QCLで可能になるIR分光アプリケーション

ペトロス・コティディス

チューニング範囲の広い量子カスケードレーザ(QCL)が、いわゆる「指紋」領域で貴重な光源となりつつある。このようなデバイスを小型で耐久性の高い分光計に組み込むと、フィールドと実験室の両方で使うことができる。

1994年、ベル研でフェデリコ・カパッソ(現ハーバード大学)とジェローム・フェイスト(現ETHチューリッヒ)による実証に続いて、QCLは2000年代早期に商用化され、販売されるようになった。最大の理由の1つは、QCL製造に使用される有機金属化学気相成長法(MOCVD)や分子線エピタキシー法(MBE)装置が普及し信頼性が高まったことだ。これは通信業界が急成長した期間に精力的な開発と投資が行われた成果であると言える。

QCLは、従来の半導体レーザダイオードとは異なっている。従来のレーザはP-N接合を用いて発光するが、QCLはその代わりに多数の活性領域を持っており、活性領域は多層半導体構造となっていて、これが適切な電子帯となるように設計されている。これらの層はナノメートルの厚さとなるように高い精度で作製されている。そのためにMOCVDのような装置が必要になる。注入された電子が活性領域のレイヤを「カスケード」(滝)のように通過(サブバンド間遷移)することで多数のフォトンを放出し、レーザ利得を強め、光出力の波長範囲が広がる(**図1**)。

今日、市場には3つのタイプのQCLが存在する。可変範囲が極めて広いもの、可変範囲が狭いもの、もう1つは高出力であるが可変範囲が狭いものだ。このような特性を実現するためにQCL利得媒体を外部キャビティ構成に組み込んでいることがある。この構成では、回折格子など、波長選択素子を用いて波長可変レーザとなる。そうのような構成で、利得媒体の端面を適切にコーティングすると、レーザは超広帯域の波長可変レーザとなり、これによって極めて斬新なアプリケーションが実現されたことがある。

分光法とIR指紋域

この種のレーザの利用がもたらす技術的メリットの1つに赤外(IR)分光がある。赤外分光は100年以上にわたり利用されており、透過や吸収によって物質の化学的特性を明らかにしてきた。もっと正確に言えば、5~14μm範囲のスペクトラム、いわゆる「指紋領域」の一部であるが、この領域で強い、固有の特性を示す多くの物質が存在する。

レーザは、赤外分光で以前から大きな役割を果たしてきたが、QCL発明以前は、中赤外域の指紋領域の全域にわたって使える市販のレーザは存在しなかった。フーリエ変換IR(FTIR)分光計は数10年にわたり物質のスペクトラル特性評価に使われてきた標準的な装置であるが、新しいQCLベースの分光計測は、そうした以前の装置に比べると多くの利点がある。

量子カスケードレーザは、指紋領域では、他のコヒレント光源と比べて桁違いに高輝度である。単独で十分な輝度を持っているので、非接触でセンシングでき、測定対象の吸収や散乱を分

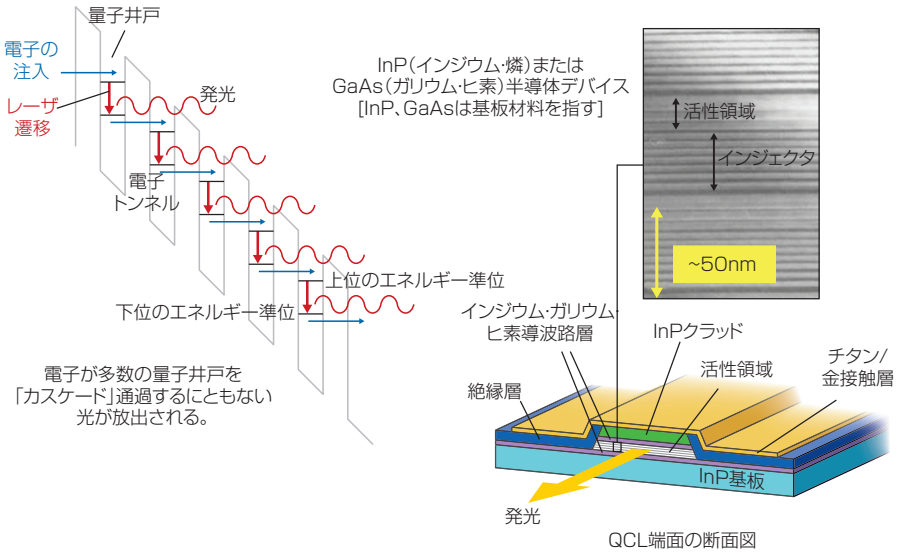


図1 QCLは多数の活性領域を持ち、その活性領域を電子が次々と滝のように流れ落ちる。活性領域の各々の層は、ナノメートル精度で成長した数100の半導体層の1つ。

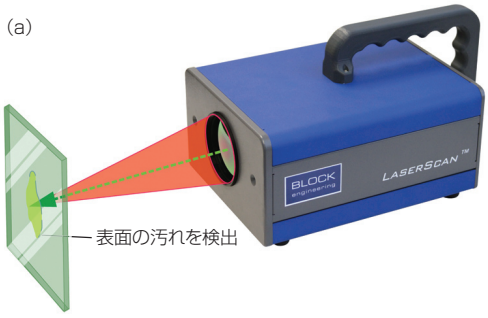
析できる。QCLの出力端は小さいので、出力光は本質的に回折限界のスポットに結像すると見てよい。そのため、遠方（数100メートル）の微小な測定対象の分析が可能であり、極めて小さな結合損失で小径の光ファイバとの結合が可能である。

ラマン分光装置と違い、QCLシステムはハイパワーの励起レーザを必要としない。結果として、ほとんどのアプリケーションで、低出力のQCLで高いSNR（信号対雑音比）が得られる。高輝度QCL光源では、十分なSNRが得られるので、高感度の冷凍検出器は不要となり、面倒な液体窒素を用意する必要もない。QCLそのものは標準的なTEC（熱電冷却器）で冷却するのでバッテリー動作が可能である。したがって、システムには本質的に可動部分はなく、低消費電力で小さな光学系になっているので、これによって可搬タイプのフィールド計測器が実現可能となる。

フィールドと実験室

ブロック・エンジニアリング社（Block Engineering）は、先頃初の完全集積ハンドヘルドIR分光計（LaserScanアナライザ：**図2a**）を発表した。5~14μmのスペクトル域で動作するアイセーフQCLベースのこの計測器は、6～12インチ離れた位置の化学物質をリアルタイムで分析できる。この不可視のQCLと方向を合わせた可視光ポインタが測定面にレーザスポット（約2×4mm）を照射し、組み込まれたアルゴリズムによってリアルタイムで物質を検出、評価する。フィールドで、0.5μg/cm^{2}レベルまで検出できる。

QCLベースの分光計は研究室の設定値でも使用でき、化学合成や薬剤開発から不均一触媒反応やトライボロジーまでのアプリケーションに適用できる。



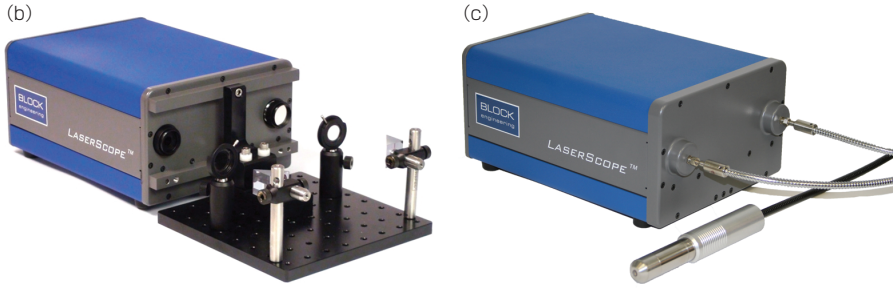


図2　LaserScanアナライザ（a）とLaser Scope IR分光計（bとc）。LaserScopeは、特殊オプティクスまたはファイバプローブを取り付けている。

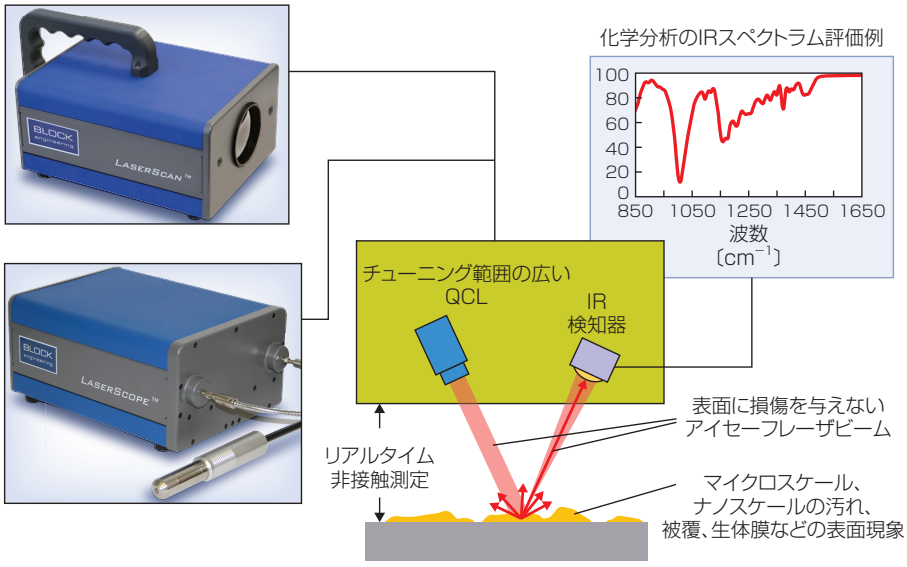


図3　QCLベース表面特性評価では、高輝度で可変範囲の広いレーザビームと非冷却IRディテクタを使って遠隔計測ができる。

ブロック社は、そうした用途向けのQCL分光計（LaserScope IR分光計：**図2b、c**）も発表している。この計測器は、エレクトロニクス、レーザ制御、光コンポーネントを単一筐体に収めている。レーザ光は、1つのポートから出力されて、システムの別のポートで検出されるので、光学アクセサリや試料採取装置、ポインティングミラーは装置の前に置くことができる。赤外光ファイバは直接ポートに取り付けて、プローブベースの計測（例えば、減衰全反射）計測、気体や液体の分析用光セルに結合することができる。

これらの計測器はいずれも高繰り返しレート（1MHzまで）、200mWまでのピークパルスパワー、10mWまでの平均出力で使用できる。エレクトロニ

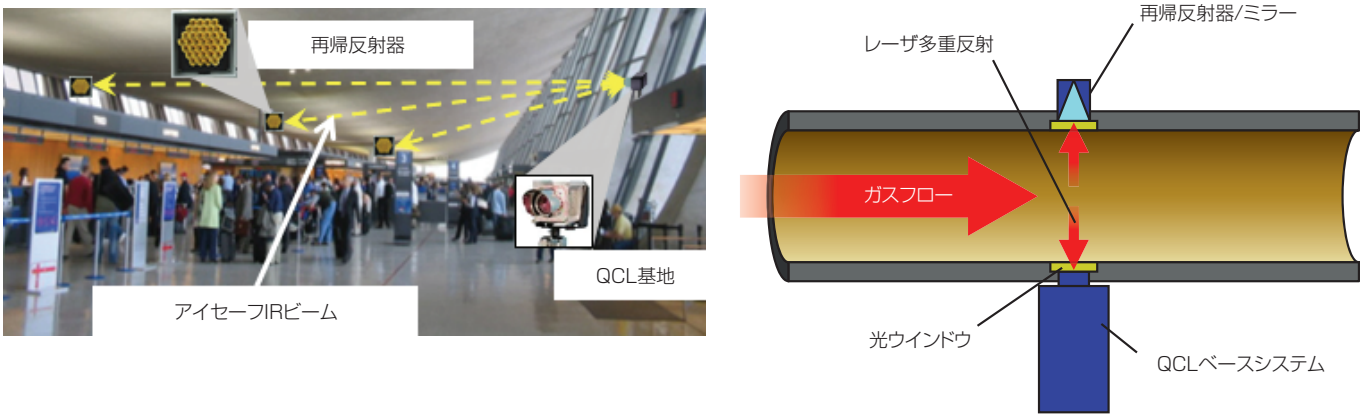


図4 ロングパスQCLベースシステムを使用して交通ターミナルの公共通路の防備(a)、ガス試料採取を行わないで稼働中のガスフローコントロール(b)を行う。

クス、レーザ制御、光コンポーネントは全て単一筐体に収められており(図2)、デスクトップPCやノートPCに簡単に接続できる。主要仕様には、0.5 cm−1を上回る波長精度、0.1 cm^{-1}を上回る波長再現性、出力変動は10msで0.05%以下、ビーム広がりは5mrad以下、指向安定性0.5mrad以上、1〜2 cm^{-1}のスペクトル分解能が含まれる。

非接触・遠隔用途

指紋領域では、遠隔検出を利用する分光アプリケーションが多い(**図3**)。例えば、薬剤洗浄検査では、ハンドヘルドLaserScanを用いて製造容器壁を精密検査し、生産単位(バッチ)間で適切に洗浄されていることが確認できる。部品製造では、残留シリコーン、オイルあるいは他の滑剤や汚れを製造部品の表面で検出することができる。これにより、塗布あるいはコーティングなどの次の工程に向けてさらに洗浄が必要であるかどうかを決めることができる。塗布やコーディングに向けては、QCL分光で表面層の化学分析ができる。例えば、インプラントが人体組織によく馴染むように整形外科用インプラント表面に施される特殊親骨性被覆の評価などの例がある。

他の非接触アプリケーションでは、原子間力顕微鏡(AFM)がある。AFMでは、QCLを使うことで化学情報をさらに増やすことができる。不均一触媒作用の分野では、表面反応現象を分析して触媒の特性の理解向上、改善を行う。ここでは材料表面は、通常非常に高温(よって接触計測は選択できない)であり、光吸収が非常に高いので、高輝度QCLの利用が求められる。トライボロジー(摩擦学)では、高性能滑剤のライフタイム改善のために表面現象の特性評価が行われる。

非接触計測で、特によく知られているニーズが、爆発物や化学兵器に対する防御で高まっている。脅威となる化学物質の検出需要が高まっていると言うことであり、これは世界的にテロリズムの脅威が広がっているためである。

公共通路、稼働中のガスセンシング

QCLはビーム品質が優れていることから光路を長くとれる。この点は、交通ターミナル、化学プラント、精油所、軍事基地などの大規模屋内外の施設の防備には有用である。例えば、QCLベースのシステムにより、空港ターミナルの空気の精査が可能になる。アイセーフビームは大気中の化学物質の脅威を検出することができる(**図4a**)。同じシステムを使ってパイプ中のガスをオンラインモニタし、プロセスコントロールができる(**図4b**)。この例のように場合によっては、光ウインドウやリフレクタでリアルタイム分析も可能で、ガスのサンプリング、試料採取管も不要となる。

赤外(IR)顕微鏡

QCLベース分光機器の潜在的なブレイクスルー応用としてはIR顕微鏡がある。QCLの回折限界焦点スポット(5μmサイズ)により、微視ターゲットを高感度に捉え化学分析することができる。この改良版顕微鏡のアプリケーションは多い。例えば、癌検査のための人または動物の細胞分析、バクテリアや他の生物学的脅威の発見と分類、微視試料(例えば、毛髪や血痕)の法医学的分析、半導体製品の微小な汚れの特定、表面の微小有機汚染物質の分析などがある。

著者紹介
ペトロス・コティディス
マサチューセッツ州マルボロにあるブロック・エンジニアリング社のCEO。E-mail:petros.kotidis@blockeng.com: www.blockeng.com

LFWJ