

# 研究速報

## 半導体レーザーによるメタン検出

田井 秀男\*・松浦 正行\*・田中 弘明\*・上原喜代治\*\*

\* 東京ガス技術研究所 〒105 東京都港区芝浦 1-16-25

\*\* 慶応義塾大学理工学部 〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1

(1990年4月10日受付, 1990年6月13日受理)

### Methane Detection with a Diode Laser

Hideo TAI,\* Masayuki MATSUURA,\* Hiroaki TANAKA\* and Kiyoji UEHARA\*\*

\* Research and Development Institute, Tokyo Gas Co., Ltd.,  
1-16-25, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105

\*\* Faculty of Science and Technology, Keio University,  
3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223

(Received April 10, 1990; Accepted June 13, 1990)

High sensitivity remote detection of methane in the air with a 1.66- $\mu\text{m}$  diode laser has been demonstrated by laboratory simulations. The laser was frequency-modulated at 5 MHz through the center of a Q-branch line of the  $2\nu_3$  band of methane. Phase-sensitive detection of the second harmonic component in the intensity of the transmitted light allowed detection of methane of low concentration-pathlength products down to 0.3 ppm·m.

### 1. 序 論

レーザーを使ったガス検出では、遠隔検出が可能であるだけでなく、特定のガスを選択的に検出できるという利点がある。著者らは、都市ガスの主成分であるメタンの漏洩の検出を目的に2波長発振 He-Ne レーザーを開発し<sup>1)</sup>, それを用いた実験の結果についても報告した<sup>2,3)</sup>.

半導体レーザーは、他のレーザーに比べはるかに小型軽量で、消費電力も小さいという特長を有している。したがって、光源として半導体レーザーを用いることができれば、携帯型のガス検知装置の製作も可能である。これまで、メタンの  $\nu_2+2\nu_3$  あるいは  $2\nu_3$  吸収帯に一致する波長 1.33  $\mu\text{m}$  あるいは 1.66  $\mu\text{m}$  の発光ダイオードを光源とするメタンの遠隔検出の実験が稲場らのグループで行われ、長さ 50 cm の吸収セルを用いて 1300 ppm の検出感度が得られている<sup>4,5)</sup>。また、Cassidy は半導体レーザーを周波数変調し、透過光強度の2倍波位相敏感検波により、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っている<sup>6)</sup>。

本報告では、5 MHz で周波数変調された、波長 1.66  $\mu\text{m}$  の分布帰還型 (DFB) 半導体レーザーを光源とし、その透過光強度の 10 MHz 成分の検波による、空気中の微量メタンの検出の模擬実験について述べる。

### 2. 1.66 $\mu\text{m}$ 半導体レーザー

本研究用に開発された波長 1.66  $\mu\text{m}$  の半導体レーザーは、InGaAsP を活性層とする埋込み型 DFB レーザーである。その代表的な特性は次のとおりである。動作温度 25°C のとき、注入電流の発振値閾は約 10 mA で、電流 70 mA での出力は約 5 mW である。温度による波長変化は 1°C 当り約 0.1 nm、また、電流による波長変化は、1 mA 当り約 0.012 nm である。注入電流を変調すると、レーザーの発振周波数と同時に強度も変調を受けるが、100 Hz から 50 MHz の範囲で変調周波数を変えたところ、変調周波数が高いほど、強度変調度に対する周波数変調度の比が大きいくことがわかった。したがって、高い変調周波数を用いることが、検出感度を上げるためにきわめて有利となる。

### 3. メタンの吸収スペクトル

波長  $2\ \mu\text{m}$  以下の領域では、メタンの最も強い吸収帯は  $1.66\ \mu\text{m}$  付近に中心をもつ  $2\nu_3$  振動帯である。

FTIR 分光装置 (BOMEM 社製 DA 3) で観測した  $2\nu_3$  吸収帯のスペクトルを Fig. 1 に示す。

今回使用した一つの半導体レーザーで、温度を約  $0^\circ\text{C}$  から  $50^\circ\text{C}$  まで変えることにより測定したメタンの吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。吸収セルの長さは  $50\ \text{cm}$ 、圧力は  $3\ \text{Torr}$  である。Q 枝の中では最も吸収の強い Q(6) 線は、ほぼ同じ吸収係数  $2.3 \times 10^{-3}\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$  をもつ 2 本の成分線からなっている (分解能が高ければ、理論的には 6 本の線に分裂する)。この値は  $3.392\ \mu\text{m}$  He-Ne レーザーに合った  $\nu_3$  帯の P(7)  $F_1^{(2)}$  線の吸収係数  $0.18\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$  の約  $1/100$  である。また、従来から市販されている室温動作の半導体レーザーで観測可能な、 $1.33\ \mu\text{m}$  帯 ( $\nu_2 + 2\nu_3$  振動帯) 中の最も強い吸収線の約 20 倍である。

### 4. メタン検出の方法

よく知られているように、周波数変調された光を試料に当て、透過光を光検出器で受けて、その出力信号を変調周波数またはその高調波で位相敏感検波することにより吸収を高感度で検出することができる。変調振幅が小さいとき、基本波検波信号と 2 倍波検波信号はそれぞれ、吸収線の形の一次微分、二次微分に比例するので、

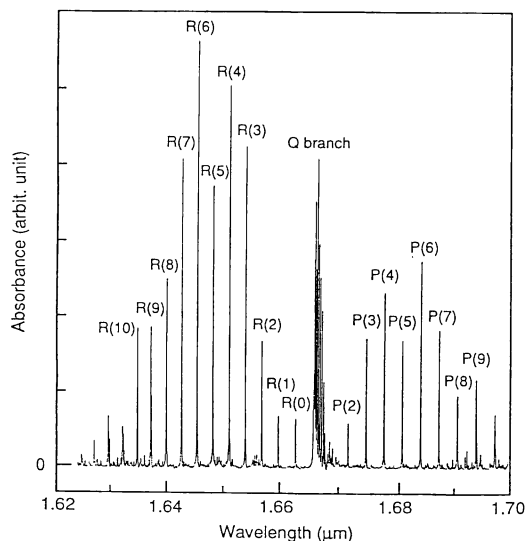


Fig. 1 Absorption spectrum of the  $2\nu_3$  band of methane observed by a Fourier transform infrared spectrometer.

光の周波数が吸収線の中心周波数と一致したとき、基本波検波信号は 0 (強度変調の影響がないとして)、2 倍波検波信号は最大となる。Fig. 3 に、メタンを 1% 含む 1 気圧のメタン・窒素混合ガスの 2 倍波検波信号を示す。Fig. 2 中のいく組かの接近した線は、Fig. 3 では圧力広がりのため、それぞれ 1 本の線として見えている。ここでは、Q(6) 線の 2 倍波検波信号を利用してメタンを検出する。そのために、レーザー光の一部を参照メタンセルに通し、その透過光の基本波検波信号を用いて、あらかじめレーザー周波数を Q(6) 線の中心に安定化する。実際には、基本検波信号には、強度変調による

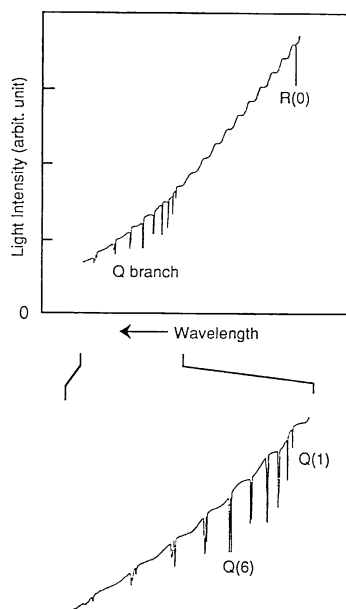


Fig. 2 Absorption spectrum of methane between  $1.662\ \mu\text{m}$  and  $1.667\ \mu\text{m}$  observed by a diode laser. The wavelength increases from the right to the left. Pressure:  $3\ \text{Torr}$ , cell length:  $50\ \text{cm}$ .

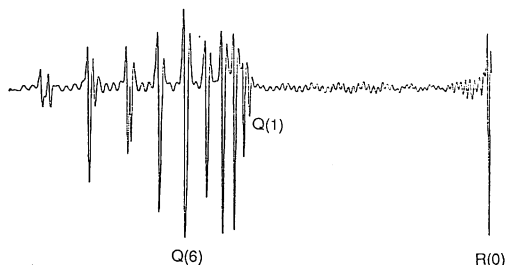


Fig. 3 Second-derivative absorption signal of a 1-atm methane-nitrogen mixture observed by a  $1.66\text{-}\mu\text{m}$  diode laser modulated at  $5\ \text{MHz}$ . Methane concentration:  $1\%$ , cell length:  $50\ \text{cm}$ .

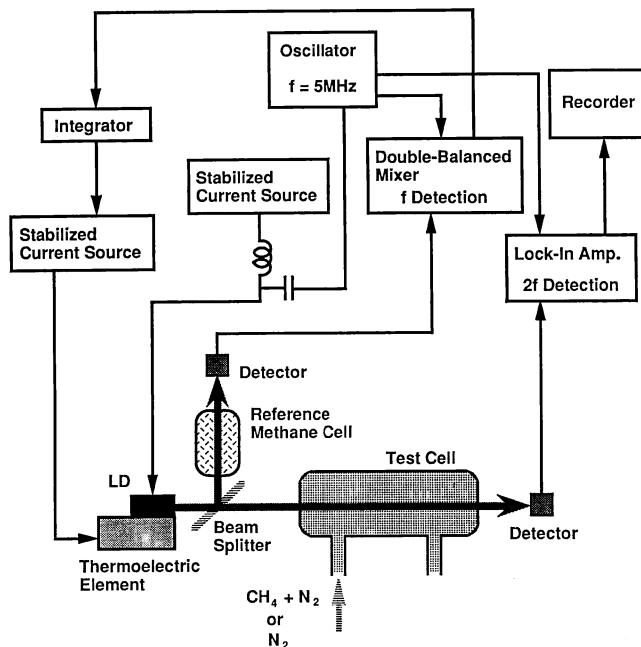


Fig. 4 Schematic diagram of the experimental setup for methane detection.

信号が加わっているので、オフセットによりこれを取り除いておく。

## 5. 実 験

実験装置の構成を Fig. 4 に示す。発振器からの 5 MHz の正弦波変調電流を、レーザーの一定注入電流に重畳した。長さ 3 cm の参照メタンセルには、メタン濃度が 30% のメタン・窒素混合ガス 1 気圧を封入した。長さ 50 cm のテストセルに微量のメタンを含む窒素ガスを出し入れし、模擬漏洩とした。光検出器には InGaAs PIN フォトダイオードを用いた。基本波検波にはダブルバランスドミキサー、また、2 倍波検波には高周波用ロックインアンプ (EG & G 5202 型) を使用した。基本波検波で得られた誤差信号を積分したのち、ペルチェ素子の電源に帰還しレーザーの温度を制御した。

このようにして、レーザー周波数を Q(6) 線の中心に安定化したのち、メタン 100 ppm を含む窒素ガス 1 気圧をテストセルに送入し、約 1 分後に純窒素ガスでこれを追い出した。そのとき、検出信号としてレコーダーに描かれた 2 倍波検波信号を Fig. 5 に示す。信号平均の時定数は 1.3 秒である。同図右側の 5 倍に拡大した雑音と比較すると、SN 比は約 150 である。検知限界の SN 比を 1 とすると、検知可能な濃度・光路長積は 0.3 ppm・m と計算される。この感度は、2 波長発振 He-Ne

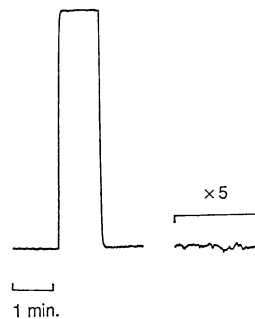


Fig. 5 Methane detection signal obtained when 1-atm nitrogen gas containing 100-ppm methane was introduced into the 50-cm test cell and then purged by pure nitrogen gas. The noise magnified 5 times is shown on the right side. Signal averaging time: 1.3 s.

レーザーを用いた場合の感度にはほぼ匹敵する<sup>1)</sup>。また、Cassidy が見積った感度 5 ppm・m より約 20 倍良くなっている。

## 6. 結 語

本実験によって、半導体レーザーを用いて、空気中に漏洩したメタンを高感度で遠隔に検出できることが示された。メタンは自然大気中に平均 1.6 ppm の濃度で含まれ<sup>7)</sup>、地球温暖化にも関係があるといわれており、大気監視への本検知方式の利用も考えられる。また、適当

な波長をもつ半導体レーザーができれば、エタンやプロパンなど、メタン以外のガス検出にも、本方式がすぐに応用できる。現在、適当な標的からの反射光を利用する、反射方式のメタン検出装置の開発も進めている。

今回、本研究にあたり、 $1.6\ \mu\text{m}$  帯のDFB半導体レーザーを特別に製作、提供して下さった、アンリツ株式会社の方々に厚く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) K. Uehara: "Alternate intensity modulation of a dual-wavelength He-Ne laser for differential absorption measurements," *Appl. Phys. B*, **38** (1985) 37-42.
- 2) 田井秀男, 山本和成, 安部 健, 植木 孝, 田中弘明, 上原喜代治: "2波長発振 He-Ne レーザを用いたメタンの定量遠隔測定", 計測自動制御学会論文集, **24** (1988) 452-458.
- 3) 田井秀男, 田中弘明, 上原喜代治: "2波長発振 He-Ne レーザを用いたメタンの定量遠隔検知", *光学*, **19**(1990) 238-244.
- 4) K. Chan, H. Ito and H. Inaba: "10 km-long fibre-optic remote sensing of  $\text{CH}_4$  gas by near infrared absorption," *Appl. Phys. B*, **38** (1985) 11-15.
- 5) M. C. Alarcon, H. Ito and H. Inaba: "All-optical remote sensing of city gas through  $\text{CH}_4$  gas absorption employing a low-loss optical fiber link and an InGaAsP light-emitting diode in the near-infrared region," *Appl. Phys. B*, **43** (1987) 79-83.
- 6) D. T. Cassidy: "Trace gas detection using  $1.3\text{-}\mu\text{m}$  InGaAsP diode laser transmitter module," *Appl. Opt.*, **27** (1988) 610-614.
- 7) 日本化学会編: 化学便覧 基礎編 I (丸善, 東京, 1984) p. 22.