

# 青色外部共振器型半導体レーザを用いた小型ラマンガスセンサの開発

市川 祐嗣<sup>1</sup>, 朝日 一平<sup>1</sup>, 山口 滋<sup>2</sup>

<sup>1</sup>株式会社四国総合研究所 (〒761-0113 香川県高松市屋島西町 2109-8)

<sup>2</sup>東海大学理学部物理学科 (〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1)

## Development of a Compact Raman Gas Sensor using a Blue External Cavity Diode Laser

Yuji ICHIKAWA<sup>1</sup>, Ippei ASAH<sup>1</sup>, Shigeru YAMAGUCHI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shikoku Research Institute, 2109-8 Yashima Nishi Machi, Takamatsu, Kagawa 761-0192

<sup>2</sup>Department of Physics, School of Science Tokai University., 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-1292

**Abstract:** A novel Raman-based gas sensing technique using a PBC (Power Build-up Cavity) with a blue diode laser was developed. The wavelength of the source LD is centered at 416 nm in the visible spectrum between the blue and violet region. A Fabry-Perot external resonator composed of two high reflectance mirrors was used as a PBC. The intra-cavity beam of the PBC was feedbacked to the AR coated facet of the LD. Transverse spatial resonator modes of TEM<sub>00</sub>~TEM<sub>06</sub> were observed and the intra-cavity power as high as 22 W was achieved resulting in 600 time-build-up of the source LD power. Raman spectra of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gas in the atmosphere were measured using the intra-cavity beam of the PBC by a spectrometer with an ICCD camera in an integration time of as short as 10 ms. This is a promising technique that can detect multi-gas species in real time.

**Key Words:** LD, Blue, Raman, PBC, Gas Sensor

### 1. はじめに

分子振動に基づくラマン分光法は、散乱光の波長シフトやピーク強度から物質を分析する有力な手法であり、固体、液体、気体を問わず適用できることや、混在する複数の物質を一波長の光源により非破壊で同時に分析できることなどから、幅広い応用が考えられる。

発表者らは、特にガスを対象とするラマン分光計測技術の開発に取り組んできたが、分子密度の低いガスから発生するラマン散乱光は極めて弱く、実用に耐える検出感度を確保するためには、比較的高強度のレーザを励起光源として使用する必要がある、このことが計測装置全体としてのコストを押し上げるとともに装置小型化にあたっての障壁となっていた。

本研究では、極めて小型かつ比較的安価なレーザである半導体レーザ (Laser Diode: LD) を光源とし、各種ガスのラマン分光計測を可能とする新たなセンシング技術の開発を目指す。具体的には、LD から出射したビームを2枚の正対する凹面高反射ミラーからなる外部共振器 (Power Build-up Cavity: PBC) 内部で増幅し、発生するラマン散乱光の強度を高めることにより、LD単体を光源として使用する場合に比べて飛躍的な検出感度の向上を実現する。同様の手法は、CERS (Cavity Enhanced Raman Spectroscopy) と呼ばれ、近年研究が蓄積されてきているが、その多くは光学素子の制約等から赤外あるいは可視域でも比較的長波長領域での実施例<sup>1)</sup>である。しかしラマン散乱光の強度は波長の4乗に逆比例するため、励起光源の波長は短いほど高感度化に有利である。近年の光学素子製

作技術の向上により、従来よりも短波長領域での共振器内ラマン分光計測の実現可能性が高まってきている。

本稿では、紫～青色に当たる波長416 nm を中心波長とするARコート付LDをシード光として外部共振器型半導体レーザを構築し、TEM<sub>00</sub>~06モードでのレーザ発振を確認するとともに、バンドパスフィルタの挿入により発振波長の制御が可能であることを確認したことを報告する。また、PBC内部で増幅されたビーム強度を利用して大気成分の計測を行い、小型かつ高感度のラマン分光方式ガスセンサの実現可能性について検討した。

### 2. 光学配置

Fig.1に構築した外部共振器型半導体レーザの光学配置を示す。

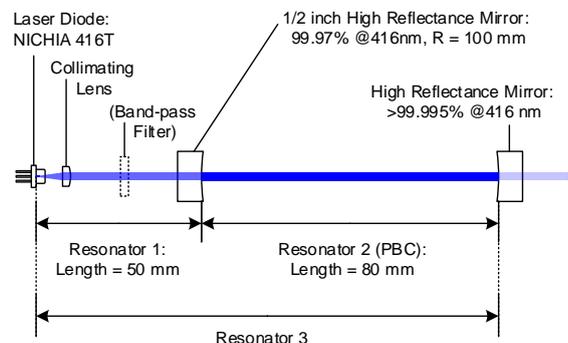


Fig.1. Optical configuration of the PBC.

ARコート付LDから出射した光は非球面レンズによるモードマッチングを経て若干反射率を落とした(99.97%)入射ミラーからPBC内部に入射し、より反射率の高い(>99.995%)出射ミラーとの間を往復し定在波を形成する。入射ミラーを透過して漏れ出したPBC内部の光がLD内部のレーザ媒質に帰還し光フィードバックとして作用することで、全体として外部共振器型半導体レーザとして動作する。レーザ発振時には、LD発光素子の裏側端面及びミラーの2つの高反射コーティング面、合計3つの反射面からなる複合共振器として動作すると考えられる。

### 3. レーザ発振と PBC 内部でのビルドアップ

PBCから出射するビームのプロファイルをモニタリングしながらアライメントを調整することで、TEM<sub>00</sub>からTEM<sub>06</sub>までの各横モードで発振することを確認した。

出射ミラーを透過したビームのパワーは最大で0.16 mWであったので、ミラーの透過率0.00071%から試算すると、PBC内部での最大ビーム強度は22 Wとなる。LD単体での出力は35 mWであったので、PBCによって600倍以上のビルドアップ(増強)が達成されていると考えられる。

次に、PBC内部のビームを分光計測した結果をFig.3に示す。

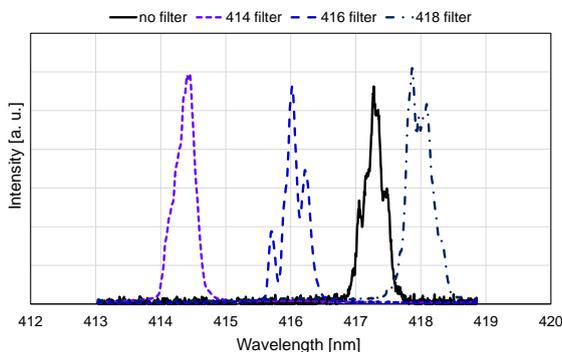


Fig.3. Spectra of the beam inside the PBC.

Fig.3には、非球面レンズと入射ミラーの間に半値全幅1 nm、透過中心波長がそれぞれ414, 416, 418 nmのバンドパスフィルタ3種を挿入した場合のスペクトルも併せて示した。

LD単体でのスペクトル中心波長は416 nm付近であるが、PBCからの光フィードバックによって発振波長が1 nm以上長波長側にシフトしていた。バンドパスフィルタを挿入した場合には、概ね各フィルタの透過中心波長を中心として発振することを確認した。LD素子の利得帯域内であれば、同様の手法で発振波長を制御できるものと考えられる。発振スペクトルはいずれも半値全幅で0.5 nm (850 GHz)程度であり、吸収分光法では用途が限られるが、気体のラマン分光用としては、多くのアプリケーションに利用できると思われる。

### 4. ガス計測機能検証試験

分光器とICCDカメラを使ってPBC内部から発生する大気成分のラマンスペクトルを分光計測した。計測時の光学配置をFig.4に、計測したスペクトルをFig.5にそれぞれ示す。積算時間は10 ms、ICCDカメラのゲインは1(最小)である。短時間の積算でも窒素と酸素の明瞭なラマンスペクトルを同時に計測できることを確認した。よって%オーダのガスであれば、ほぼリアルタイムで複数成分の同時計測が可能であると考えられる。

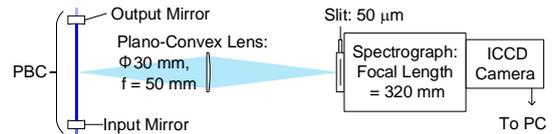


Fig.4. Optical configuration of the test experiment.

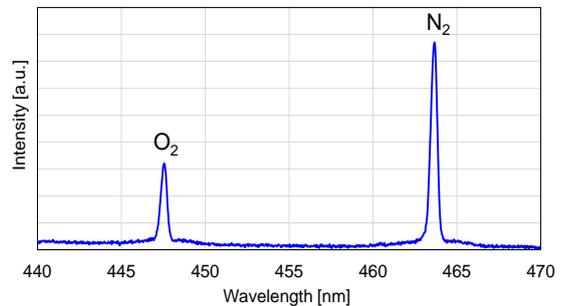


Fig.5. Raman spectra of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in the atmosphere.

### 5. 装置化に向けた展望と今後の予定

本技術は極めてシンプルな構成ながら低出力(10 mWクラス)の半導体レーザ光源を数10 Wクラスの光強度に増大できるため、ラマン分光を利用した高感度でのガス計測が可能であり、小型軽量のガスセンサとして実用化できれば、医療分野での活用やドローンへの搭載等、幅広い応用が考えられる。PBC内部では比較的広範囲でラマン散乱が生じるため、90°方向から観測すれば、複数の光学フィルタと光電子増倍管等を組み合わせたマルチガスセンサが容易に構築できる。また、PBCから出射する前方散乱を観測した先行研究<sup>2)</sup>もあり、装置の小型化の観点からは、こちらの構成が有利かもしれない。

今後は、機能検証試験を継続するとともに、条件の最適化によるPBC内部のビルドアップ率の向上や、ARコートの無い一般的なLDのシード光源としての適用可能性の評価を行うなど、新たなガスセンシング技術としての実用化を目指して研究を進めていく予定である。

### 参考文献

- 1) J. Sato, K. Nemoto, S. Yamaguchi, M. Endo, K. Nanri, K. Tei, and T. Fujioka: Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 6478.
- 2) R. Salter, J. Chu, and M. Hippler: Analyst **137** (2012) 4669.