

**КВАНТОВО-КАСКАДНЫЕ ЛАЗЕРЫ СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА
В КОМПАКТНЫХ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ****

Д. Б. Колкер^{1,2*}, И. В. Шерстов^{1,2}, А. А. Бойко^{1,2,4},
Н. Ю. Костюкова^{1,2}, Е. Ю. Ерушин^{1,2,3}, А. В. Павлюк^{1,2}

УДК 621.375.826;534

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-4-580-586>

¹ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия; e-mail: dkolker@mail.ru

² Институт лазерной физики СО Российской АН, Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

⁴ Томский государственный университет, Томск, Россия

(Поступила 30 мая 2022)

Рассматриваются режимы генерации квантово-каскадных лазеров для оптико-акустических сенсоров метана и аммиака, приводятся перестроечные и выходные характеристики данных лазеров в зависимости от тока и температуры. Представлены результаты экспериментов по исследованию концентрационной чувствительности разработанных на основе этих лазеров рабочих образцов приборов, готовых к испытаниям. Показано, что линейный динамический диапазон измерения концентрации метана с помощью исследуемого оптико-акустического газоанализатора составляет приблизительно четыре декады: от ~0.3 до ~2000–3000 ppm CH₄.

Ключевые слова: квантово-каскадный лазер, оптико-акустические сенсоры метана и аммиака.

The choice of the generation modes of quantum cascade lasers for optical-acoustic sensors of methane and ammonia is substantiated and the tuning and output characteristics of these lasers depending on the current and temperature are given. The results of experiments on studying the concentration sensitivity of working samples of devices developed on the basis of these lasers and ready for testing are presented. It is shown that the linear dynamic range of methane concentration measurement using the optoacoustic gas analyzer under study was approximately four decades: from ~0.3 to ~2000–3000 ppm CH₄.

Keywords: quantum cascade laser, optoacoustic sensors of methane and ammonia.

Введение. С началом промышленной революции резко увеличилось сжигание ископаемого топлива для производства энергии. В атмосферу выбрасывалось большое количество газообразных загрязнителей воздуха, что влияло на естественные циклы физического и химического регулирования, которые оставались нетронутыми в течение длительного времени. Долгосрочное увеличение глобального загрязнения воздуха документально подтверждается исследованиями образцов полярного снега и льда, которые содержат небольшие пузырьки воздуха и сохраняют уникальные хронологические данные о прошлом составе земной атмосферы. На основе этих исследований подтверждено увеличение концентраций CH₄ и CO₂ (основных “парниковых” газов), причем наибольшие градиенты концентрации зафиксированы во второй половине XX в.

MID-IR RANGE QUANTUM CASCADE LASERS IN COMPACT OPTOACOUSTIC GAS ANALYZERS

D. B. Kolker^{1,2*}, I. V. Sherstov^{1,2}, A. A. Boiko^{1,2,4}, N. Yu. Kostyukova^{1,2}, E. Yu. Erushin^{1,2,3}, A. V. Pavluch^{1,2} (¹ Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia; e-mail: dkolker@mail.ru; ² Institute of Laser Physics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; ³ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia; ⁴ Tomsk State University, Tomsk, Russia)

** Доложено на 1-й международной конференции “Лазеры, полупроводниковые излучатели и системы на их основе”, 23—27 мая 2022 г., Минск, Беларусь.

Одним из наиболее перспективных методов спектроскопии является лазерная оптико-акустическая (ОА) спектроскопия (ЛОАС) [1—5], обладающая такими преимуществами, как простая настройка, легкая калибровка, высокая чувствительность и широкий динамический диапазон. Метод ЛОАС в отличие от хроматографии позволяет проводить оперативный мониторинг состава окружающего воздуха в режиме реального времени.

Для реализации метода ЛОАС необходимо обеспечить совпадение длины волны излучения лазера с сильной полосой поглощения исследуемого газа-маркера [3]. Наиболее сильные полосы поглощения различных молекулярных газов расположены в среднем ИК-диапазоне (2.5—20.0 мкм). В настоящее время для проведения оперативного газоанализа атмосферы методом ЛОАС используются различные перестраиваемые источники лазерного излучения в среднем ИК-диапазоне: СО- и СО₂-лазеры, параметрические генераторы света (ПГС), квантово-каскадные лазеры (ККЛ) и др. [5]. Малые размеры, простота и надежность конструкции ОА-детекторов (ОАД) позволяют использовать их с подходящими лазерными источниками. Поэтому последние достижения в развитии полупроводниковых лазеров сильно влияют на увеличение производства компактных ОА газовых анализаторов.

В работе [6] сообщается о реализации, проверке работоспособности и тестировании оптического датчика утечки газа, изготовленного с использованием метода ОА-спектроскопии с кварцевым усилителем (QEPAS) среднего ИК-диапазона. Датчик QEPAS встроен в вакуумную испытательную станцию для мехатронных компонентов. В качестве источника излучения применен ККЛ с $\lambda = 10.56$ мкм, совпадающей с сильной полосой поглощения гексафторида серы (SF₆). Газ SF₆ выбран в качестве индикатора утечки. Минимальная обнаруживаемая концентрация датчика QEPAS 2.7 ppb при времени интегрирования 1 с, что соответствует чувствительности течи в диапазоне 10⁻⁹ мбар·л/с, сравнимой с современными течеискателями.

В [7] разработан ОА-модуль для обнаружения метана путем объединения нового межполосного каскадного светоизлучающего устройства (ICLED) на $\lambda = 3.2$ мкм с компактной дифференциальной ОА-ячейкой. ICLED с 22-каскадным межзонным активным ядром генерировал коллимированное излучение мощностью ~700 мВт. Вогнутый отражатель с алюминиевым покрытием располагался рядом с ОА-ячейкой для увеличения длины области поглощения в газе. Сборка ICLED и отражателя с ОА-ячейкой привела к созданию надежного и портативного детектора без каких-либо движущихся частей. Характеристики детектора оценивались по рабочему давлению, чувствительности и линейности. Предел обнаружения 3.6 ppmv достигнут при времени интегрирования 1 с.

Авторами [8] сообщается о сверхвысокочувствительном и надежном датчике СН₄ на основе межполосного каскадного лазера (ICL) на $\lambda = 3.3$ мкм и дифференциальной ОА-ячейки. Длина волны излучения ICL соответствует основной линии поглощения СН₄ при 2988.795 см⁻¹ с интенсивностью 1.08 · 10⁻¹⁹ см/молекула. Двухпроходная и дифференциальная конструкция ОА-ячейки эффективно увеличивает амплитуду сигнала и уменьшает его фоновый шум. Глубина модуляции длины волны, рабочее давление и стимулирование релаксации *V-T* оптимизированы для максимального предела обнаружения сенсора. При времени интегрирования 90 с предел обнаружения 0.6 ppb. Дополнительного водяного или воздушного лазерного охлаждения не требуется, что позволяет реализовать компактный и надежный датчик СН₄.

В работе [9] описаны реализация, калибровка и испытания на открытом воздухе 19-дюймового детектора QEPAS, предназначенного для мониторинга угарного газа в окружающем воздухе в режиме реального времени. Поскольку СО действует как релаксатор медленной энергии при возбуждении в средней ИК-области, на его сигнал QEPAS влияет присутствие промоторов релаксации, таких как водяной пар, или гасителей, таких как молекулярный кислород. Проанализированы процессы релаксации СО с типичными партнерами по столкновению в матрице окружающего воздуха, информация использована для оценки эффектов, связанных с кислородом и влажностью, и получена реальная концентрация СО. Датчик протестирован на открытом воздухе в оживленном городском районе в течение нескольких часов, что дало результаты, сравнимые со средними дневными значениями, о которых сообщило местное агентство по инспекции воздуха, при этом всплески концентрации СО коррелировали с проездом большегрузных транспортных средств.

В [10] сообщается о детектировании смесей N₂O и СН₄ в сухом азоте с использованием датчика QEPAS, использующего массив из 32 ККЛ с распределенной обратной связью в диапазоне 1190—1340 см⁻¹ в качестве источника возбуждения. Обнаружение метана — до минимального предела обнаружения 200 ppb при времени интегрирования блокировки 10 с. Сенсор продемонстрировал линейный отклик в диапазоне 200—1000 ppm. Проанализированы три смеси N₂O и СН₄ в азоте

при атмосферном давлении. Показана способность разработанного датчика QEPAS селективно определять концентрации N_2O и CH_4 , несмотря на значительное перекрытие соответствующих спектров поглощения в исследуемом спектральном диапазоне.

В работе [11] исследована чувствительная ОА-сенсорная система для обнаружения диоксида серы (SO_2) на уровне миллиардных долей на основе непрерывного мощного ККЛ при комнатной температуре с геометрией резонатора с внешней дифракционной решеткой. Для наибольшей интенсивности линии поглощения SO_2 установлена длина волны возбуждения ККЛ 7.41 мкм. Изготовленная на заказ дифференциальная ОА-ячейка с двумя идентичными резонаторами разработана для обеспечения расхода газа до 1200 см³/мин. Качественная теоретическая модель использована для понимания процессов динамической адсорбции и десорбции SO_2 в стенках ячейки. Предел обнаружения $1\sigma = 2.45$ ppb. В [12] представлены экспериментальные спектры поглощения более 20 различных веществ и исследованы возможности лазерного газоанализатора, в котором в качестве источника излучения использован ККЛ.

В настоящей работе рассмотрены рабочие режимы генерации ККЛ моделей QD7500CM1 и QD10500CM1 для ОА-сенсоров метана и аммиака, приведены перестроечные и выходные характеристики данных лазеров в зависимости от тока и температуры. Показаны результаты экспериментов по концентрационной чувствительности разработанных на основе этих лазеров приборов. Пороговая чувствительность ОА-газоанализатора сенсора составила $1\sigma \sim 49$ ppb CH_4 .

Эксперимент. Экспериментальный спектр поглощения метана в диапазоне 2.5—4.5 мкм зарегистрирован с помощью ОА-газоанализатора на основе комбинированного ПГС (рис. 1, б) [8, 10]. Использована газовая смесь $\text{N}_2 + 1000$ ppm CH_4 . Спектральное разрешение ОА-газоанализатора ~ 5 см⁻¹. Как видно, форма экспериментального спектра поглощения метана в полосе с центром ~ 3.3 мкм в целом совпадает с формой спектра поглощения CH_4 из базы данных NIST [13] (рис. 1, а). В диапазоне 2.7—2.8 мкм (рис. 1, б) наблюдается спектр поглощения паров воды, которые в небольшом количестве присутствуют в составе газовой смеси с примесью метана. При детектировании фоновой концентрации CH_4 в воздухе поглощение паров воды в открытой атмосфере может быть одним из мешающих факторов.

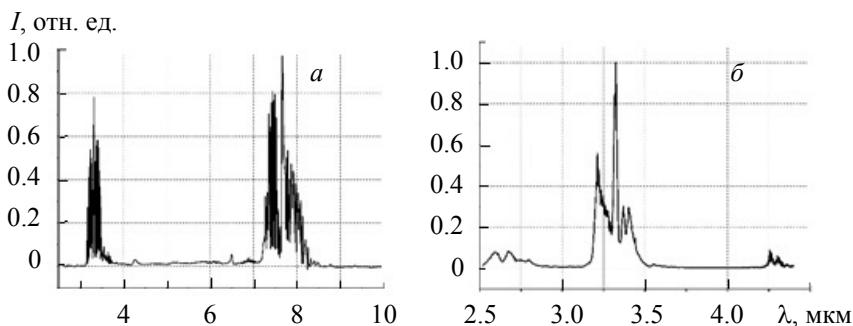


Рис. 1. Спектр поглощения метана в диапазоне 2.5—10 мкм из спектральной базы данных NIST [13] (а) и экспериментальный спектр поглощения метана (газовая смесь $\text{N}_2 + 1000$ ppm CH_4) в диапазоне 2.5—4.5 мкм, записанный с помощью ОА-газоанализатора [12] на основе комбинированного ПГС с диапазоном плавной перестройки длины волны 2.5—10.8 мкм (б)

Квантово-каскадный лазер QD7500CM1 (Thorlabs, Inc.) представляет собой компактный дискретный полупроводниковый лазер среднего ИК-диапазона (7.5—7.7 мкм) и является DFB-лазером — лазером с распределенной обратной связью, который обеспечивает одномодовый режим генерации. ККЛ QD7500CM1 установлен в разработанном в Новосибирском государственном университете (НГУ) держателе со стабилизацией температуры. Управление током и температурой лазера проводится с помощью контроллера, разработанного в НГУ. Для измерения параметров излучения ККЛ использованы измеритель мощности ИМО-2Н, измеритель длины волны (λ -метр) Angstrom IR-III, камера Pyrocam IV. Длина волны излучения ККЛ зависит от температуры и тока. Средняя мощность генерации данного лазера в непрерывном режиме ($T = 25$ °С, ток 200 мА) ~ 40 мВт, диапазон перестройки ~ 1.5 см⁻¹, ширина спектра излучения — несколько десятков МГц. Распределение интенсивности излучения в поперечном сечении пучка близко к одномодовому, поляризация излучения линейная. Как и в большинстве работ по ОА-спектроскопии [1—5], для модуляции излучения нами ис-

пользован метод обтюрации излучения лазера. Реализован режим следующим способом: ток лазера сканировался в некотором заданном интервале, причем нижняя точка интервала всегда лежала ниже порога генерации лазера, а верхняя определялась как величина, соответствующая 80 % рабочего тока. При этом среднее значение тока (при заданной температуре) соответствует выбранной ранее рабочей точке, когда линия генерации лазера совпадает с максимумом поглощения регистрируемого газа. Частота сканирования лазера равна половине резонансной частоты ОАД. Положение токового интервала контролировалось по максимуму мощности сигнала ОАД.

В импульсно-периодическом режиме (1800 Гц, меандр, ток 180/60 мА) длина волны излучения исследуемого образца QD7500CM1 при увеличении температуры излучателя плавно возрастает (рис. 2, а), средняя мощность излучения (~20—27 мВт) падает (рис. 2, б). Пороговый ток ККЛ ~70 мА. При этом по сравнению с непрерывным режимом работы наблюдается заметное увеличение нестабильности длины волны излучения ККЛ, связанное с изменением тока лазера в течение импульсов. Так, вблизи рабочей точки ($T = 28^\circ\text{C}$, $\lambda \sim 7652$ нм) средняя мощность излучения ККЛ в импульсно-периодическом режиме 23—24 мВт, интегральная ширина спектра излучения в импульсе не более $\sim 0.2\text{—}0.3\text{ см}^{-1}$. Интегральная ширина спектра излучения в импульсе оценивалась по стандартной функции λ -метра Angstrom WS6-III. Уширение спектра излучения ККЛ очевидно связано с так называемым “chirp”-эффектом при изменении тока во время импульсов. Оптическая схема газоанализатора на основе ККЛ идентична схеме [14, 15], однако вместо ПГС использован ККЛ и разработанный в НГУ контроллер тока и температуры.

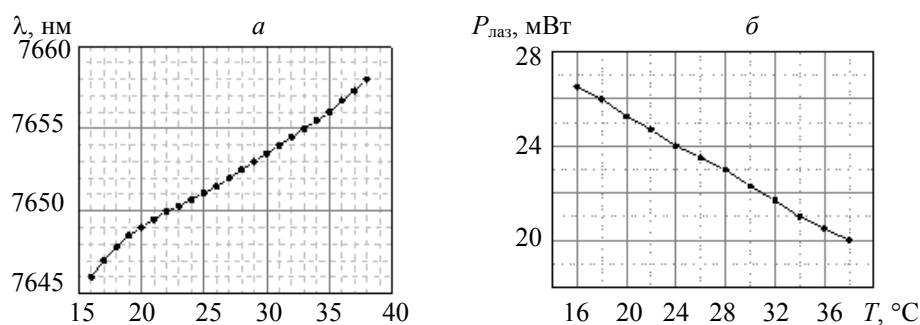


Рис. 2. Зависимости длины волны (а) и средней мощности (б) излучения ККЛ от рабочей температуры лазера в импульсно-периодическом режиме работы (1800 Гц, меандр, ток 180/60 мА)

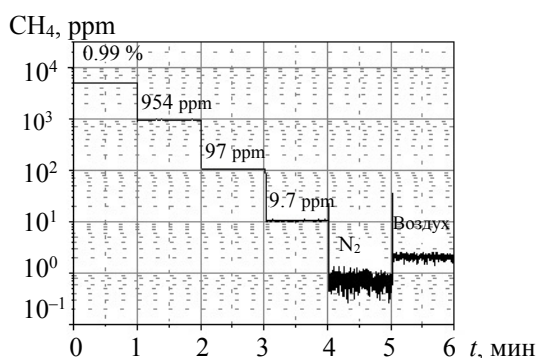


Рис. 3. Экспериментальные записи нормированных откликов резонансного дифференциального ОАД ($PAD/Pyro$) при заполнении его тестовой газовой смесью $N_2+0.99\%$ CH_4 , N_2+954 ppm CH_4 , N_2+954 ppm CH_4 , N_2+97 ppm CH_4 , азотом и воздухом при атмосферном давлении и комнатной температуре

На рис. 3 представлены экспериментальные записи откликов резонансного дифференциального ОАД ($PAD/Pyro$) при заполнении его тестовой газовой смесью $N_2+0.99\%$ CH_4 , N_2+954 ppm CH_4 , N_2+954 ppm CH_4 , N_2+97 ppm CH_4 , азотом и воздухом при атмосферном давлении и комнатной температуре. Линейный динамический диапазон измерения концентрации метана с помощью исследуемого ОА-газоанализатора составил примерно четыре декады: от ~ 0.3 до $\sim 2000\text{—}3000$ ppm CH_4 . Рабочая температура ККЛ $T_0 = 23.3^\circ\text{C}$.

Квантово-каскадный лазер QD10500CM1 для детектора аммиака. На рис. 4, а представлены экспериментальные спектры поглощения паров воды (5.5—7.6 мкм) и аммиака (8—10.7 мкм), зарегистрированный с помощью ОА-газоанализатора на основе комбинированного ПГС [14]. Использована газовая смесь $N_2 + 1000 \text{ ppm } NH_3$. Спектральное разрешение ОА-газоанализатора $\sim 5 \text{ см}^{-1}$. В диапазоне 5.5—7.6 мкм наблюдается спектр поглощения паров воды, которые в небольшом количестве присутствовали в составе использованной газовой смеси с примесью аммиака. При детектировании концентрации аммиака в воздухе поглощение паров воды в открытой атмосфере не является мешающим фактором.

На рис. 4, б представлена зависимость длины волны лазера QD10500CM1 от рабочего тока и температуры. В импульсно-периодическом режиме (1800 Гц, меандр, ток 370/230 мА) длина волны излучения при увеличении температуры излучателя плавно возрастает, а средняя мощность излучения (~ 13 —10 мВт) падает. Пороговый ток ККЛ $\sim 240 \text{ мА}$. Вблизи рабочей точки ($T = 39.8^\circ\text{C}$, $\lambda \sim 10341 \text{ нм}$) средняя мощность излучения ККЛ в импульсно-периодическом режиме 10—11 мВт, интегральная ширина спектра излучения в импульсе ≤ 0.1 — 0.3 см^{-1} оценивалась на основе стандартной опции λ -метра Angstrom WS6-III.

На рис. 5 представлен профиль пучка лазера QD10500CM1 с установленной асферической линзой модели C028TME-F, с фокусным расстоянием 5.95 мм, на расстоянии 75 мм от источника при силе тока 350 мА и температуре 25°C .

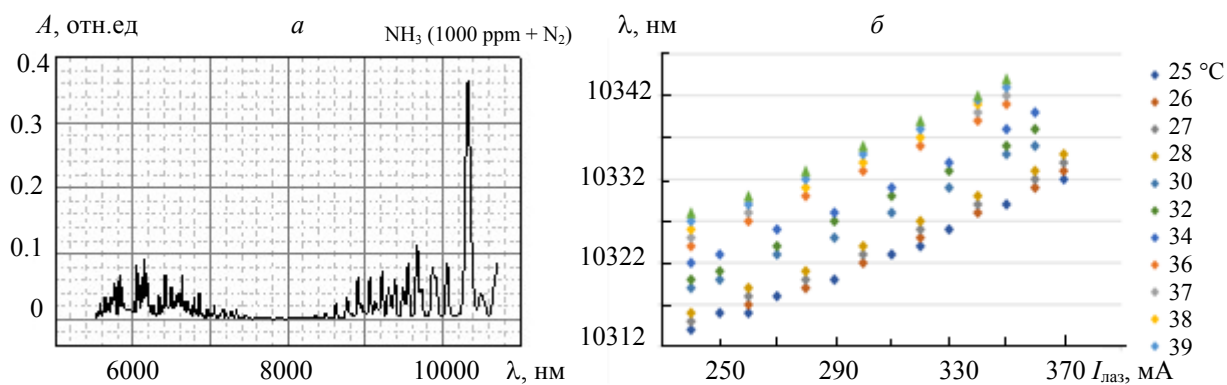


Рис. 4. Экспериментальные спектры поглощения паров воды (5.5—7.6 мкм) и аммиака (8.2—10.7 мкм) (а) и зависимость длины волны лазера QD10500CM1 от рабочего тока и температуры (б)

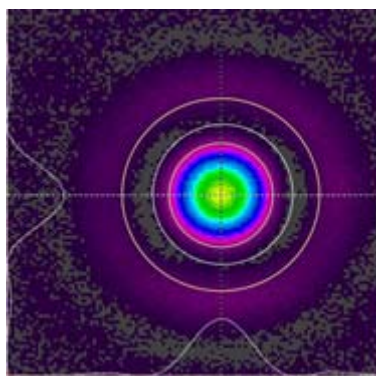


Рис. 5. Профиль пучка выходного излучения при температуре 25°C и силе тока 350 мА

Оптическая схема газоанализатора на основе ККЛ идентична схеме, представленной в [14—16], но вместо ПГС использован ККЛ. Управление током и температурой ККЛ осуществлялось с помощью серийного контроллера (Laser Diode/Temperature Controller; ITC4002QCL model, Thorlabs). На рис. 6 представлены экспериментальные записи (по 15 с каждой) нормированных откликов резонансного дифференциального ОАД (PAD/Pyro) при заполнении его азотом или тестовой газовой

смесью $N_2 + 97$ ppm NH_3 при атмосферном давлении и комнатной температуре. Рабочая температура ККЛ $T_0 = 33.5$ °С. Оба фрагмента записи калиброваны по известной концентрации аммиака в составе тестовой газовой смеси (97 ppm).

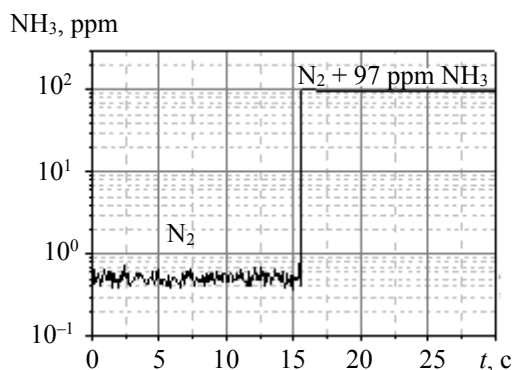


Рис. 6. Экспериментальные записи (по 15 с каждой) нормированных откликов резонансного дифференциального ОАД при заполнении его азотом или тестовой газовой смесью $N_2 + 97$ ppm NH_3 ;

$$T_{QCL} = 33.5 \text{ °C}, f = 1780 \text{ Гц}, P_{QCL} = 9.15 \text{ мВт}$$

Закключение. Исследованы образцы оптико-акустического газоанализатора на основе квантово-каскадного лазера (7.65 мкм) при средней мощности в импульсно-периодическом режиме ~ 27 —30 мВт. Показана возможность измерения фоновой концентрации метана в воздухе (~ 2 —3 ppm CH_4) с помощью лазерного оптико-акустического газоанализатора при использовании квантово-каскадного лазера в области 7.65 мкм. Пороговая чувствительность данного оптико-акустического газоанализатора $1\sigma \sim 49$ ppb CH_4 . При использовании квантово-каскадного лазера QD7500CM1 в качестве источника лазерного излучения для оптико-акустического сенсора метана линейный динамический диапазон измерения концентрации метана с помощью исследуемого оптико-акустического газоанализатора составил примерно четыре декады: от ~ 0.3 до ~ 2000 —3000 ppm CH_4 .

Проведены исследования оптико-акустического газоанализатора аммиака на основе квантово-каскадного лазера QD10500CM1. Пороговая чувствительность данного оптико-акустического газоанализатора $1\sigma \sim 74$ ppb NH_3 при использовании QD10500CM1 в области 10.341 мкм. В настоящее время ведутся работы по уменьшению уровня шумов микрофонов (оптимизация микрофонов и выбор наиболее малозумных образцов, что должно привести к значительному увеличению концентрационной чувствительности оптико-акустических систем.

Работы по конструированию, изготовлению и тестированию экспериментальных образцов сенсоров метана и аммиака выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-72-30006-П). Регистрация спектров метана с помощью комбинированного параметрического генератора света выполнена по госзаданию FSUS-2020-0036. Экспериментальные данные для поглощения паров аммиака в широком спектральном диапазоне длин волн получены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-32-60055).

- [1] P. L. Meyer, M. W. Sigrist. Rev. Sci. Instrum., **61** (1990) 1779, <https://doi.org/10.1063/1.1141097>
- [2] E. Zanzottera. Critical Rev. Anal. Chem., **21**, N 4 (1990) 279—319, <https://doi.org/10.1080/10408349008051632>
- [3] В. П. Жаров, В. С. Летохов. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия, Москва, Наука (1984)
- [4] Ю. Н. Пономарев, Б. Г. Агеев, М. В. Зигрист, В. А. Капитанов, Д. Куртуа, О. Ю. Никифорова. В сб. “Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах”, под ред. Л. Н. Синицы, Томск, РАСКО (2000)
- [5] F. J. M. Harren, S. M. Cristescu. Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd. (2019), <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0718.pub3>
- [6] A. Sampao, P. Patimisco, M. Giglio. Opt. Express, **24**, N 14 (2016) 15872, <https://www.researchgate.net/publication/304894937>

-
- [7] **H. Zheng, M. Lou, L. Dong.** Opt. Express, **25**, N 14 (2017) 16761, <https://doi.org/10.1364/OE.25.016761>
- [8] **H. Zheng, Y. Liu, H. Lin.** Opt. Express, **28**, N 13 (2020) 19446, <https://doi.org/10.1364/OE.391322>
- [9] **F. Sgobba, A. Sampaolo, P. Patimisco.** Photoacoustics, **25** (2022) 100318, <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2021.100318>
- [10] **M. Giglio, A. Zifarelli, A. Sampaolo.** Photoacoustics, **17** (2020) 100159, <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2019.100159>
- [11] **X. Yin, H. Wu, L. Dong.** ACS Sens., **5**, N 2 (2020) 549—556, <https://dx.doi.org/10.1021/acssensors.9b02448?ref=pdf>
- [12] **A. A. Karapuzikov, I. V. Sherstov, D. B. Kolker.** Phys. Wave Phenom., **22**, N 3 (2014) 189, <https://doi.org/10.3103/S1541308X14030054>
- [13] NIST Standard Reference Database: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [14] **Д. Б. Колкер, И. В. Шерстов, Н. Ю. Костюкова, А. А. Бойко, К. Г. Зенов, Р. В. Пустовалова.** Квант. электрон., **47**, № 1 (2017) 14—19 [**D. B. Kolker, I. V. Sherstov, N. Yu. Kostyukova, A. A. Boyko, K. G. Zenov, R. V. Pustovalova.** Quantum Electron., **47**, N 1 (2017) 14—19], <https://doi.org/10.1070/QEL16238>
- [15] **I. V. Sherstov, D. B. Kolker, A. A. Boyko, V. A. Vasiliev, R. V. Pustovalova.** Infrared Phys. Tech., **117** (2021) 103858
- [16] **I. V. Sherstov, D. B. Kolker.** Quantum Electron., **50**, N 11 (2020) 1063