

富山高等専門学校 専攻科
平成 27 年度

特別研究報告



研究題目 半導体レーザーの第二高調波光による波長変調
分光測定における残余強度変調に関する研究

指導教員 由井 四海

提出者 制御情報システム工学専攻
谷川 千絵

平成 28 年 1 月 29 日 提出

目次

第1章 序論.....	1
1. はじめに.....	1
2. 光と物質.....	2
2.1. 光とは.....	2
2.2. スペクトル.....	3
2.3. 分光法、分光学.....	3
3. 従来の酸素濃度測定.....	4
3.1. ジルコニア式酸素濃度計.....	4
3.2. 磁気式酸素濃度計.....	5
3.3. 電極式酸素濃度計.....	5
3.4. 蛍光式酸素濃度計.....	5
第2章 レーザー.....	6
1. 概要.....	6
2. 原理.....	6
3. レーザー光の性質.....	7
4. 半導体レーザーの発光方法.....	7
5. 半導体レーザーの種類.....	8
5.1. ファブリ・ペローダイオードレーザー (FP-LD : Fabry Perot Laser Diode)	8
5.2. 分布帰還型レーザー (DFB-LD : Distributed Feedback Laser Diode)	9
5.3. 外部共振器型ダイオードレーザー (EC-LD : External Cavity Laser Diode)	9
第3章 理論.....	11
1. 波長変調分光法.....	11
1.1. 概要.....	11
1.2. WMS の原理.....	12
2. 第二高調波光.....	13
2.1. 概要.....	13
2.2. 原理.....	13
2.3. 位相整合.....	14
2.4. 擬似位相整合.....	15
2.5. 周期的分極反転ニオブ酸リチウム (PPLN : Periodically Poled Lithium Niobate) ...	15
3. 波長変調法における強度変調の影響.....	16
4. 残余強度変調.....	18
5. 変調指数.....	18
6. レーザー吸収分光法.....	19

7. 酸素ガス	19
8. ランバート・ビアの法則.....	20
9. 光学的厚さの計算方法.....	21
第4章 実験.....	22
1. 微量の定義.....	22
2. 手法・手段.....	22
2.1. 数値シミュレーション	22
2.2. 使用機器.....	23
2.3. 実験	23
3. 実験内容	24
3.1. 数値シミュレーションと実験	24
3.2. RAM の定量化方法.....	25
4. 実験結果	25
4.1. 変調指数による 2f 波形の変化.....	26
4.2. PPLN 温度による 2f 波形の変化	27
第5章 まとめ.....	30
1. まとめ及び考察.....	30
謝辞.....	31
参考文献.....	31

第1章 序論

1. はじめに

微量ガスを測定する方法のひとつにレーザーを使った波長変調分光法 (WMS : Wavelength Modulation Spectroscopy) がある。この方法には、従来の半導体式などの測定と比べて反応が速く、他のガスの干渉を受けにくいなどの特長がある。しかし、光源として半導体レーザーを利用する場合、発振波長が単一であるために測定できるガス種が限定されてしまう欠点があった。そこで、多くのガス種に対応できるように半導体レーザーの波長を非線形光学素子で変換し、その変換光である第二高調波光 (SHG 光) で吸収測定を行うことを考えた。その中でここでは測定の検出限界に関する残余強度変調 (RAM : Residual Amplitude Modulation) について考える。

SHG 光による WMS における RAM について調べる。WMS の検出限界を決める要因はさまざまであるが、その中で特に大きいものとして光学素子に起因するフリンジノイズ (干渉ノイズ) や光源の波長-強度特性による RAM が挙げられる。光源に半導体レーザーを用いる場合、波長-強度特性が線形に近く、RAM の影響は小さい。しかし、光源に半導体レーザーの SHG 光を用いる場合、波長-強度特性に非線形性が生じるため RAM が大きく変化することが予想される。そこで、非線形光学素子の結晶温度や波長変調吸収測定のパラメータ (変調周波数や変調指数など) が RAM と測定信号にどのように影響するか調べ、RAM が小さくなるような条件を求めることを目的とする。

2. 光と物質

2.1. 光とは

光はとても身近なものである。17世紀には、光は微小な粒子の流れであるとするニュートンの粒子説と、光は真空中を伝わる波であるとするホイヘンスの波動説との間で大論争があった。しかし、19世紀になるとヤングやフレネルの実験によって、光の回折や干渉の現象が発見され、光も波の一種であることがほぼ確立された。

さらに19世紀中ごろにはマクスウェルによって、光は横波である電磁波の一種であることも明らかになった。電磁波を波長ないしは周波数で区分したものを図1に示す。特に目に見える電磁波を可視光という。単に光というときは可視光を意味する。可視光の中で最も波長が長い赤色の光の波長は770nm程度で、赤、橙、黄、緑、青、紫と波長が短くなり、最も波長の短い紫色の光が380nm程度である。太陽光のように全ての可視光を含む光を白色光といい、一つの波長を持つ光を単色光という。光は、水面を伝わる波や音波などと異なり、真空中でも伝わる。なお、光の波長の国際単位 (SI) は、 10^{-9}m を表す nm (ナノメートル) である。

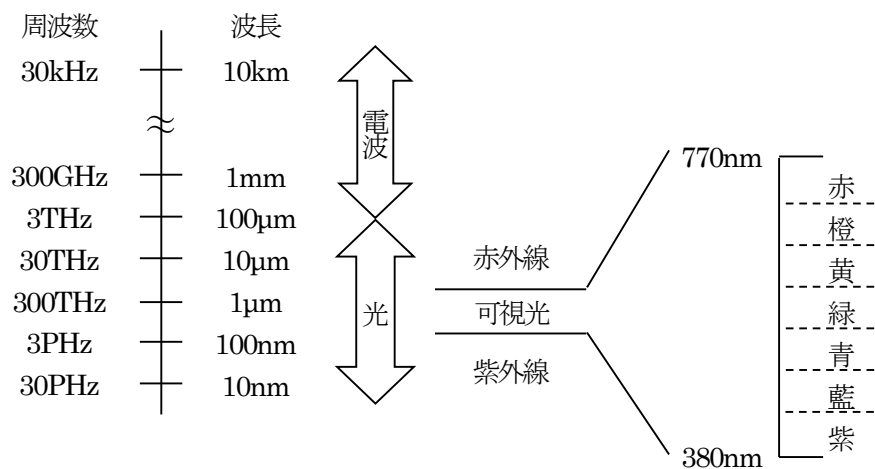


図1 光の波長と周波数 [1]

2.2. スペクトル

図1のように赤、橙、黄、緑、青、藍、紫と波長の順に並んだ色の帯をスペクトルという。白熱電灯の光は高温のタングステンから出る光であり、このスペクトルは赤から紫までの光が連続的に分布している。このようなスペクトルを連続スペクトルという。一般に、高温の物体から出る光のスペクトルは連続スペクトルになる。また、水銀やナトリウムから出る光のスペクトルは細い形状のものがとびとびに分布している。このようなスペクトルを線スペクトルという。線スペクトルは、気体のそれぞれの原子や分子に特有である。太陽光のスペクトルは、連続スペクトルであるが、その中に多数の暗線が混じっている。この暗線を Fraunhofer 線という。これは太陽の表面から出た連続スペクトルをもつ光の中で特定の波長の光が、太陽の周りの原子や地球の周りの大気中の分子によって吸収されたことを示す。このような暗線を含むスペクトルを吸収スペクトルという。

2.3. 分光法、分光学

分光法とは、物質の（反射、散乱、吸収、透過、蛍光）スペクトルを得て、その物質の特性（構造、濃度、組成など）を知る方法のことである。また、その学問のことを分光学という。

図2に光と物質の関係を示す。光を物質に当てると、反射、散乱、吸収、透過が起こる。反射とは、光が物質との境界面で跳ね返ることをいう。散乱とは、光が物質に当たり元の方向から反れることをいう。吸収とは、光が物質を通過するときにエネルギーが物質にとらえられる現象のことをいう。透過とは、光が物質の内部を通り抜けることをいう。

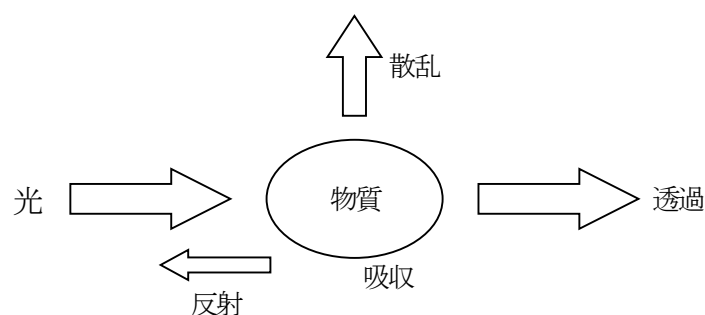


図 2 光と物質の関係

3. 従来の酸素濃度測定

酸素は 760nm 付近の近赤外領域に吸収があり、この波長域を利用することにより酸素濃度の測定が可能となる。酸素濃度を測定するためには様々な手法が存在する。ここでは市販されている主な酸素濃度計のしくみと、特徴について述べる。

3.1. ジルコニア式酸素濃度計

固体電解質であるジルコニアは、高温状態になると酸素イオンに対して誘電性を示す。ジルコニア素子の両面に多孔質の白金電極を貼り付けて加熱し、それぞれの面に酸素分圧の異なるガスを接触させると、酸素濃淡電池の作用を起こす。この反応によって両電極間に起電力が発生し、その大きさを測定することにより酸素濃度を測定する。ジルコニア式酸素濃度計はボイラの煙道など、燃焼プロセス内に直接取り付けことができ、サンプリング装置が不要である。また、応答速度が速く比較的長寿命である。

しかし、測定ガス中に可燃性ガスが含まれていると測定誤差になる。また、酸素との比較ガスが必要である。

3.2. 磁気式酸素濃度計

酸素は他の気体と異なり大きな磁化率を持つ。そのため、測定ガスに空気中の酸素を利用する場合、酸素は磁界に引き付けられる。補助ガスとの流量比の差をサーミスタで検出することにより酸素濃度を測定する。サーミスタは熱を奪われることで抵抗値が上昇する。この抵抗値を測定することによって流速を検出できる。磁気式酸素濃度計はジルコニア式では測定できない可燃性ガスを含む混合ガスの測定ができる。また、検出部のセンサ部分は測定ガスに接しないため、腐食性ガスも測定できる。

3.3. 電極式酸素濃度計

陽極（卑金属）と陰極（貴金属）が接している電解液に隔膜を介して酸素を溶解させると、溶解した酸素量に比例した電流が発生する。隔膜を通過する酸素量は、測定ガスの酸素分圧に比例し、電流を測定することで酸素濃度測定を行う。電極式酸素濃度計は検出部の小型化が可能のため、携帯性に優れているが、低寿命である。

3.4. 蛍光式酸素濃度計

センサ内側の蛍光樹脂に青色 LED が照射されると蛍光樹脂が活性化し、元の状態（基底状態）に戻りながら赤色の光を発光する。酸素が存在すると赤色発光が酸素に阻害されてしまい弱くなるため、酸素が多いほど赤色発光時間は短くなる。その性質を利用して、プローブ内の受光部で赤色発光している時間により酸素濃度を測定する。蛍光式酸素濃度計は気体、液体を問わず連続して測定が可能である。また、光を用いるため非接触で測定することが可能である。また、部品の寿命が長く、校正やメンテナンスの手間がかからない。

第2章 レーザー

ここでは本研究で使用したレーザーの原理および種類について説明する。本研究では入手が容易な $1.5\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザーを用いた。

1. 概要

レーザーは、原子などの放射の誘導放出により放出する光を増幅させる装置である。1960年にアメリカのメイマンはルビーを使って 694.3nm の光の発振に初めて成功した。現在では非常に多くの物質でレーザー発振が実現されており、その発振波長も 100nm 付近から数 mm までの広い範囲に及んでいる。レーザーは物質の状態によって気体レーザー、固体レーザー、液体レーザー、および半導体レーザーなどに分類される。半導体レーザーの媒質は固体であるが、励起方法とエネルギー準位が他の固体レーザーと異なるため、固体レーザーと分けて考えられる。[2]

2. 原理

レーザー媒質中に安定状態（基底状態）で存在する原子が、光などの外部からのエネルギーを吸収すると電子がいったん外側の軌道に飛び（励起状態）、一定時間後に光を放出して再び基底状態に戻る。放出される光の波長はレーザー媒質に含まれる原子の種類により異なる。

レーザー媒質に対する強力なエネルギー供給で励起状態の原子数が増え、基底状態の原子数を上回った状態を“反転分布状態”という。この状態で外から同じ周波数の光を送ると、励起状態の原子から光が放出される。これが他の励起状態の原子へ連鎖反応を起こし、同一方向に向けて光を放出する。それによってより強い光が得られる。

632.8nm の赤色の光を発振する He-Ne レーザーでは、ヘリウムとネオンの低圧の混合気体から出た光は、2つの反射鏡の間で往復を繰り返すたびに増幅されて、レーザー発振が起こる。

3. レーザー光の性質

レーザーの特徴として、指向性、可干渉性、集光性、単色性、制御性がある。指向性とは、光がほとんど広がらずに真っ直ぐ進むことをいう。干渉性とは、光の位相がそろっているため狭いスリットを通すと、光の強弱の縞模様が鮮明に見えることをいう。集光性とは、光をレンズを用いて光を集中させる場合において1点に集中させやすいことをいう。単色性とは、レーザー光にいろいろな光が混じり合わずに純粋な一つの光（波長、周波数）の光であることをいう。制御性とは、外部から信号を加えることによってその振幅や位相を任意に変えることが可能であることをいう。

レーザーは原子の中の電子のエネルギー状態の変化を利用するので、発振できる光の波長（周波数）は利用する原子の種類によって決まる。レーザーとして利用できる原子の種類には限りがあるため、ある特定の波長のレーザー光を使いたくても、見あたらない場合が多い。レーザー光の性質である単色性は長所である一方で、レーザーの最大の欠点でもある。しかし、非線形光学効果を利用することで、レーザー光から波長の異なったレーザー光を作ることができるようになる。非線形光学効果については次章で詳説する。

4. 半導体レーザーの発光原理

近赤外域半導体レーザーは、主に CD や MD などの光記録媒体との情報の読み出し、書き込み用光源として市販されている。LD は p-n 接合ダイオードからできている半導体素子である。ダイオードに順

方向バイアスが印加されると、n 型領域からは電子、p 型領域からは正孔がそれぞれ活性領域に注入される。注入された電子と正孔が再結合して消滅する際に活性領域のバンドギャップエネルギーにはほぼ相当する波長の発光が起こる。市販の LD の活性材料には一般的に GaAlAs 結晶などの直接遷移型半導体を用いられる。光共振器には p-n 接合に垂直な 2 枚の反射鏡からなるファブリ・ペロー共振器で構成される。また、市販の LD では一般的にダブルヘテロ構造が用いられている。クラッド材料を活性材料より広いバンドギャップを持つ材料を選ぶことで、バンドギャップ差によって生じたエネルギー障壁のために電子・正孔は活性層内 ($\approx 0.1\mu\text{m}$) に閉じ込められる。また、活性・クラッド材料間の屈折差から、光は増幅作用のある活性領域に導波される。これらの理由より、低閾値・高効率の発振が可能となる。

5. 半導体レーザーの種類

5.1. ファブリ・ペローダイオードレーザー (FP-LD : Fabry Perot Laser Diode)

レーザー発振が最も簡単な共振器構造がファブリ・ペロー共振器である。高反射率の鏡を 2 枚対向させ、フィードバックをこれらの鏡で行わせてレーザー発振を起こす。しかし、この場合には共振モードとして多くの縦モードが存在することになり、モード間の競合や温度などによる屈折率の変化でモードの跳びが起こり、発振波長が不連続になってしまう。また、欠点として、高速パルスで直接変調すると発振縦モードが跳躍したりあるいはその数が増加したりして、光ファイバ伝送の質を低下させてしまうことがある。そのため、FP-LD を用いる場合は、モノクロメータやエタロンなどを用いて単一波長の選択を行うとともに、測定に必要な波長と半導体レーザーが発振可能な波長域とを一致させる必要がある。

5.2. 分布帰還型レーザー (DFB-LD : Distributed Feedback Laser Diode)

図3にDFB-LDの概念図を示す。DFB-LDは、単一発振波長を連続的に掃引可能な半導体レーザーである。レーザーダイオード素子の内部に微細な回折格子を設けることにより特定の波長の光のみを反射させることができ、単一発振モードの条件も揃いやすいため、分光法の応用に適している。また、吸収線幅と比べるとレーザー光のスペクトル幅(約10MHz)は約2~3桁狭く、吸収スペクトルを高分解能、高精度で測定できる。しかし、各波長で違う分布帰還型レーザーを必要とする。DFB-LDは、本研究で使用するレーザーである。

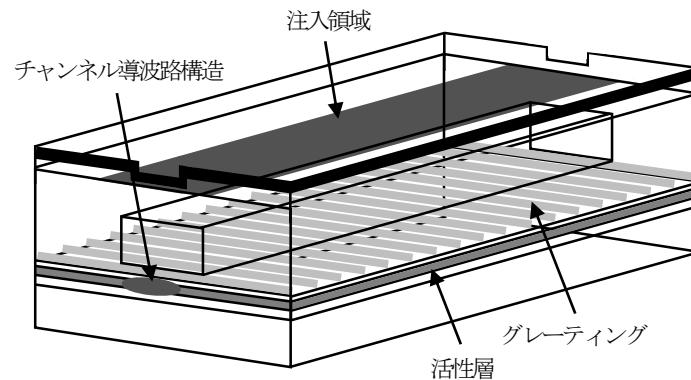


図3 DFB-LDの概念図[3]

5.3. 外部共振器型ダイオードレーザー (EC-LD : External Cavity Laser Diode)

EC-LDは、半導体レーザーと回折格子によって構成される小型の波長可変光源である。一般的なダイオードレーザーはマルチモードで発振しているが、複雑なレーザーシステムを用いることで単一モードにすることができる。実用的なレーザー分光法の応用のため、モードホップ無しでの単一モードの連続的な調整が必要となる。

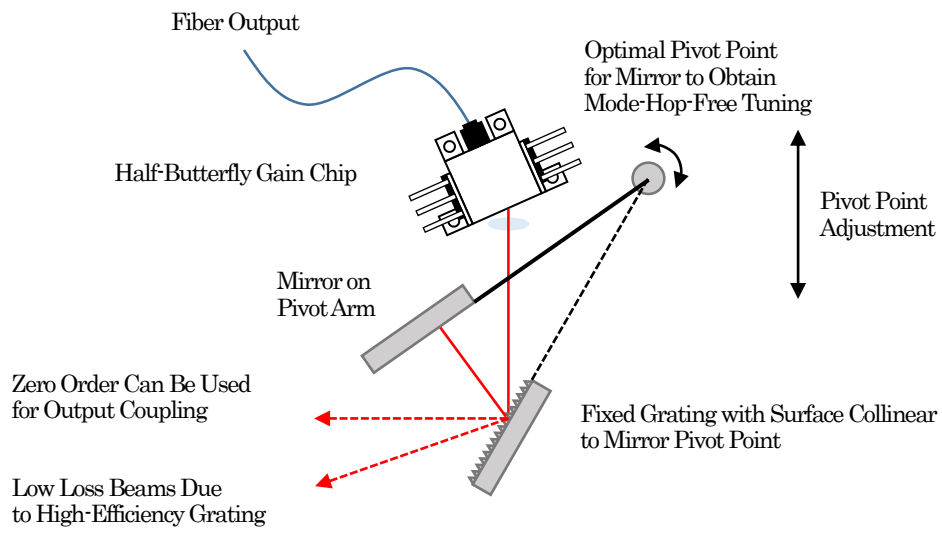


図 4 リットマン型外部共振器型半導体レーザー構成[4]

第3章 理論

1. 波長変調分光法

1.1. 概要

波長変調分光法（WMS : Wavelength Modulation Spectroscopy）は、波長に周期的な変調を与え、それによる光応答の変化分のみを測定する方法のことである。図 5(a)に直接吸収測定の場合について示す。直接吸収測定の場合、測定波形は下に凸の波形となる。この測定波形はガスの濃度を表しており、深いほど濃度は高い。直接吸収測定の場合では、信号のスペクトル形状が1 からの微小な変化であり、測定波形においてガスのないところが最大値となる。このため、微弱な吸収を高感度に計測することが困難である。図 5(b)に WMS の場合について示す。WMS では 1f 波形や 2f 波形を得ることができる。1f 波形は吸収ピークでゼロ、2f 波形は吸収ピークで最大となる。1f 波形および 2f 波形のスペクトル形状はいずれも 1 からの変化であるため、微弱な吸収を高感度に計測することができる。

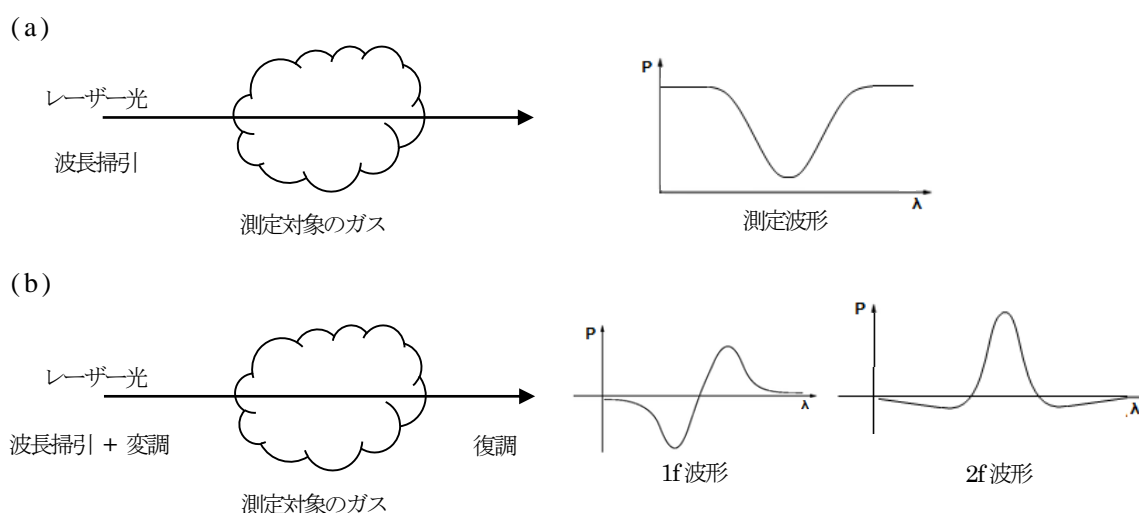


図 5 (a) 直接吸収測定
(b) WMS : ゼロ測定可能

1.2. WMS の原理

図 6(a)に WMS の原理を示す。まず、レーザー光を波長掃引と同時に変調する。すると、波長を変調することで吸収も同時に変調される。そのため、ガスの吸収において強度変調が生じる（ガスの吸収がないところでは、強度変調は生じない）。ガスの吸収において生じた強度変調をロックインアンプで検波すると、吸収スペクトルの微分形状である測定スペクトルを得ることができる。また、図 6(b)に3つの波形の吸収ピークを示す。1f 波形では吸収ピークで 0 となり、2f 波形では吸収ピークで最大値となる。本研究では、ガス計測において 2f 検波法を採用した。

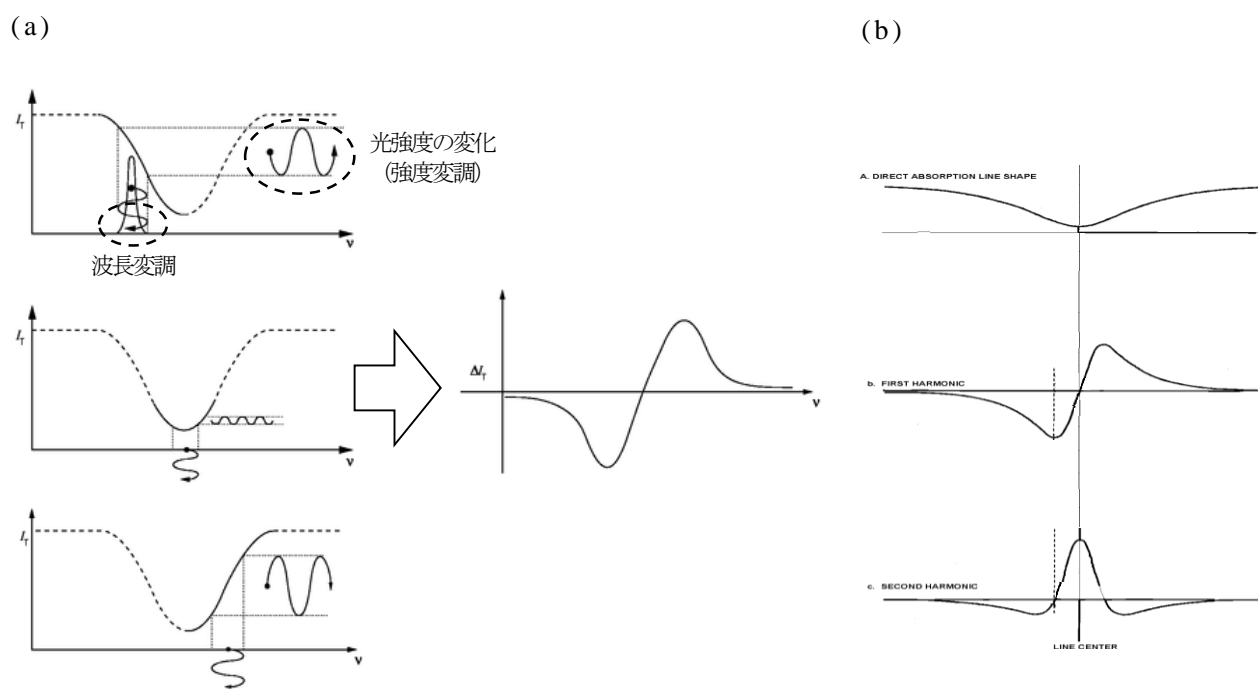


図 6 (a) WMS の原理

(b) 各測定波形のガス濃度のピーク

2. 第二高調波光

2.1. 概要

第二高調波（SHG：Second harmonic generation）とは、2個の光子が2倍の振動数をもつ1個の光子に変換される二次の非線形光学現象である。図7に第二高調波発生とエネルギー関係を示す。光の波長は周波数の逆数なので、レーザー光を非線形光学結晶の中に通すことによって、入射した光の2倍の周波数、すなわち半分の波長の光を作り出すことができる。今回、SHG光を発生させるためにPPLNを利用した波長変換器を使用した。PPLNを用いることにより、赤外光から可視光へ変換することができる。

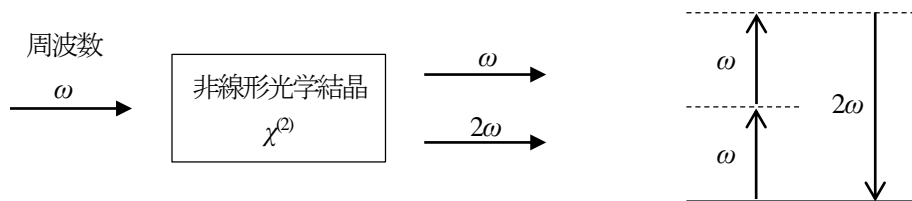


図7 第二高調波発生とエネルギー関係

2.2. 原理

光は物質に生じる双極子の振動により発生する。物質に電場 E を与えると電場の大きさによって、次の展開式で表されるような電気分極 P をもった双極子が発生する。

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (3.1)$$

ここで $\chi^{(n)}$ は n 次の電気感受率である。

物質に光を照射すると物質には式(3.2)の電場 E がかかることになる。

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (3.2)$$

ここで、 ω は周波数である。

式(3.1)の二次の項を考えると

$$P^{(2)} = x^{(2)}E^2 = \frac{1}{2}x^{(2)}E_0^2(1 + \cos 2\omega t) \quad (3.3)$$

ここに見られるように、 $x^{(2)} \neq 0$ である媒質では照射した光の2倍の周波数をもった光が発生する。

等方性の媒体では、二次高調波発生は起こらない。

2.3. 位相整合

強い二次高調波を得るためには入射された光と、発生した二次高調波の位相が媒質中の光路で揃っていないといけない。このことを位相整合という。位相整合条件は、二つの光の位相速度が一致することであり、式(3.4)のとおりである。

$$I \propto L^2 \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2} \quad (3.4)$$

光の強度 I は電界の二乗に比例するので、光の強度は L^2 に比例して増大する。式(3.4)より $\Delta k = 0$ の場合は I は L^2 に比例して増大するが、 $\Delta k \neq 0$ の場合は $\Delta k L/2 = \pi/2$ のときに最大値を取り、この値を与える媒質長 $L_c = \pi/\Delta k$ をコヒーレンス長と呼ぶ。 $\Delta k \neq 0$ ならば媒質長をいくら長くしても、式(3.4)の最大値は $(2L_c/\pi)^2$ にしかならない。このように、 Δk の値が非線形光学波の発生に大きく影響している。

第二高調波電界の振幅の式は、式(3.5)のとおりである。

$$E_{2\omega} = \exp\left(\frac{i\Delta L}{2}\right) \frac{\mu_0 \omega_2^2}{2k_2} \chi^{(2)} E_\omega^2 L \frac{\sin(\Delta k L/2)}{\Delta k L/2} \quad (3.5)$$

ここで、 η は変換効率である。式(3.5)の \sin 部分が非線形光学結晶である PPLN の変換効率にあたる。

そのため、波長によって第二高調波電界の振幅は変化する。図 8 に SHG 光の変換効率を示す。この図より、変換効率は非線形を有する。 $\Delta k = 0$ のとき変換効率は最大となる。また、PPLN の温度によって屈折率が変化するため PPLN の変換効率は全体的に左右にシフトする。

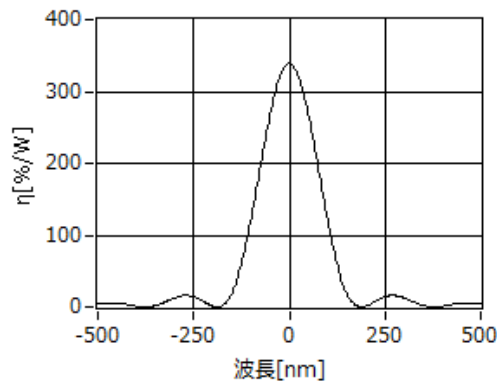


図 8 SHG 光の変換効率

2.4. 擬似位相整合

非線形光学結晶による二次高調波発生において、屈折率が波長によって異なることによって光電界（基本波）と二次高調波の伝搬速度が異なる結果、結晶内で発生した二次高調波は同じ位相にならない。結晶の長さ L_c までは二次高調波の光電界は大きくなるが、その距離を過ぎると減少することになる。しかし減少が始まる点において、その点における分極を逆転させることで同じ位相にすることができ、第二高調波の光電界を結晶の長さ L_c に応じて増大させることができる。

非線形分極すなわち非線形光学定数の符号を反転させるには、コヒーレンス長（第二高調波の振幅が増大する距離）の長さのブロックを作り、強誘電体としての分極を反転させた構造を作ることによって実現できる。擬似位相整合を利用することで、複屈折などの自然に任せた制限を受けることなく、結晶の持つ非線形光学特性を最大限に利用することが可能となる。

2.5. 周期的分極反転ニオブ酸リチウム (PPLN : Periodically Poled Lithium Niobate)

PPLN は、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3) 単結晶が持つ特性を利用し、主に可視域での波長変換デバイスとして用いられる。半導体レーザーがカバーしにくい波長 470nm から 600nm のレーザー光を、その

倍の波長である 940nm から 1200nm の光から直接生成することができる。本研究では、非線形光学素子として PPLN を用いて、光源である半導体レーザーの波長変換を行った。

LN は最も広く知られている光学結晶の一つである。高い非線形光学定数を持っており、さらに複屈折位相整合も擬位相整合も可能なので、応用範囲の広い結晶である。透過波長域は 420-5200nm にあり、主に 1 μ m の以上での SHG 発生などに利用されている。PPLN では反転周期を変えることで、ほぼ全透過波長域にわたって位相整合の利用が可能になる。また、PPLN の温度によって屈折率が変化するため PPLN の変換効率は全体的に左右にシフトする。

近年、低価格の緑や青の可視光源がバイオセンシングなどの蛍光測定に必要とされている。特にナノ秒パルスの変調を簡単に行うことができれば、蛍光寿命測定などにも応用可能である。こうしたパルスの緑・青光源はこれまで高価な固体レーザーが利用されてきたが、このデバイスを利用することで非常にコストパフォーマンスの高い分光光源として利用できる。また、このデバイスは波長が調整でき、かつ多色化も光パラメトリック発振器との融合で可能であるため、多色化もモノリシックなデバイス上で実現可能である。一方画像アプリケーションについても、同様の小型レーザーディスプレイやフルカラーホログラフィーなどでの応用展開を図ることができる。

3. 波長変調法における強度変調の影響

直接吸収分光法において、透過光強度は式(3.6)で示される。

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)T(\lambda) \quad (3.6)$$

ここで、 $I(\lambda)$ は透過光強度、 $I_0(\lambda)$ は光源強度、 $T(\lambda)$ は透過率である。

透過率は次式のランバート・ビアの法則 (p.20 に詳説あり) に従う。

$$T(\lambda) = \exp(-\sigma(\lambda)Nl) \quad (3.7)$$

$$\approx 1 - \sigma(\lambda)Nl \quad (\text{ただし、} 1 \ll \sigma(\lambda)Nl)$$

波長が変調する場合を考えると、

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda_m \cos \omega t \quad (3.8)$$

ここで、 λ_0 は中心波長、 $\Delta\lambda_m$ は変調振幅、 ω は変調周波数である。

式(3.6)に式(3.7)と式(3.8)を代入すると、

$$I(\lambda_0 + \Delta\lambda_m \cos \omega t) = I_0(\lambda_0 + \Delta\lambda_m \cos \omega t)T(\lambda_0 + \Delta\lambda_m \cos \omega t) \quad (3.9)$$

$I_0(\lambda)$ が一定の場合では、

$$I(\lambda_0 + \Delta\lambda_m \cos \omega t) = I_0 T(\lambda_0 + \Delta\lambda_m \cos \omega t) \quad (3.10)$$

$$= I_0(1 - \sigma(\lambda_0 + \Delta\lambda_m \cos \omega t)Nl) \quad (3.11)$$

$$= I_0 - I_0\sigma(\lambda_0 + \Delta\lambda_m \cos \omega t)Nl \quad (3.12)$$

$$= a_0 + \sum_{n=1}^{\infty}(a_n \cos n\omega t + b_n \sin n\omega t) \quad (3.13)$$

ロックイン増幅器で $2\omega t$ の成分のみを検波すると a_2 、 b_2 が得られる。

$$a_2 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} I\left(\lambda_0, \frac{x}{\omega}\right) \cos 2x \, dx \quad (3.14)$$

$$b_2 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} I\left(\lambda_0, \frac{x}{\omega}\right) \sin 2x \, dx \quad (3.15)$$

a_2 、 b_2 に含まれる σ をテイラー展開することで $\frac{d^2\sigma}{d\lambda^2}$ の成分が導出され、2f波形（2次微分波形）を得られる。ただし、 $I'(\lambda_0)$ の成分（強度変調）も含まれるため同じにはならず、RAMとして出現する。

4. 残余強度変調

残余強度変調 (RAM : Residual Amplitude Modulation) は、波長変調するときガスの吸収に起因しない強度が同時に変化する場合に生じる。RAM は測定されるスペクトルの形状の変化として現れる。

図9に光源の強度の非線形特性によるRAMを示す。図9(a)では、光源としてLDを直接使用した場合を示す。このとき、波長-強度特性が線形になるため2f波形にRAMが生じない。図9(b)では、SHG光を光源とする場合を示す。このとき、波長-強度特性が曲線を描くので2f波形のベースラインが縦軸の0からずれてしまう。このずれがRAMである。

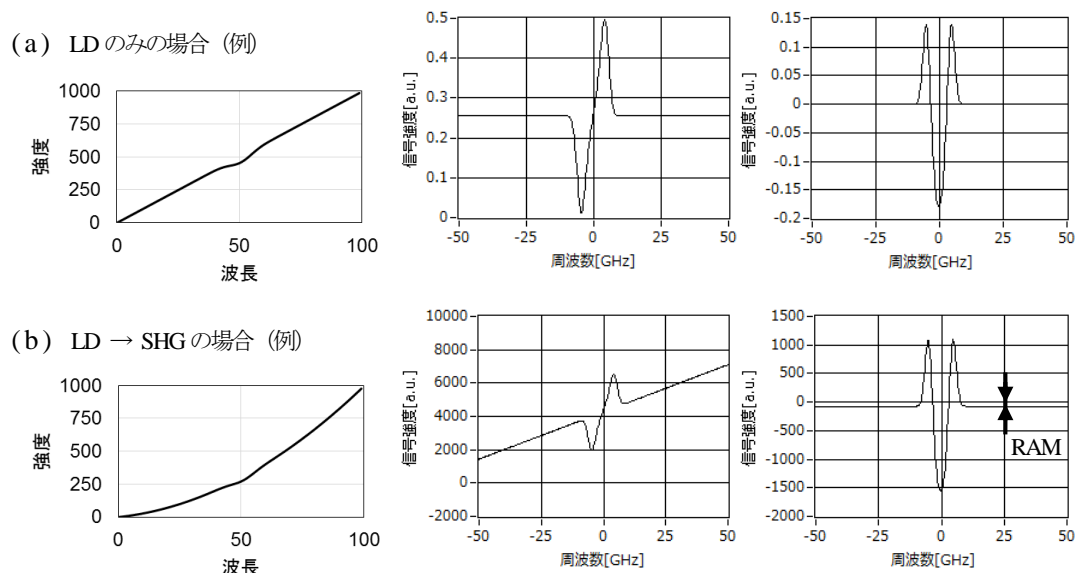


図9 光源の強度の非線形特性によるRAM

5. 変調指数

式(3.9)より、変調振幅 $\Delta\lambda_m$ は2f信号とRAMの双方に関連する。ここでは、2f信号に対して $\Delta\lambda_m$ がどのように影響するか調べる。変調指数を、式(3.16)に示す。

$$m = \frac{\Delta\lambda_m}{\Delta\lambda_{gH}} \quad (3.16)$$

ここで $\Delta\lambda_m$ は変調振幅、 $\Delta\lambda_{gH}$ は測定対象ガスの吸収線の半値半幅である。

本研究の測定対象ガスは酸素であるため $\Delta\lambda_{gH} = 1.5\text{GHz}$ となる。式(3.16)より、2f 波形に対する $\Delta\lambda_m$ の影響は m でも同様に表すことができる。

6. レーザー吸収分光法

レーザー光が物質を通過するとき光強度は減衰する。この原理を応用し物質を透過する光の減衰量を計測することで吸収媒体の量を求めることができる。レーザーによる酸素吸収測定の特長としては、変動に対する追従性がよくリアルタイムに測定可能、その場測定可能、広範囲を測定可能、多点測定可能、測定対象ガスと非接触で測定可能、メンテナンスが簡単などがある。

7. 酸素ガス

通常、吸収分光測定にはガスの吸収線が利用される。レーザーのような発振線幅が非常に狭い光源を利用した吸収分光測定の場合には吸収波長の選択、他の分子による干渉吸収の有無の確認、吸収分光計の検出能力に関するシミュレーション計算などを行うため、一本一本の吸収線に関する詳細な情報が必要不可欠である。本研究では、酸素の吸収線を調べるために HITRAM データベース[4] を利用した。

HITRAM データベースは、High-resolution TRANsmission molecular absorption database の名前から簡略化された頭文字であり、大気成分を中心とした分子吸収線データベースのことである。[5]

図 10 に酸素の吸収スペクトルを示す。これは HITRAM2004 データベースの酸素の吸収線を横軸に波長、縦軸に透過率を取り、 $13145\text{cm}^{-1}\sim 13155\text{cm}^{-1}$ 、光路長は 5.6m、圧力は標準気圧 1013.25hPa、温度は 296K としたものである。測定ガスには空気中の酸素を利用し、A バンド内の 760.445nm に位置する R11Q12 線を測定する。

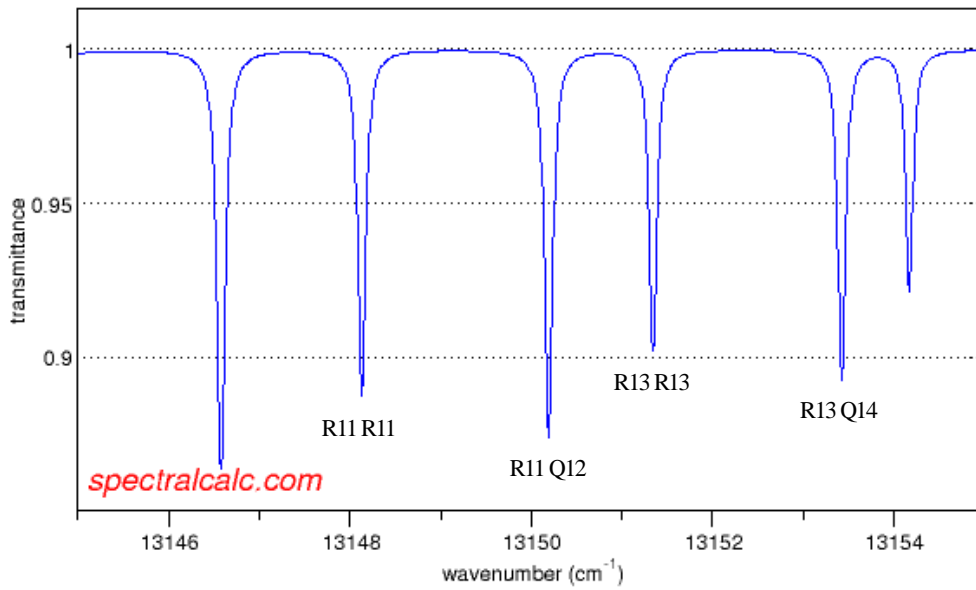


図 10 酸素の吸収スペクトル

8. ランバート・ピアの法則

レーザー吸収分光法ではレーザーの光を利用し、測定対象となるものを通過した光と通過前の光の強度比を透過率とし、その透過率から測定対象ガスの濃度を求める。透過率は、次式のランバート・ピアの法則に従う。

$$T(\lambda) = \exp(-\alpha(\lambda)l) \quad (3.17)$$

$$= \exp(-\tau(\lambda)) \quad (3.18)$$

ここで、 T は透過率、 α は吸収係数、 l は光路長である。また、特に αl を光学的厚さと呼び、一般的に τ と表す。

さらに、 $\alpha(\lambda)$ は圧力、気体の種類、温度などに依存するため、式(3.19)となる。

$$\begin{aligned} \alpha(\lambda) &= \sigma(\lambda)n \\ &= \sigma(\lambda) \frac{N_A P}{RT} \end{aligned} \quad (3.19)$$

ここで、 $\alpha(\lambda)$ は吸収断面積、 n は分子数密度、 N_A はアボガドロ数、 P は気体圧力、 R は気体定数、 T は温度である。

9. 光学的厚さの計算方法

HITRAN データベースなどでは、吸収強度（線強度）などの情報をデータベース化して一般に公開している。この吸収強度は、ガスの吸収面積を波長で積算したもので、単位は $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^2)$ となる。これが分かればガスの吸収断面積の最大値が算出できる。しかし、ガスの吸収の形状は全圧に依存する。そのため、全圧が大きいときにはガスの吸収波形の幅は広いが最大値は小さくなる。一方、全圧が小さいときにはガスの吸収波形の幅は狭いが最大値は大きくなる。このように、ガスの吸収幅は圧力に比例して増大する。ランバート・ピアの法則により、光学的厚さ τ を求めることができる。その際には、全圧によってガスの吸収幅が変化することを考慮する必要がある。

本研究では、測定ガスには空気中の酸素を利用し、Aバンド内の760.445nmに位置するR11Q12線を測定する。光路長10cmの場合、透過率は $T = 0.9975$ となる。この透過率を式(3.17)に代入すると、 $\tau = 0.00250313$ となる。また、式(3.17)、式(3.18)より τ は式(3.20)のとおりである。

$$\tau(\lambda) = \alpha(\lambda)l \quad (3.20)$$

式(3.20)に $\tau = 0.00250313$ 、 $l = 0.1$ を代入すると $\alpha(\lambda) = 0.0250313$ となる。本研究では、酸素20%、全圧1atm、光路長5.6mで実験を行う。このとき、 $\tau \cong 0.14$ となった。

第4章 実験

1. 微量の定義

本研究では、微量の定義を以下のように定めた。ランバート・ビアの法則より、

$$\begin{aligned} T &= \exp(-\tau) \\ &= \exp(-\alpha l) \end{aligned} \quad \left(\begin{array}{l} \text{透過率} : T (= 0 \sim 1) \\ \text{光学的厚さ} : \tau \\ \text{吸収係数} : \alpha (= 1.0 \times 10^{-4} / \text{m}) \\ \text{光路長} : l \end{array} \right)$$

$l = 1$ のとき $T = 0.99999$

2. 手法・手段

本研究では、SHG 光を用いた WMS において、変調指数と PPLN 温度によって 2f 波形の強度の変化と RAM による 2f 波形の形状変化を調べる。最初に WMS について数値シミュレーションを行い、非線形光学素子の結晶温度や測定パラメータが RAM と測定波形にどのように影響するか調べる。その後、それらの値を基準に実験を行ってシミュレーションの結果と比較し検討する。WMS で、レーザー光を波長掃引に加えて変調し、測定対象である酸素ガスを透過後の信号を復調することで、吸収スペクトルの 2 次微分波形 (2f 波形) を得る。

2.1. 数値シミュレーション

WMS の原理と光源の特性を基に LabVIEW を用いてシミュレーションプログラムを作成した。半導体レーザーは電流で駆動されるため、シミュレーションにおいても最初に変調した電流の波形を与えることから始め、それがレーザーと非線形素子において波長と強度の変調信号に変換される。その後、それらの信号がガスの吸収により変化し、ガスを透過した後の光強度となり、最後に乗算と平均化処理に

よるロックイン検波が行われ測定信号 (2f 波形) となる。また、半導体レーザーと非線形光学素子の特性はデータシートから近似式を導出したものを利用した。

2.2. 使用機器

表 1 に本実験での使用機器を示す。実験では A/D 変換器と LabVIEW を組み合わせて、ロックイン増幅器とした。

表 1 使用機器

名称	型番	シリアル番号	仕様	メーカー
DFB レーザー	NLK1S5GAAA	12057779	1460-1530nm, 20mW	NTT エレクトロニクス
可視光発生用 SHG モジュール	WH-0760-000-F-B-C	30712Y5	変換効率 : 254%/W (温度 : 46.4°C のとき)	NTT エレクトロニクス
アンプ付き Si フォトダイオード	PDA100A		400-1100nm	THORLABS
波形発振器	AGF3102		100MHz	TEKTRONIX
温度コントローラ	TED200C		0-±2A 温度分解能 : 1Ω 温度安定性 : ≤0.002°C	THORLABS
電流コントローラ	LDC202C		-200mA/10V Resolution : 10μA Accuracy : ±100μA Noise Without Ripple : <1.5μA Ripple : <1.5μA Transients(typ.) : <0.2mA Drift, 24hours ^c : <3μA	THORLABS
A/D 変換器	USB-6251		16Inputs, 16bit, 1.25MS/s	NATIONAL INSTRUMENTS

2.3. 実験

図 11 に実験構成図を示す。光源として 1520nm の DFB レーザー (LD) を使用し、非線形光学素子である周期分極型 LiNbO₃ (PPLN) に透過させ、SHG 光を発生させる。それを光路長 5.6m のガス中を通過させ、光検出器 (PD) により受光しロックイン増幅器 (LIA) で検波する。測定ガスには空気中の酸

素を利用し（空気中の酸素の割合：21%）、Aバンド内の760.445nmに位置するR11Q12線を測定する。

また、LDおよびPPLN温度と電流はコントローラによって安定化されている。

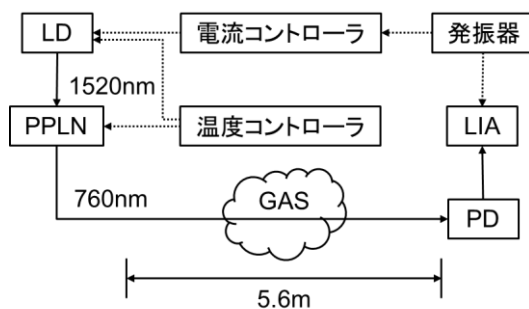


図 11 実験構成図

3. 実験内容

SHG 光を用いた WMS において、変調指数 m と PPLN 温度によって $2f$ 波形の強度の変化と RAM による $2f$ 波形の形状変化を数値計算と実験系を構築して測定した。

3.1. 数値シミュレーションと実験

数値シミュレーションでは、実験パラメータはガスの吸収線幅：半値全幅 3GHz、光学的厚さ τ : 0.14 とし、PPLN の波長変換特性を周波数シフト（実験では温度に相当）させて $2f$ 波形を計算した。また、変調指数 m は 0.5～5 の範囲で測定した。

実験では、変調条件は変調周波数 11kHz、変調振幅 5.5GHz とし、LD 温度を 28.4°C に安定化した状態で、LD の電流を 40～120mA（光周波数で 125GHz に相当）の範囲で掃引を行いスペクトルを測定した。PPLN 特性の周波数シフトは温度を 54～58°C の間で変化させて行った。PPLN の変換効率が最大の波長と吸収波長が同じ時、信号強度は最大となり、シフト量を変化させることで RAM を最小限にする、すなわち $2f$ 波形の形状が対称となるような温度条件（シフト量）を求める。

3.2. RAM の定量化方法

本実験では、2f 波形については信号強度とその対称性に着目する。2f 波形の対称性は吸収線の形状を理論値に合わせるときに誤差が生じるので重要である。また、ガス計測において信号強度が大きい方が測定に有利である。これらのことから、2f 波形については信号強度とその対称性に着目した。

図 12 に 2f 波形と RAM の定量化について示す。RAM の定量化（以後、RAM 強度とする）は、2f 波形の非対称性で行うこととし、2つの極大値の差のことで、2f 波形の極大値と極小値をそれぞれ A, B, C とおき、 $|A-B|$ とした。また、同時に 2f 波形の peak-peak 値(p-p 値)の大きさを調べる。信号強度は 2f 波形の極大値と極小値の差とし、 $\{(A+B)/2\}-C$ とした。

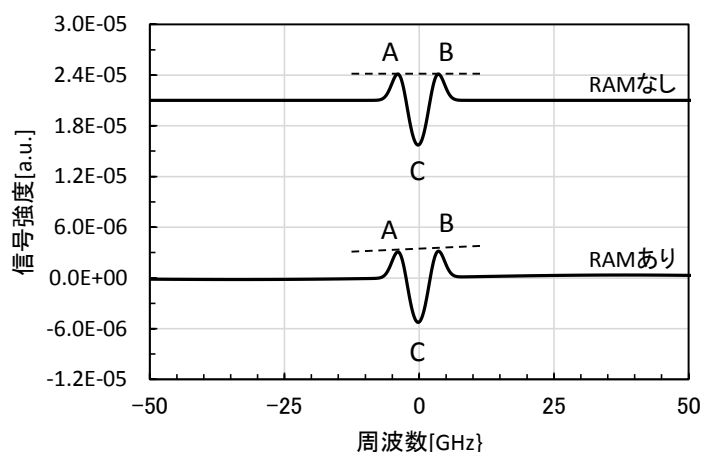


図 12 RAM の定量化

4. 実験結果

SHG 光を用いた WMS において、変調指数 m と PPLN 温度によって 2f 波形の強度の変化と RAM による 2f 波形の形状変化を数値計算と実験系を構築して測定し検証した。

4.1. 変調指数による 2f 波形の変化

SHG 光を用いた WMS において変調指数 m によって 2f 波形がどのように変化するかを調べた。

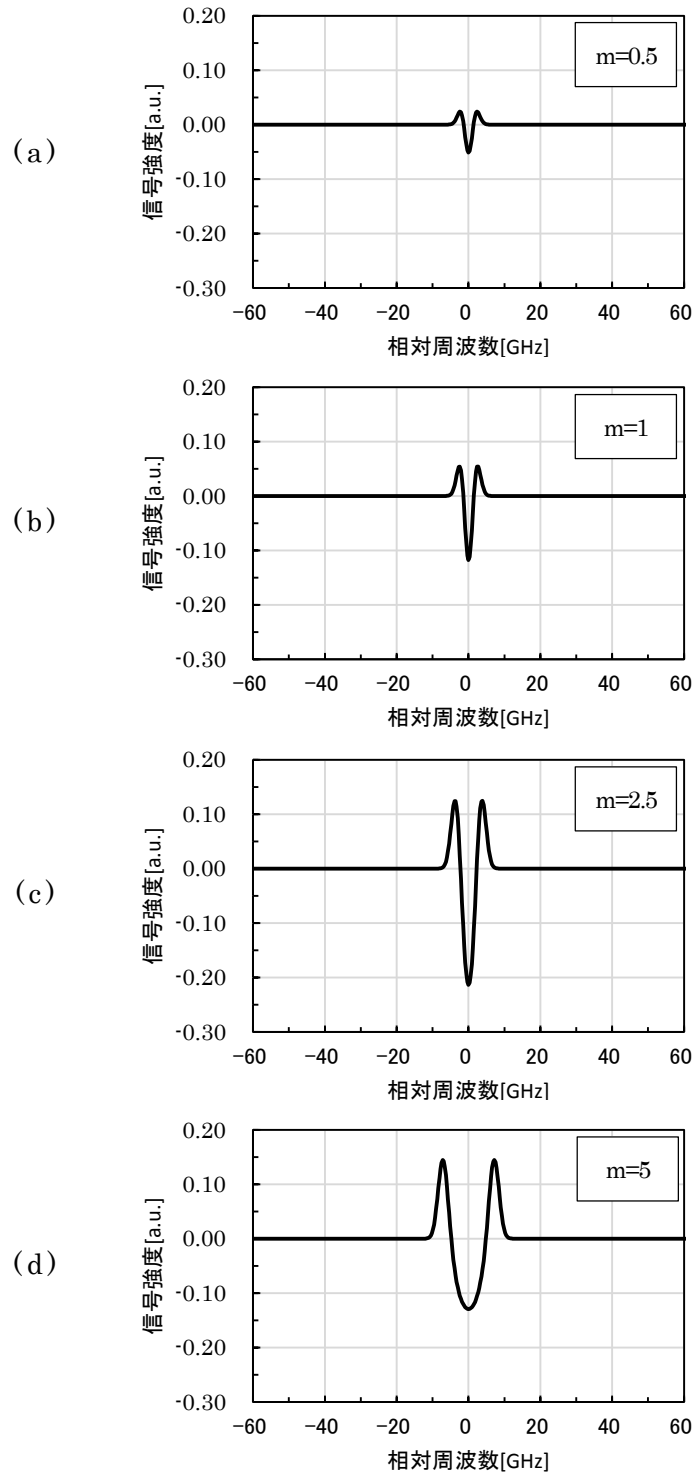


図 13 変調指数による 2f 信号計算結果

図 13 に変調指数 m による $2f$ 信号の計算結果を示す。ここでは、光源の波長-強度特性を一定にして RAM が生じない場合で数値計算を行った。 m によって $2f$ 信号の強度と形状が変化することがわかる。

図 14 に m による $2f$ 信号の p-p 値を示す。数値計算では m が大きくなるにつれ $2f$ 信号の p-p 値は増大し $m=2.5$ のときをピークに徐々に減少している。実験では m が大きくなるにつれ $2f$ 信号の p-p 値は増大したが、計算値のように大きく減少しなかった。

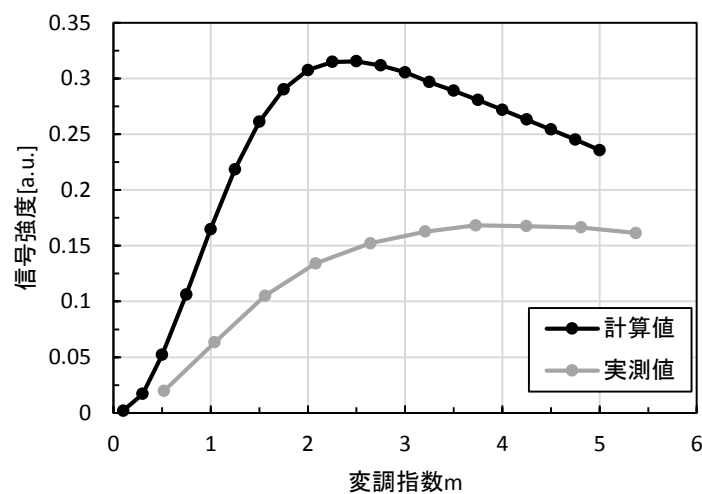


図 14 変調指数による $2f$ 信号の p-p 値

4.2. PPLN 温度による $2f$ 波形の変化

SHG 光を用いた WMS において PPLN 温度によって $2f$ 波形がどのように変化するかをシミュレーション数値計算と実験系を構築して測定し検証した。

図 15 に PPLN 温度による $2f$ 波形の変化を示す。PPLN 温度によって $2f$ 波形の p-p 値が変化し、 56°C の場合に最大となることがわかる。また、 $2f$ 波形のベースラインについても PPLN 温度によって変化することがわかった。これらの実験値の傾向は数値計算においても同様で、PPLN の非線形性に起因する RAM が $2f$ 波形の形状を変化させることが確認された。 56°C では 20GHz および 30GHz 付近において干

渉ノイズが顕著に表れていることがわかる。また、計算値と実験値を比較するとズレが生じている。実験では出力電圧をロックイン増幅器で検波しているが、数値計算では電圧ではなく光強度とし、光検出器によるものがない。数値計算ではこれらを考慮していなかったため、計算値と実験値にズレが生じたと考えられる。

本実験では、干渉ノイズの周期がRAMの影響に比べて小さいことにより両者を区別することとした。

図 16 に 2f 波形の信号強度と RAM 強度を示す。計算値では、変換効率が最大の波長と吸収波長が同じ時（周波数シフト 0GHz）、信号強度は最大となるが、RAM 強度が大きく 2f 波形が非対称となった。また PPLN 特性を約±150GHz ずらすと、波形はほぼ対称になるが、信号強度は約 50%に下がった。実験では、信号強度については計算値と同様の傾向が見られた。しかし、RAM 強度についてはシフト量にともない値が大きく変動しており、計算値のような最小となる点は見られなかった。

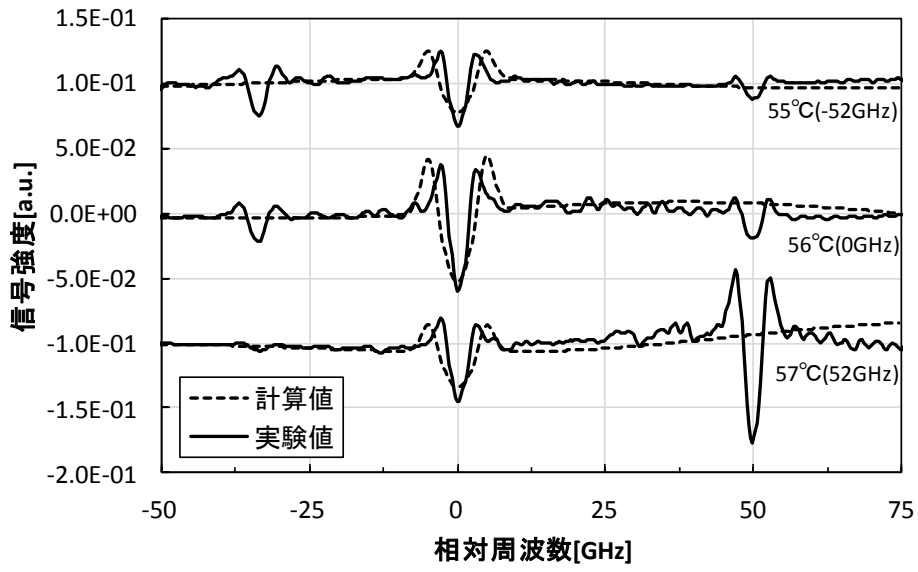


図 15 酸素の2f波形

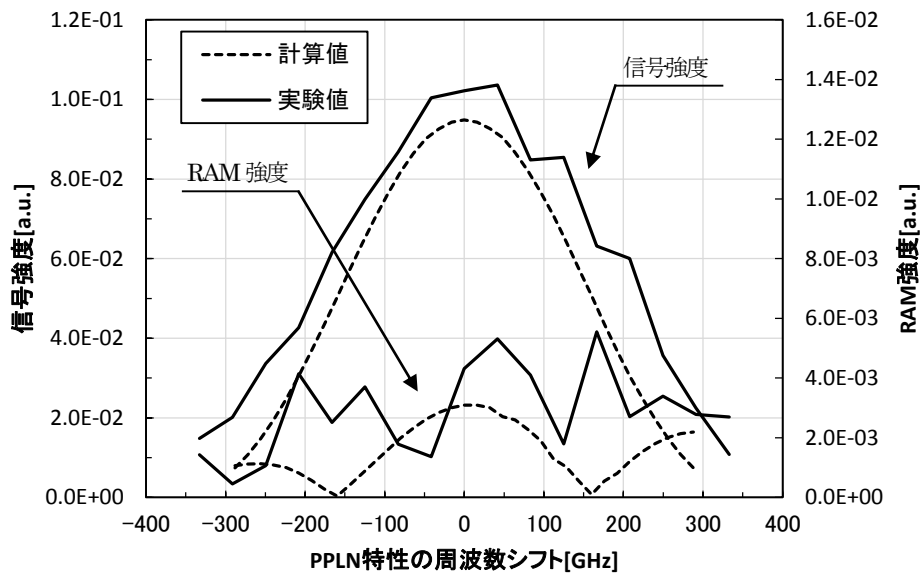


図 16 2f波形の信号強度と対称性

第5章 まとめ

1. まとめ及び考察

SHG 光を用いた WMS において、変調指数と PPLN の温度によって 2f 信号がどのように変化するかを確認するために数値計算と実験系を構築し測定を行った。その結果、PPLN 温度によって 2f 波形の p-p 値およびベースラインについても変化し、PPLN の非線形性に起因する RAM が 2f 波形の形状を変化させることが確認された。PPLN 温度を変化させた場合、実験では、信号強度については計算値と同様の傾向が見られた。しかし、RAM 強度についてはシフト量こともない値が大きく変動しており、計算値のような最小となる点は見られなかった。これは、測定した 2f 波形に干渉ノイズが重畳していることが影響したと考える。干渉ノイズの影響を考慮すると、計算値のような最小となる点としては PPLN 特性の周波数シフトが約 50GHz (約-1°C) と約 130GHz (約+2°C) が相当すると思われる。さらに、信号強度が大きい方が測定に有利であることを考慮すると、本研究の実験系においては PPLN 特性を変換効率が最大である温度から約 1°C 下げることによって、RAM 強度が小さくなり信号強度/RAM 強度比が最大となることがわかった。

本研究によって発振波長が単一の光源の波長を複数に拡張した上で複数のガスの同時計測が可能となり、測定可能ガス種が単一であるという制限をなくせると考える。また、本研究では非線形結晶として PPLN を利用しているが、これらの条件の基礎的な要件については他の結晶素子でも利用可能であると考えられ、それらを用いた測定システムへも応用できると考える。

謝辞

本研究に際して、国立高等専門学校 由井四海准教授にご指導ならびに様々な経験する機会を与えて頂きました。心より深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1]. 黒澤宏.”入門 まるわかり非線形光学”. オプトロニクス社 2008.
- [2]. 和達三樹.”高専の物理 [第5版]”. 森北出版株式会社 2000.
- [3]. 栖原敏明.”半導体レーザーの基礎”. 共立出版株式会社 1998.
- [4]. ソーラボジャパン総合カタログ, Vol. 21
- [5]. L. S. Rothman and R. A. McClatchey, ”Updating of the AFCRL atmospheric absorption line parameters compilation”, Vol. 15, pp. 2616_1-2617, 1976.
- [6]. 由井四海, 水本巖, 久世宏明, ”光通信デバイスを利用した酸素ガス計測システムの開発”, 電気学会論文誌 C, Vol. 134, pp. 1703-1707, 2014.