炭化水素検出を3μm以上まで拡張したDFBレーザダイオード

ラルス・ヒルデブラント、ラルス・ネーレ

可変同調ダイオードレーザ分光法（TDLS）は単一モード可同調分布帰還型（DFB）レーザダイオードによって炭化水素の検出を3μm以上の波長範囲にまで拡張した。

TDLSはガス組成を詳細に評価する多目的技術である。例えば、構成成分のタイプとそれらの濃度が各ガス種のユニークな吸収特徴を利用することによって高精度で決定される。しかし、TDLSは所定のガスセンシングに適したレーザ光源の入手可能性に強く左右される。これまで、最高約3μmの近赤外（NIR）波長範囲の単一モードDFBレーザダイオードが多数の産業用途において首尾よく利用されてきた。それらの用途における技術関連のガス種は水（H_2O）、一酸化炭素（CO）、二酸化炭素（CO_2）、アンモニア（NH_3）などであった。

最近まで、3μm限界を越えるTDLS用のアプリケーショングレードの単一モードレーザが入手可能ではなかったため、特に、炭化水素検出に関係するセンシング用途は厳しく制限されてきた。多くの炭化水素は、それらの基本吸収バンドが位置する3.0～3.5μmの中赤外（MIR）波長範囲に強い吸収特徴を持っている（**図1**）[1]。対応するNIR吸収に比べて数桁大きな線強度をもつこれらの吸収に基づいてTDLSを実行すれば、かつてない精度での炭化水素検出が可能になる。

最も興味深い炭化水素検出用途の1つは、石油化学産業においてより高いエネルギー効率と汚染物質の低減に導く正確なプロセス制御である。ガスクロマトグラフィなどの現在使われている技術に比べて、MIRにおける炭化水素に対するレーザ分光法の主要な利点は、TDLSを使ったリアルタイム分析の可能性である。ヨーロッパプロジェクトSensHy（www.senshy.eu）における独ナノプラス社（nanoplus）による最近の開発のおかげで、現在は、3.0～3.5μmのMIR波長範囲で非常に敏感なTDLS炭化水素検出用のアプリケーショングレードの性能を持つDFBレーザが市場に出回るようになった。

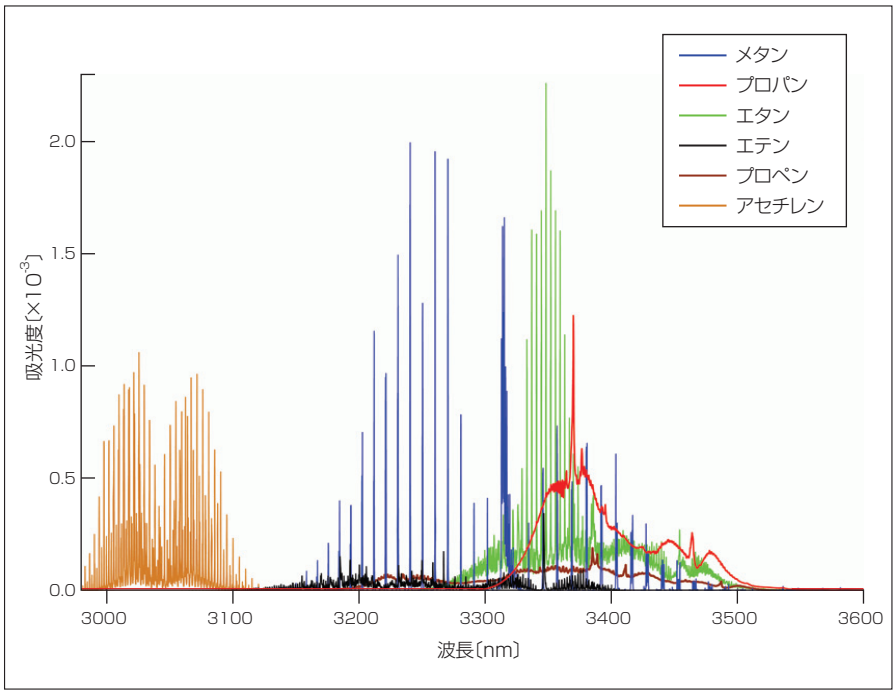

図1　選択された炭化水素の3.0～3.6μmの中赤外領域における吸光度スペクトルを示した。このデータはHITRAN分子データベースから提供された。
（P・クルチンスキ（P.Kluczynski）らの論文から引用）

DFBレーザ技術

ナノプラス社は横方向金属グレーティング構造に基づく専用技術を使ってその単一モードDFBレーザダイオードを組み立てた[2]。100nm台サイズのこのグレーティングはエッチングされたリッジ導波路構造の側壁に隣接して高精度電子ビームリソグラフィーを使って形成された（**図2**）[3]。次いで、このフィードバック構造を金属蒸着によってパターン化することで、DFBレーザ

デバイスを得た。

この費用対効果の高いDFBレーザダイオード製造アプローチは10年以上前から使われているが、デバイス層内のエピタキシャル過成長が不要であるため、活性領域近傍のパターニング誘起欠陥によるレーザ性能の劣化を回避することができる。現在、ナノプラス社は最高3.5μm（MIR波長範囲）までの動作波長を持つアプリケーショングレードのDFBレーザダイオードを商品化した。

TDLS用途における最適動作に向けて、5成分障壁材料に埋め込まれたアクティブなタイプI量子井戸ベースエピタキシャルプロセスが使われている。さらに、この材料を用いたDFBデバイス処理が高性能向けにカスタマイズされた。すなわち、熱を除去するために高熱伝導率をもつ金層でレーザリッジ導波路を囲み、高い光出力効率を得るために高反射背面金属コーティングを施した（**図2挿入図**）。

この長波長DFBデバイスをTDLSセンシングにおける所定の用途に正確に整合させ、続いて内部温度コントローラつきのTOヘッダに搭載した。乾燥窒素雰囲気中でヘッダのハーメチックシールを行い、関心波長領域で透明な標準的なサファイア放射窓でキャップしたアプリケーション対応のパッケージされたDFBレーザデバイスを作製した。

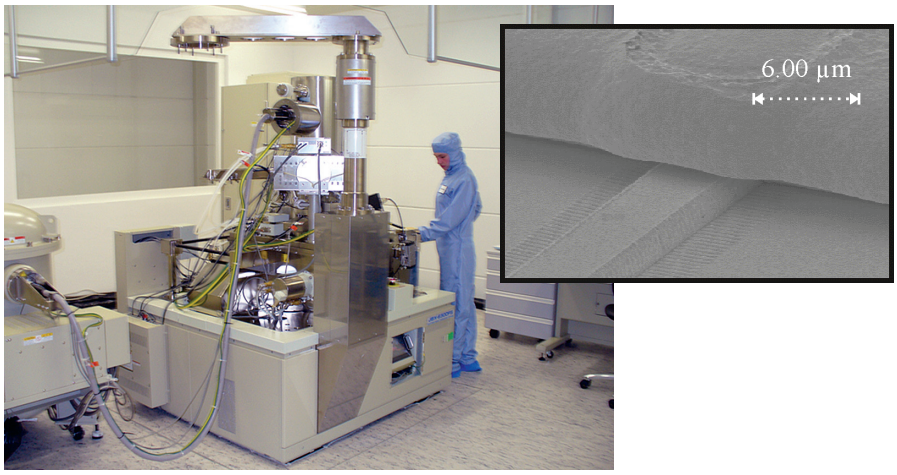

図2　100kVの電子ビームリソグラフィシステムを使って、金属グレーティング構造と厚い金層（挿入図）をもつ横方向に結合されたDFBレーザダイオードが作製された。

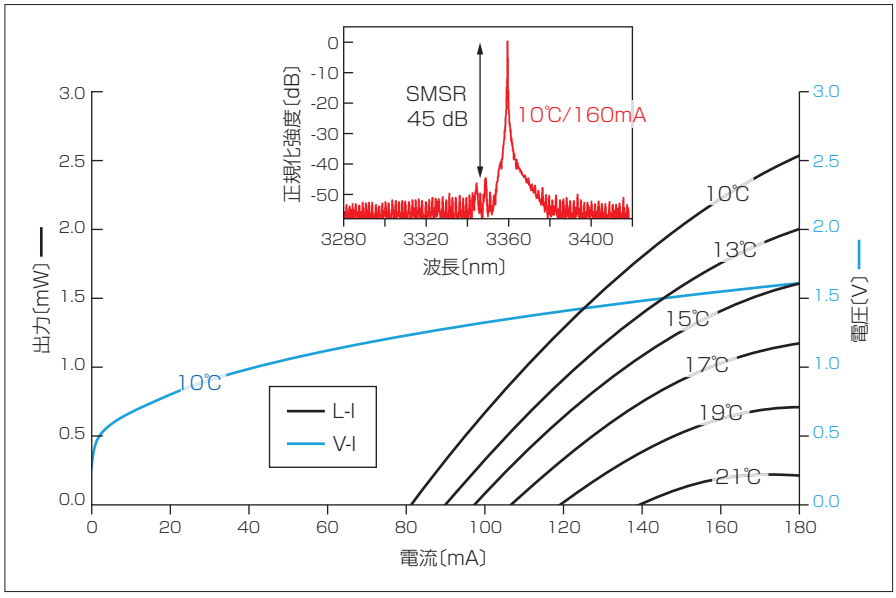

図3　連続波動作における3.36μmのDFBレーザのL-IとV-I特性を異なるチップ温度で示した。挿入図は10℃、160mAのレーザスペクトルを示す。

3μmを越えた炭化水素の検出

3.36μmでのDFBデバイスの各種ペルチェ制御チップ温度における代表的なL-I曲線データ（**図3**）は、その連続波、室温動作がミリワット領域の出力でより低波長で動作するデバイスに匹敵することを明らかにした。このDFBデバイスは側帯波モードを40dB以上抑制し（1例として10℃、160mAでの単一モード動作；**図3挿入図**）、正確なTDLSセンシングに適している。

このレーザのDFB発振波長は、ペルチェ制御によるチップ温度の調節を通して、約0.28nm/Kの同調率で所定の用途の目標値に粗く合わせることができる。次に、数ナノメートル範囲のガス吸収特徴を検出するために、単一の吸収線とそれらの形状が発振波長（約0.025のnm/mA）の電流変調によって非常に高い精度と速度で走査される。

一例として、アセチレンのTDLSを3.06μmのDFBレーザを使って実施した。アセチレン（C_2H_2）は、エチレン（C_2H_4）（世界中で最も多量に生産されている炭化水素）の製造に使用される分解過程の不純物である。石油化学産業にとって、品質を確保するために、生産されたエチレンの一定の純度、アセチレン含有量を高精度で監視することが重要になる。

少量のアセチレンは、それをエチレ

ンに変換する下記の反応による水素化過程を通して取り除くことができる：

$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$

C_2H_2の不完全な還元または継続するC_2H_4のエタン（C_2H_6）への不適切な還元を避けるために、水素化過程の最適条件がC_2H_2濃度のリアルタイム監視によって決定される。

分光データによれば、約3.06μmのアセチレン吸収線は水素化反応炉内の典型的な炭化水素バックグラウンド（65% C_2H_4、33% C_2H_6、100ppm CH_4）による干渉吸収から単離され、自由にされた。温度25℃、相互作用距離10cmの反応炉バックグラウンド内の1000ppm C_2H_2に対して計算された吸収スペクトルは、この波長領域がC_2H_2の監視に利用可能であることを指し示した（**図4**）[1]。

実験では、DFBレーザの温度は、約3059.56nmの最も強いアセチレン線にアドレスするのに適した10℃に設定された。波長変調分光は、レーザ電流を6kHz周波数で143～156mAの範囲で変えることによって実施された。15cm長さの吸収セル内を通過するレーザビームで検出された信号振幅を、炭化水素反応炉内がバックグラウンドだけで充たされた状態と、続いて一定濃度のC_2H_2を追加した場合とで比較した（**図5**）[1]。これらの信号の引き算から、C_2H_2の微分TDLSスペクトルが特定の水素化過程の非常に正確な制御に必要な3ppm*mの検出濃度で求まった。

石油化学産業での炭化水素検出に加えて、爆発性ガス濃度のリアルタイム監視は職場の安全性改善に対して非常に大きな意味を持つ。産業や民間レベルでのガス漏れの早期検出も、より長波長のMIR DFBデバイスの恩恵を受ける多数の用途中のたった1つにすぎない。

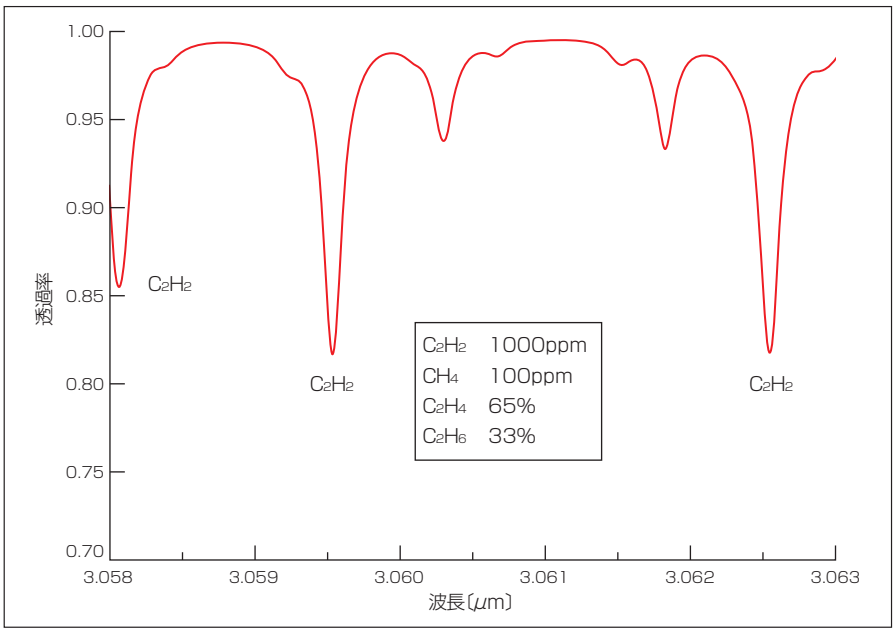

図4　計算された1000ppmアセチレン（C_2H_2）の吸収スペクトルを水素化反応炉内の典型的な炭化水素バックグラウンドにおいて示した。

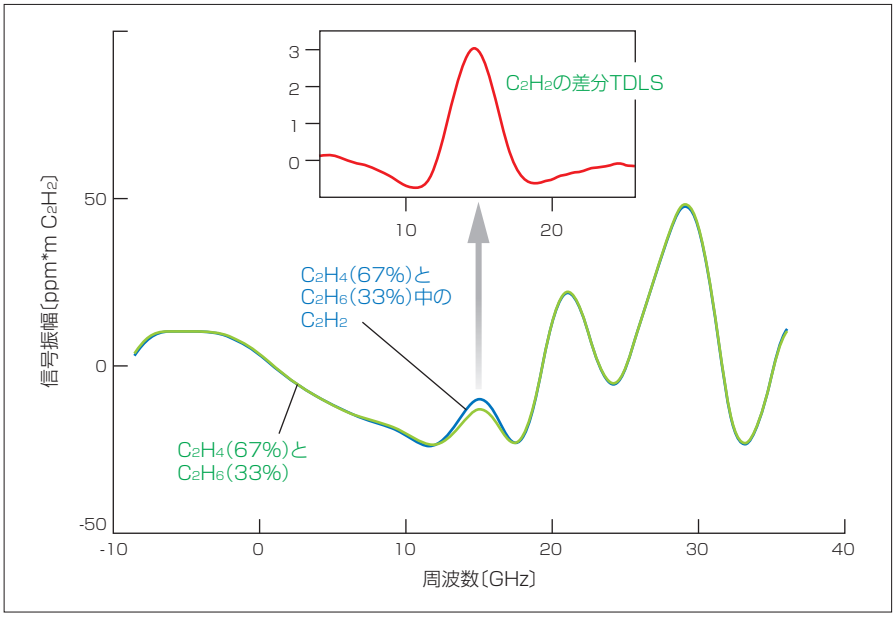

図5　15cm長の吸収セル内を通過するレーザビームで検出された信号振幅を、炭化水素反応炉内がバックグラウンドだけで充たされた状態（緑色）と、続いて一定濃度のC_2H_2を追加した場合（青色）とで比較した。結果として得られたC_2H_2の微分TDLSスペクトルを挿入図に示した。

参考文献

(1) P. Kluczynski et al., Appl. Phys. B: Lasers and Opt., 105, 2, 427-434(2011).
(2) W. Zeller et al., Sensors, 10, 2492-2510(2010).
(3) L. Nähle et al., Electron. Lett., 47, 46(2011).

著者紹介

ラルス・ヒルデブラント（Lars Hildebrandt）は独ナノプラス社（nanoplus GmbH）の販売部長、ラルス・ネーブル（Lars Nähle）は研究・プロセス開発エンジニア。e-mail：lars.hildebrandt@nanoplus.com URL: www.nanoplus.com.

LFWJ