

09

Перестраиваемый квантово-каскадный лазер для определения концентрации метана

© Д.А. Михайлов¹, В.В. Дюделев¹, Д.В. Чистяков¹, Е.Д. Черотченко¹, И.И. Врубель¹, В.Ю. Мыльников¹, С.Н. Лосев¹, Н.Г. Дерягин¹, С.Х. Абдулразак¹, А.В. Бабичев¹, А.В. Лютецкий¹, С.О. Слипченко¹, Н.А. Пихтин¹, А.Г. Гладышев², К.А. Подгаецкий³, А.Ю. Андреев³, И.В. Яроцкая³, М.А. Ладугин³, А.А. Мармалюк³, Д.С. Папылев⁴, И.И. Новиков^{2,4}, Е.А. Когновицкая^{1,5}, В.И. Кучинский¹, Л.Я. Карачинский^{2,4}, А.Ю. Егоров², Г.С. Соколовский¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

² ООО „Коннектор Оптикс“, Санкт-Петербург, Россия

³ АО „НИИ „Полус“ им. М.Ф. Стельмаха“, Москва, Россия

⁴ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dm@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 августа 2025 г.

В окончательной редакции 9 сентября 2025 г.

Принято к публикации 11 сентября 2025 г.

Проведены исследования спектральных линий поглощения метана в диапазоне 7550–7750 nm с помощью квантово-каскадного лазера с внешним резонатором в схеме Литтрова. Показано, что использованная схема позволяет детектировать концентрацию метана 165 ppm, что более чем в 250 раз ниже минимальной взрывоопасной концентрации метана в атмосфере. Обсуждаются возможности увеличения чувствительности использованной схемы детектирования метана.

Ключевые слова: квантово-каскадный лазер, метан, газоанализ, инфракрасная спектроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.22.61588.20463

Метан (CH₄) — один из самых важных парниковых газов, значительно усиливающий глобальное потепление. Его тепловой эффект на единицу массы превышает эффект углекислого газа (CO₂) [1]. Хотя концентрация метана в атмосфере ниже, чем у углекислого газа, его краткосрочное влияние на климат существенно сильнее [2]. Метан образуется при разложении органических веществ в бескислородной среде (например, в болотах или торфяниках) [3]. К естественным источникам добавляются антропогенные: добыча нефти и газа, сельское хозяйство, утилизация отходов.

Контроль концентрации метана важен не только для борьбы с глобальным потеплением, но и для обеспечения безопасности производств и жизнедеятельности человека. Утечки природного газа могут вызвать взрывы и отравления в жилых домах, шахтах и на предприятиях [4]. Поэтому своевременное обнаружение метана важно для снижения аварийных рисков и экономических потерь.

Особое значение имеют исследования спектров поглощения метана в инфракрасном (ИК) диапазоне, где газ имеет характерные колебательно-вращательные линии поглощения. Это позволяет обнаруживать даже низкие концентрации CH₄ [5]. Однако измерения осложняются перекрытием спектров со спектрами других низкомолекулярных газов.

В спектре метана выделяют две области с интенсивным поглощением — около 3000 и около 1300 см⁻¹

(3000 и 7650 nm соответственно) — с примерно одинаковыми максимумами интенсивности (рис. 1, кривая 2). Обе области связаны с вращательными колебаниями и имеют схожий спектральный профиль: в центре — высокая плотность линий, по краям — эквидистантно расположенные линии с уменьшающейся интенсивностью.

Для точного анализа спектров поглощения метана используют когерентные источники излучения, например квантово-каскадные лазеры (ККЛ), предложенные Казариновым и Сурисом в 1971 г. [6] и реализованные группой Капассо в 1994 г. [7]. Альтернативными источниками являются диодные лазеры [8], межзонные каскадные лазеры (МКЛ) [9] или оптические параметрические генераторы (ОПГ) [10]. Однако область 1300 см⁻¹ недоступна для диодных лазеров и МКЛ. Преимуществом ККЛ перед ОПГ являются компактность и значительно более высокая эффективность [11].

В настоящей работе проведены исследования по детектированию метана с помощью ККЛ в диапазоне 7550–7750 nm (1290–1325 см⁻¹), где, согласно базе данных HITRAN, наблюдаются окна прозрачности для других низкомолекулярных газов. Детектирование метана осуществлялось с помощью перестраиваемого ККЛ с внешним резонатором по схеме Литтрова [12]. Для исследований были изготовлены ККЛ, излучающие в спектральной области ~ 7500–8000 nm. Для выращивания гетероструктур ККЛ использовался двухстадийный эпи-

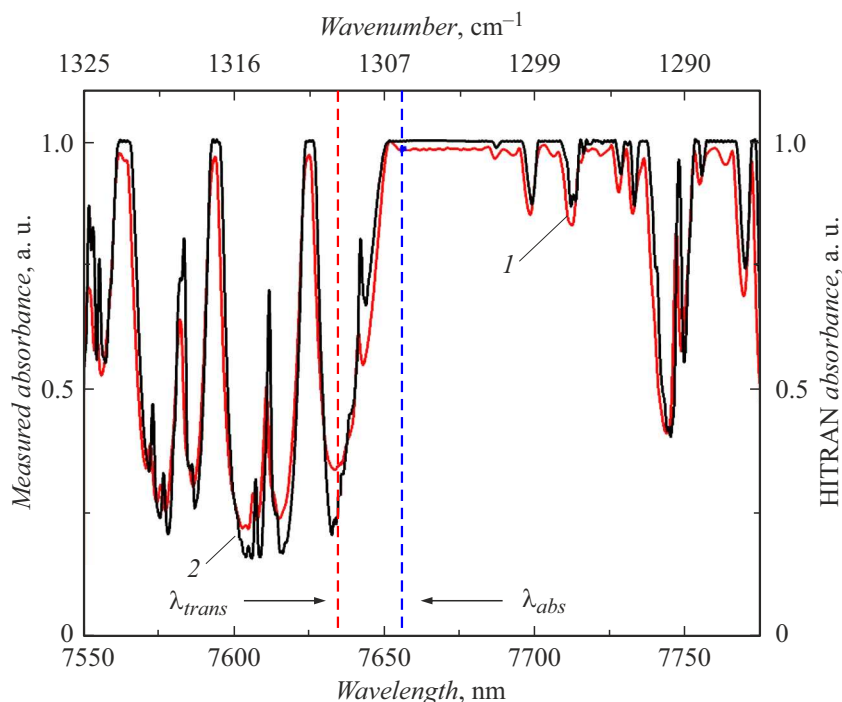


Рис. 1. Спектр поглощения метана в атмосфере лаборатории, измеренный с помощью фурье-спектрометра Bruker Vertex 70v (кривая 1), и спектр поглощения метана из общей базы HITRAN (кривая 2) вблизи $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$.

таксиальный рост на подложках фосфида индия [11,13]. Выращенные гетероструктуры были подвергнуты постростовой обработке для изготовления чипов ККЛ, которые монтировались эпитаксиальным слоем вниз на первичные медные теплоотводы. Подробное описание постростового процесса приведено в работе [14].

Известно, что спектр поглощения в среднем ИК-диапазоне чувствителен к изменению состава атмосферы, температуры, давления и влажности. Поэтому были измерены спектры поглощения метана в атмосфере лабораторной комнаты с помощью фурье-спектрометра Bruker Vertex 70v с разрешением 0.2 cm^{-1} (рис. 1, кривая 1).

Дифференциальная абсорбционная спектроскопия с одночастотным излучением — наиболее чувствительный и универсальный метод оптического определения газов в атмосфере [15]. Метод основан на последовательном или одновременном детектировании двух длин волн: λ_{abs} (с максимальным поглощением) и λ_{trans} (в области прозрачности). Для исследований λ_{abs} выбирают в центре спектра поглощения с высокой плотностью линий, а λ_{trans} — в окне прозрачности. Исследования проводились в спектральном диапазоне 7550–7750 nm ($1290\text{--}1325\text{ cm}^{-1}$), включающем как окно прозрачности ($\sim 7639\text{ nm}$, $\sim 1309\text{ cm}^{-1}$), так и интенсивные линии поглощения метана ($\sim 7656\text{ nm}$, $\sim 1306\text{ cm}^{-1}$). Использование одного источника, перестраиваемого в широком спектральном диапазоне, упрощает конструкцию, но быстродействие ограничено скоростью переключения. Альтернативным подходом является применение ККЛ с

распределенной обратной связью [16] или с составным резонатором [17]. Однако такие лазеры имеют небольшой спектр перестройки, обычно недостаточный для уверенного переключения между областями прозрачности и поглощения, что требует применения двух лазеров для детектирования λ_{trans} и λ_{abs} .

Регистрация спектров перестройки ККЛ проводилась фурье-спектрометром Bruker Vertex 70v, в фокус собирающего зеркала которого помещалось выходное зеркало перестраиваемого ККЛ. Спектр перестройки ККЛ с шагом $\sim 5.5\text{ nm}$ через кювету с атмосферным воздухом показан на рис. 2, а, а через кювету, полностью заполненную метаном (концентрация CH_4 100%), — на рис. 2, б. Результаты демонстрируют хорошее перекрытие спектра перестройки с интенсивными линиями поглощения метана вблизи 1300 cm^{-1} . Сравнение спектров пропускания, полученных при помощи перестраиваемого ККЛ (кривая 1) и внутреннего источника Bruker Vertex 70v (глобара, кривая 2 на рис. 2, с), показывает хорошее соответствие (с учетом различия в спектральном разрешении).

Были проведены исследования концентрации метана, моделирующие реальные условия. Экспериментальная установка представляла собой оптическую линию, состоящую из ККЛ, коллимирующей асферической линзы с диаметром $\sim 5\text{ mm}$ с просветляющим покрытием (с пропусканием 99%), системы зеркал с общим коэффициентом отражения 0.8, газовой кюветы длиной 10 см с окнами из КВг толщиной 6 мм (с общими потерями на отражение 16%) и измерителя

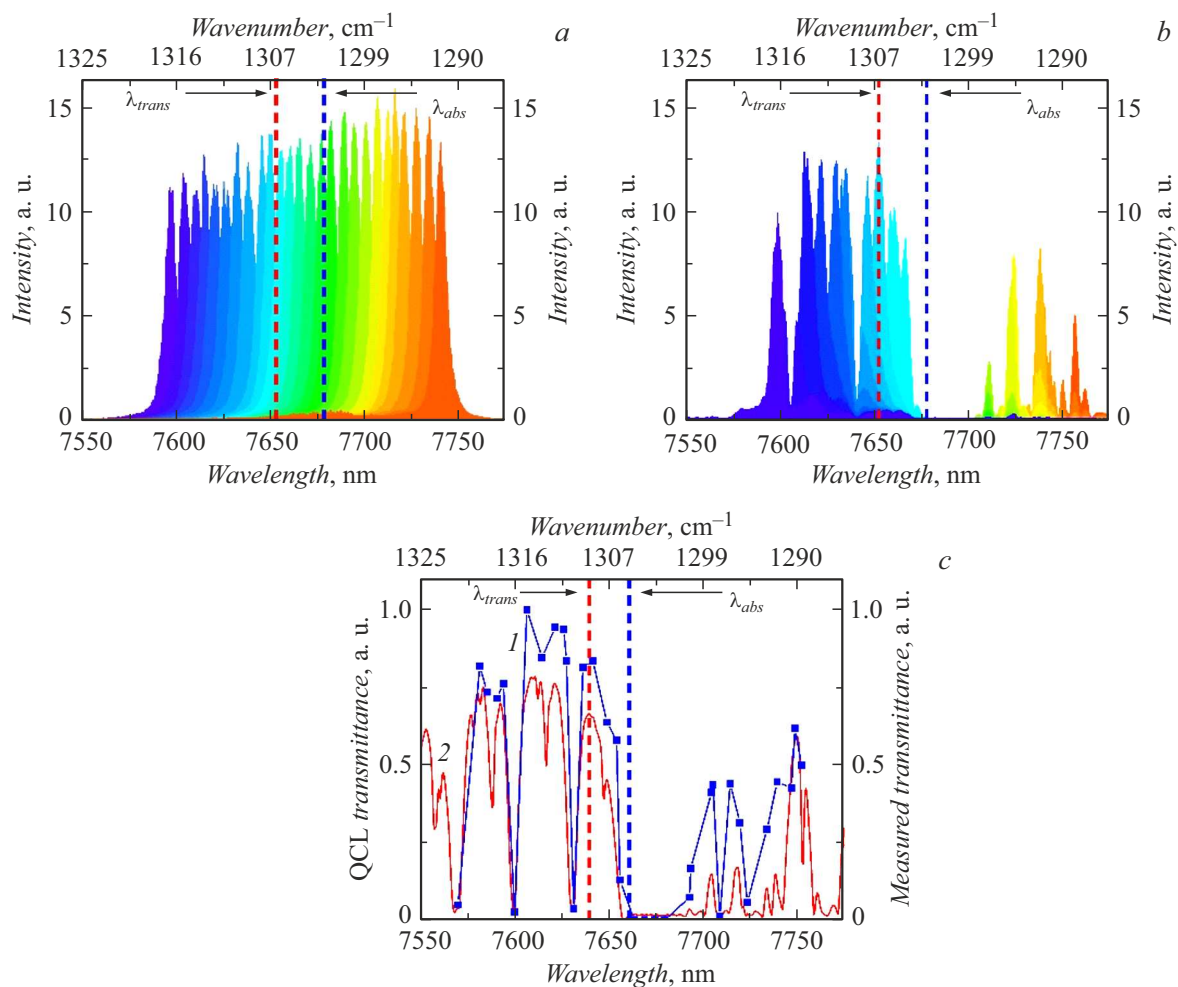


Рис. 2. Спектр перестройки ККЛ, зарегистрированный фурье-спектрометром Bruker Vertex 70v: *a* — через кювету с воздухом, *b* — через кювету с метаном, *c* — спектры пропускания метана, измеренные перестраиваемым ККЛ (кривая 1) и при помощи внутреннего источника Bruker Vertex 70v (глобар, кривая 2).

мощности Thorlabs P100D с термоэлектрической измерительной головкой S401C (спектральная чувствительность 0.2–20 μm 99 %, минимальная детектируемая мощность 10 μW , максимальная 1 W с точностью 1 μW). Общая длина линии около 5.8 m с суммарным поворотом 270°, имитирующим обход периметра помещения. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.

В ходе эксперимента проводились измерения оптической мощности на λ_{abs} и λ_{trans} при помещении в оптическую линию газовой кюветы, заполненной метаном с различной концентрацией. Средняя концентрация метана по всей оптической линии рассчитывалась по формуле

$$C = \frac{cl}{L},$$

где c — концентрация метана в газовой кювете, l — длина газовой кюветы, L — общая длина оптической линии. Концентрация метана в кювете 10 и 1 % достигалась откачкой 100 % метана до давления 100 и 10 mbar

соответственно с последующим напуском воздуха до атмосферного давления и закрытием клапана. Таким образом, общая концентрация метана в оптической линии длиной 5.8 m составила 16 580 ppm (1.658 %), 1658 ppm

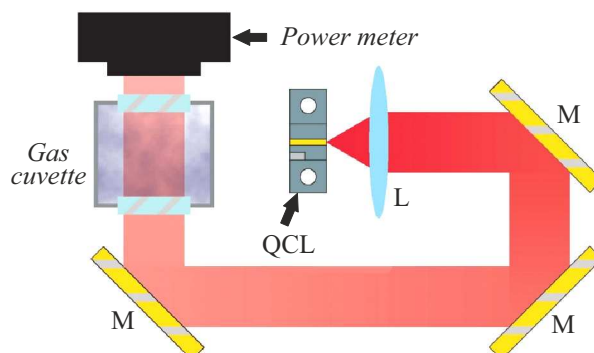


Рис. 3. Принципиальная схема экспериментальной установки по измерению концентрации метана в оптической линии. М — зеркало, L — линза.

(0.165 %) и 165 ppm (0.0165 %) при концентрации метана в кювете 100, 10 и 1 % соответственно.

Из-за присутствия других газов с линиями поглощения в среднем ИК-диапазоне важен выбор длин волн для детектирования метана. В работе использованы линии около 7658 nm (поглощение) и 7639 nm (пропускание), где вода, этанол, метанол, ацетон, CO_2 и CO не имеют поглощения. Однако спектр фурье-спектрометра показал фоновое поглощение (рис. 1, кривая 1).

Для повышения точности концентрацию метана определяли с учетом перекрытий других газов и фона. Калибровка системы проводилась путем измерения мощности фонового излучения в отсутствие сканирующего, значения которого определялись в каждой точке отдельно, а также измерялась мощность сканирующего излучения в отсутствие газовой кюветы в каждой точке отдельно, дальнейшие показания мощности нормировались на показания с отсутствием метана в кювете. Подобная методика убирает необходимость в учете коэффициента пропускания оптических элементов системы, так как учитывает соотношение сигнал–шум в конце оптического пути и проводится для каждой точки отдельно. Результаты представлены на рис. 4: точки 1 — поглощение на 7657.5 nm (1305.9 cm^{-1}), точки 2 — пропускание на 7639 nm (1309 cm^{-1}).

Минимальная зарегистрированная концентрация метана на оптической линии длиной $\sim 5.8 \text{ m}$ составила 165 ppm с разницей мощностей на длинах волн поглощения и пропускания порядка 10 % (20 μW , что в 20 раз превышает чувствительность использованного измерителя мощности и в 2 раза превышает значения фона). Чувствительность можно повысить, используя более чувствительные фотоприемники или увеличивая длину оптического пути. Ранее уже проводились исследования по детектированию различных веществ при помощи ККЛ. Например, в [5] при помощи ККЛ с

распределенной обратной связью показана минимальная чувствительность системы по детектированию ацетона на уровне 1.44 ppm, а в [18] при помощи перестраиваемого лазера была получена чувствительность для этанола и ацетона на уровне 22 и 60 ppm соответственно. Следует отметить, что применяемые в этих работах измерительные установки имели на порядок больший набег излучения внутри кюветы (более 50 m), что пропорционально обеспечивает большую точность измерений при малых концентрациях. Повышение чувствительности до сходного или лучшего уровня может быть достигнуто путем исключения фоновой засветки и снижения собственного шума системы за счет модуляции сигнала и его синхронного детектирования. При мегагерцевой частоте модуляции можно ожидать снижения шума и соответственно повышения чувствительности на два-три порядка, т.е. до $\sim 1 \text{ ppm}$. Вместе с тем нами не учитывалась фоновая концентрация метана на оптической линии вне кюветы. По нашему мнению, это совместно с фоновой засветкой может быть одним из основных факторов, ограничивающих продемонстрированную чувствительность системы, так как однократный перенапуск метана в кювету создает его фоновую концентрацию порядка 0.01 % (100 ppm) в помещении объемом порядка 100 m^3 .

Метан легче воздуха и при утечках поднимается вверх, создавая градиенты концентрации, что усложняет измерения. В системе сканируется только оптическая линия длиной 5.8 m, поэтому неоднородное распределение газа внутри помещения и градиенты концентрации могут приводить к ошибкам измерений. Для повышения точности необходимо учитывать размеры помещения и размещать датчики в потенциальных точках утечек или скопления газа, например у вентиляционных шахт или около газового транзита.

Таким образом, в работе представлены исследования по детектированию метана при помощи перестраиваемого ККЛ. Предложена и реализована простая схема детектирования с использованием ККЛ в среднем ИК-диапазоне методом дифференциальной абсорбционной спектроскопии. Чувствительность составила около 165 ppm при использовании сложной геометрии оптической линии длиной 5.8 m, что более чем в 250 раз ниже минимальной взрывоопасной концентрации метана в атмосфере (от 44 000 до 150 000 ppm) [4,19]. Это делает метод потенциально пригодным для практического внедрения. Дальнейшее повышение чувствительности возможно за счет увеличения длины оптического пути, применения более чувствительных фотодетекторов и накопления сигнала.

Финансирование работы

Экспериментальная часть исследований выполнена при поддержке национального проекта „Наука и университеты“ (проект FSWR-2024-0004) за счет субсидии федерального бюджета на финансовое обеспече-

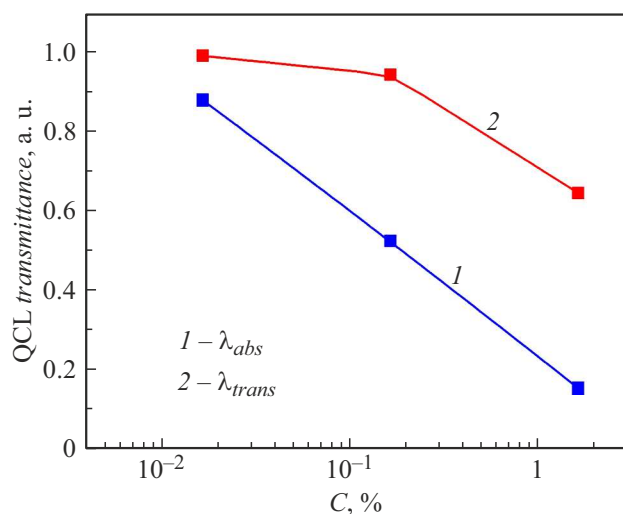


Рис. 4. Пропускание одночастотного излучения ККЛ через метан различной концентрации на линии поглощения 7658 nm (кривая 1) и на линии пропускания 7639 nm (кривая 2).

ние государственного задания на выполнение научно-исследовательских работ. Технологическая часть, связанная с изготовлением ККЛ, выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект „Физика высоких плотностей энергии. Этап 2023–2025“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Lelieveld, P.J. Crutzen, C. Brühl, *Chemosphere*, **26** (1-4), 739 (1993). DOI: 10.1016/0045-6535(93)90458-h
- [2] D. Beerling, R.A. Berner, F.T. Mackenzie, M.B. Harfoot, J.A. Pyle, *Am. J. Sci.*, **309**, 97 (2009). DOI: 10.2475/02.2009.01
- [3] K. Knittel, A. Boetius, *Ann. Rev. Microbiol.*, **63**, 311 (2009). DOI: 10.1146/annurev.micro.61.080706.093130
- [4] S. Kundu, J. Zanganeh, B. Moghtaderi, J. Loss Prev. Process Ind., **40**, 507 (2016). DOI: 10.1016/j.jlp.2016.02.004
- [5] K.K. Schwarm, C.L. Strand, V.A. Miller, R.M. Spearrin, *Appl. Phys. B*, **126** (1), 9 (2020). DOI: 10.1007/s00340-019-7358-x
- [6] Р.Ф. Казаринов, Р.А. Сурис, *ФТП*, **5** (4), 797 (1971). [R.F. Kazarinov, R.A. Suris, *Sov. Phys.—Semiconductors*, **5** (4), 707 (1971)].
- [7] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, *Science*, **264** (5158), 553 (1994). DOI: 10.1126/science.264.5158.553
- [8] G.L. Belenky, L. Shterengas, J.G. Kim, R. Martinelli, S. Suchalkin, M.V. Kisin, *Proc. SPIE*, **5732** (2005). DOI: 10.1117/12.584729
- [9] I. Vurgaftman, R. Weih, M. Kamp, J.R. Meyer, C.L. Canedy, C.S. Kim, M. Kim, W.W. Bewley, C.D. Merritt, J. Abell, *J. Phys. D*, **48**, 123001 (2015). DOI: 10.1088/0022-3727/48/12/123001
- [10] M. Ebrahimzadeh, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **361**, 2731 (2003). DOI: 10.1098/rsta.2003.1284
- [11] В.В. Дюделев, Е.Д. Черотченко, И.И. Врубель, Д.А. Михайлов, Д.В. Чистяков, В.Ю. Мыльников, С.Н. Лосев, Е.А. Когновицкая, А.В. Бабичев, А.В. Лютецкий, С.О. Слипенченко, Н.А. Пихтин, А.В. Абрамов, А.Г. Гладышев, К.А. Подгаецкий, А.Ю. Андреев, И.В. Яроцкая, М.А. Ладугин, А.А. Мармалюк, И.И. Новиков, В.И. Кучинский, Л.Я. Карачинский, А.Ю. Егоров, Г.С. Соколовский, *УФН*, **194** (1), 98 (2024). DOI: 10.3367/UFNr.2023.05.039543 [V.V. Dudelev, E.D. Cherotchenko, I.I. Vruble, D.A. Mikhailov, D.V. Chistyakov, V.Yu. Mylnikov, S.N. Losev, E.A. Kognovitskaya, A.V. Babichev, A.V. Lutetskiy, S.O. Slipchenko, N.A. Pikhtin, A.V. Abramov, A.G. Gladyshev, K.A. Podgaetskiy, A.Yu. Andreev, I.V. Yarotskaya, M.A. Ladugin, A.A. Marmalyuk, I.I. Novikov, V.I. Kuchinskii, L.Ya. Karachinsky, A.Yu. Egorov, G.S. Sokolovskii, *Phys. Usp.*, **67** (1), 92 (2024). DOI: 10.3367/UFNe.2023.05.039543].
- [12] В.В. Дюделев, Е.Д. Черотченко, И.И. Врубель, Д.А. Михайлов, Д.В. Чистяков, С.Н. Лосев, А.В. Бабичев, А.В. Лютецкий, С.О. Слипенченко, Н.А. Пихтин, А.Г. Гладышев, К.А. Подгаецкий, А.Ю. Андреев, И.В. Яроцкая, М.А. Ладугин, А.А. Мармалюк, И.И. Новиков, Д.С. Папылев, С.А. Чаклов, В.И. Кучинский, Л.Я. Карачинский, А.Ю. Егоров, Г.С. Соколовский, *Письма в ЖТФ*, **50** (22), 65 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.22.59140.20116 [V.V. Dudelev, E.D. Cherotchenko, I.I. Vruble, D.A. Mikhailov, D.V. Chistyakov, S.N. Losev, A.V. Babichev, A.V. Lyutetskii, S.O. Slipchenko, N.A. Pikhtin, A.G. Gladyshev, K.A. Podgaetskiy, A.Yu. Andreev, I.V. Yarotskaya, M.A. Ladugin, A.A. Marmalyuk, I.I. Novikov, D.S. Papylev, S.A. Chakhlov, V.I. Kuchinskii, L.Ya. Karachinsky, A.Yu. Egorov, G.S. Sokolovskii, *Tech. Phys. Lett.*, **50** (11), 115 (2024). DOI: 10.61011/TP.2024.11.59682.20116].
- [13] E. Cherotchenko, V. Dudelev, D. Mikhailov, G. Savchenko, D. Chistyakov, S. Losev, A. Babichev, A. Gladyshev, I. Novikov, A. Lutetskiy, D. Veselov, S. Slipchenko, D. Denisov, A. Andreev, I. Yarotskaya, K. Podgaetskiy, M. Ladugin, A. Marmalyuk, N. Pikhtin, L. Karachinsky, V. Kuchinskii, A. Egorov, G. Sokolovskii, *Nanomaterials*, **12**, 3971 (2022). DOI: 10.3390/nano12223971
- [14] В.В. Дюделев, Д.А. Михайлов, А.В. Бабичев, Г.М. Савченко, С.Н. Лосев, Е.А. Когновицкая, А.В. Лютецкий, С.О. Слипенченко, Н.А. Пихтин, А.Г. Гладышев, Д.В. Денисов, И.И. Новиков, Л.Я. Карачинский, В.И. Кучинский, А.Ю. Егоров, Г.С. Соколовский, *Квантовая электроника*, **50** (11), 989 (2020). [V.V. Dudelev, D.A. Mikhailov, A.V. Babichev, G.M. Savchenko, S.N. Losev, E.A. Kognovitskaya, A.V. Lyutetskii, S.O. Slipchenko, N.A. Pikhtin, A.G. Gladyshev, D.V. Denisov, I.I. Novikov, L.Ya. Karachinsky, V.I. Kuchinskii, A.Yu. Egorov, G.S. Sokolovskii, *Quantum Electron.*, **50** (11), 989 (2020). DOI: 10.1070/QEL17396].
- [15] H.I. Schiff, *Proc. SPIE*, **1433** (1991).
- [16] F. Xie, C. Caneau, H.P. LeBlanc, N.J. Visovsky, S. Coleman, L.C. Hughes, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **18** (5), 1605 (2012). DOI: 10.1109/JSTQE.2012.2193876
- [17] Д.И. Курицын, А.В. Антонов, С.В. Морозов, В.А. Анфертьев, М.Б. Черняева, В.Л. Вакс, В.В. Дюделев, Д.А. Михайлов, Д.В. Чистяков, Н.Г. Дерягин, С.О. Слипенченко, А.В. Лютецкий, А.Г. Гладышев, А.В. Бабичев, Л.Я. Карачинский, И.И. Новиков, Н.А. Пихтин, А.Ю. Егоров, Г.С. Соколовский, В.И. Гавриленко, *Письма в ЖТФ*, **50** (5), 23 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.05.57180.19746 [D.I. Kuritsyn, A.V. Antonov, S.V. Morozov, V.A. Anferte, M.B. Chernyaeva, V.L. Vaks, V.V. Dudelev, D.A. Mikailov, D.V. Chistyakov, N.G. Deryagin, S.O. Slipchenko, A.V. Lyutetskii, A.G. Gladyshev, A.V. Babichev, L.Ya. Karachinsky, I.I. Novikov, N.A. Pikhtin, A.Yu. Egorov, G.S. Sokolovskii, V.I. Gavrilenco, *Tech. Phys. Lett.*, **50** (3), 21 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.05.57180.19746].
- [18] A. Reyes-Reyes, Z. Hou, E. van Mastrigt, R.C. Horsten, J.C. de Jongste, M.W. Pijnenburg, N. Bhattacharya, *Opt. Express*, **22** (15), 18299 (2014). DOI: 10.1364/oe.22.018299
- [19] ГОСТ Р 52136–2003