェーズでのご助言、ご教示を、東京ガス R&D 本部技術開発部計測技術センターの皆様、並びに、東京ガス・エンジニアリングの皆様から頂きました。ここに深謝いたします。

参考文献

- 1) K. Uehara and H. Tai, "Remote detection of Methane with a 1.66-um diode laser", Appl. Opt., 31 809-814 (1992)
- 2) H. Tai, K. Yamamoto, M. Uchida, S. Osawa and K. Uehara, "Long-distance simultaneous detection of methane and acetylene by using diode lasers coupled with optical fibers", IEEE Photon. Technol. Lett., 4 804-807 (1992)
- 3) K. Uehara, H. Tai and K. Kimura, "Real-time monitoring of environmental methane and other gases with semiconductor lasers: A review", Sensors and Actuators B 38-39 136-140 (1997)

- 4) 田井秀男, 小森光徳, 木村潔, 塚本威, “半導体レーザ分光による高速半導体検出”, 電気学会計測研究会 IM-97-36 25-29(1997)
 - 5) T. Iseki, H. Tai and K. Kimura, “A Portable Remote Methane Sensor using a Tunable Diode Laser”, Meas. Sci. Technol., 11 594-602 (2000)
 - 6) 鈴木敏之, 木村潔, “レーザ方式の遠隔型ガス検知器”, 電気学会計測研究会 IM-04-58 11-14 (2004)
 - 7) L. S. Lothman, et al, “The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and Hawks (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition”, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 60 665-710 (1998)
-

執筆者



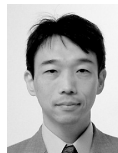
菊川 知之
光デバイス R&D センター



木村 潔
コアテクノロジーR&D センター
ガスセンサ開発プロジェクト
C チーム



鈴木敏之
コアテクノロジーR&D センター
ガスセンサ開発プロジェクト
C チーム



森 浩
光デバイス R&D センター
発光デバイス開発部



鮫島隆博
アンリツデバイス株式会社
生産技術部プロジェクトチーム

論文

レーザ方式の遠隔型ガス検知器

「アンリツテクニカル」82号(2006.3)より抜粋

アンリツ株式会社