

ВОЛОКОННЫЕ ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА ДЛЯ МОНИТОРИНГА ПРИМЕСНЫХ И АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

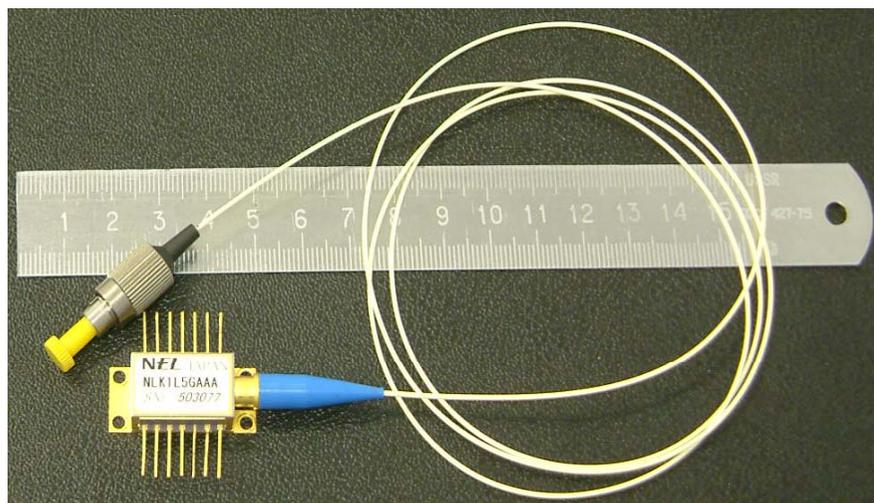
Я.Я. Понуровский

*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН,
ул. Вавилова. 38, 119991 Москва, Россия*

[*jak@nsc.gpi.ru*](mailto:jak@nsc.gpi.ru)

Почему диодные лазеры?

В ДЛ все необходимые компоненты лазера (активный элемент, накачка, резонатор) находятся в одном полупроводниковом чипе.

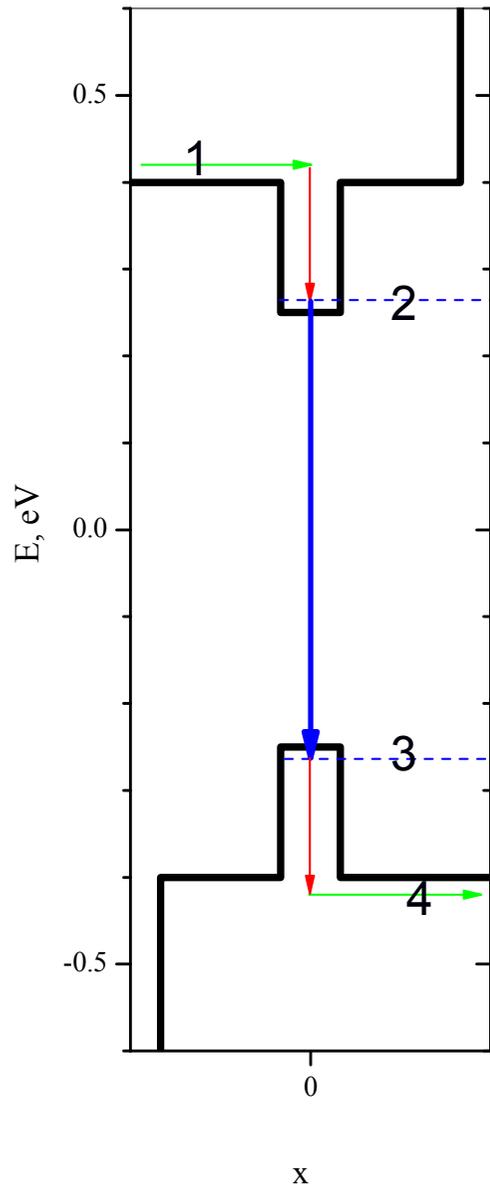


Полупроводник в качестве активного элемента обеспечивает максимально возможную эффективность лазерной генерации по сравнению с другими типами лазеров [Нобелевская лекция Н.Г.Басова]. Данное обстоятельство определяет миниатюрность ДЛ.

Оптимизированная инжекционная накачка обеспечивает КПД от розетки на уровне 90 %. Уже сегодня серьезно рассматривается, что в будущем освещение будет обеспечиваться подобными системами.

Наконец, встроенный резонатор – отсутствие технических шумов, типичных для других типов лазеров и достижение фундаментального предела чувствительности, обусловленного квантовыми шумами излучения.

Диодные лазеры



Энергетическая диаграмма и принцип работы ДЛ.

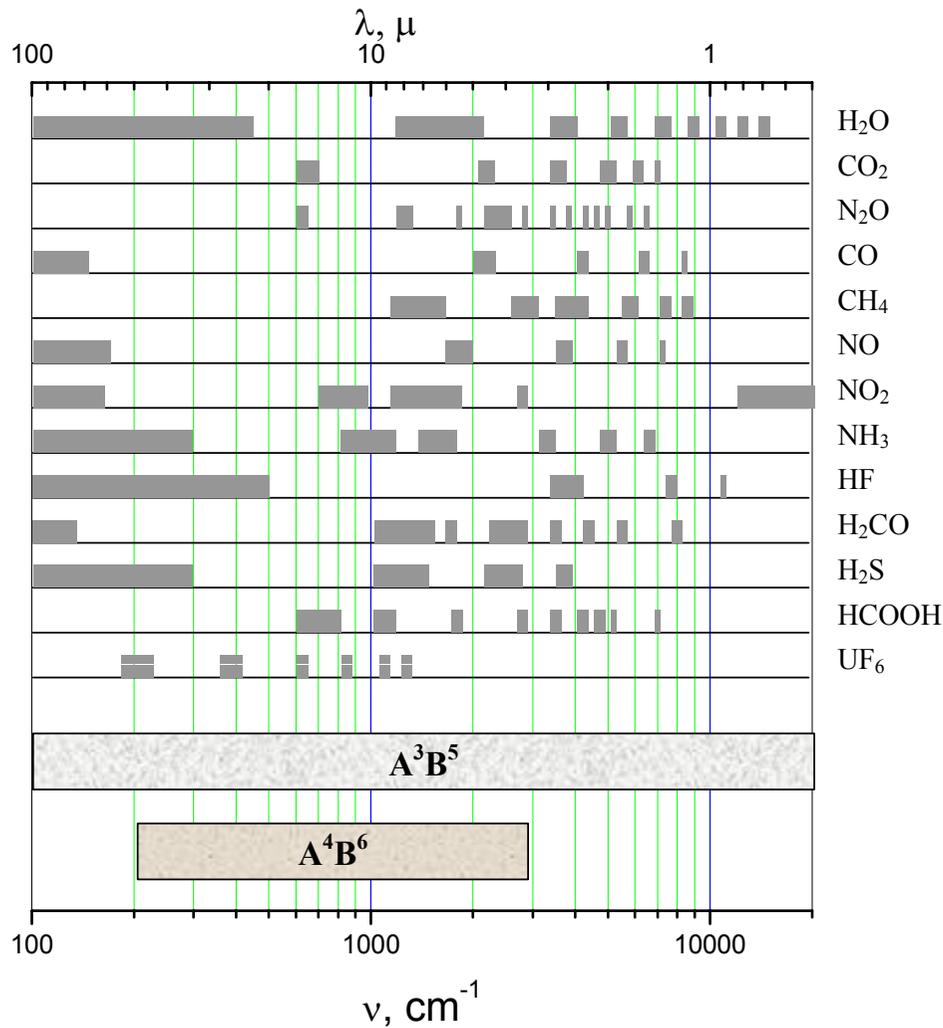
Накачка осуществляется прямой инжекцией носителей тока (высокая эффективность) в зону проводимости.

Видно, что в ДЛ реализуется оптимальная четырехуровневая схема генерации. В других типах лазеров уровни энергии задаются природой. В ДЛ эти уровни могут быть оптимизированы технологически.

В современных ДЛ расстояния между уровнями 1-2 и 3-4 (красный) находятся в резонансе с энергией оптических фононов, что обеспечивает времена релаксации на уровне 0.1 псек и низкие пороговые токи ~ мА.

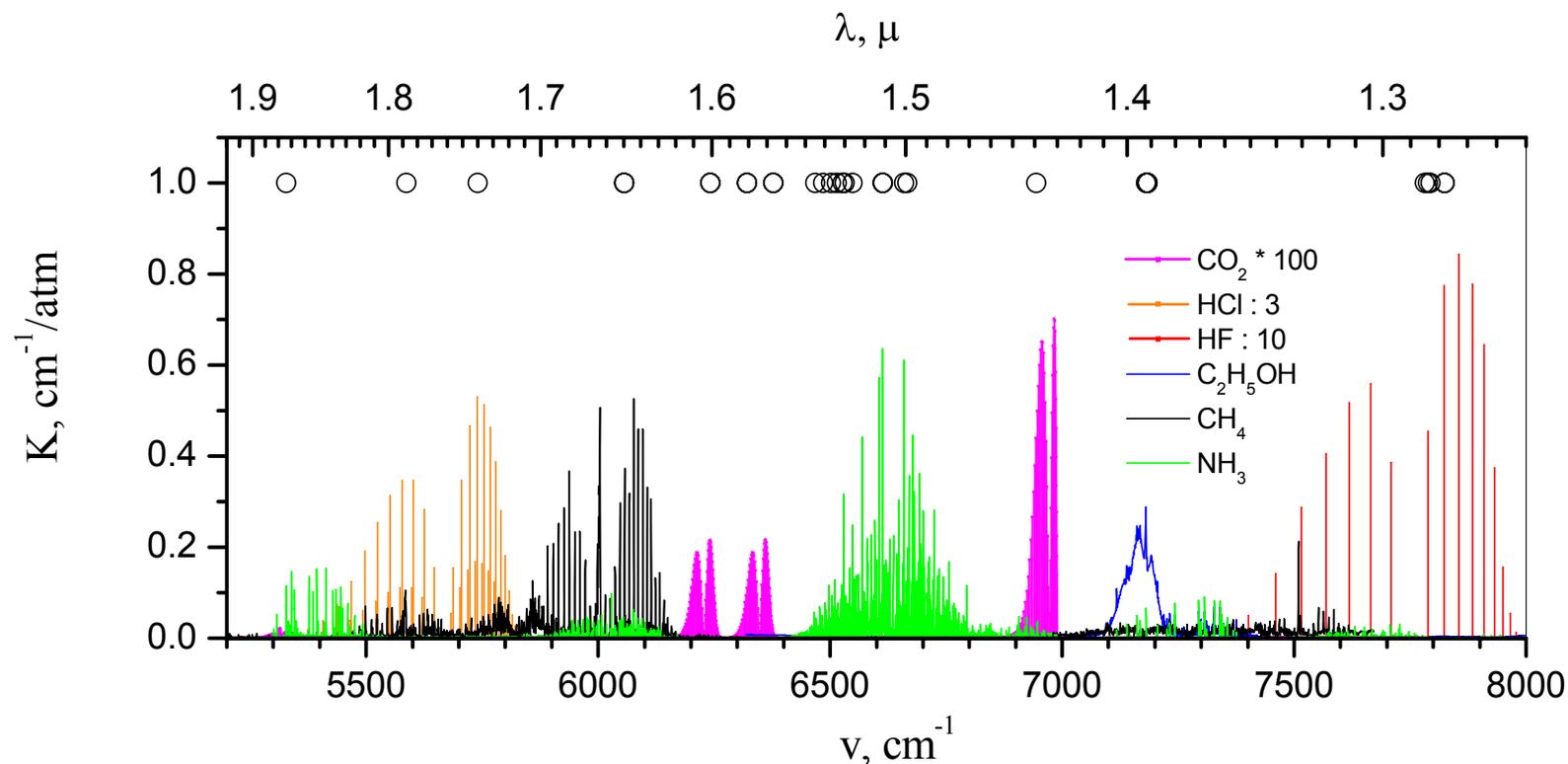
Частота генерации (2-3 синий) может быть сделана любой.

Диодные лазеры



Существующие в настоящее время типы ДЛ перекрывают огромный спектральный диапазон от ближнего УФ до ТГц диапазона, где располагаются полосы поглощения различных молекул. Это позволяет на единой аппаратной и методической основе обеспечить их детектирование, используя единые аппаратные и методические средства.

Диодные лазеры и спектры молекул в ближнем ИК диапазоне



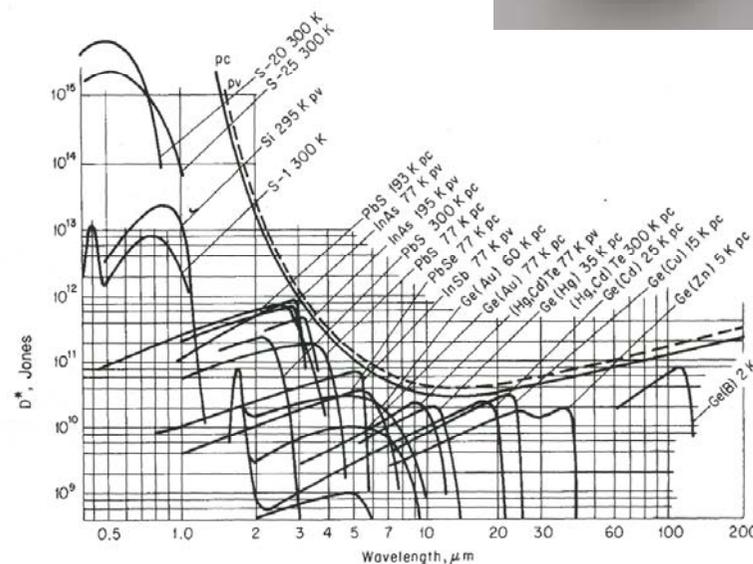
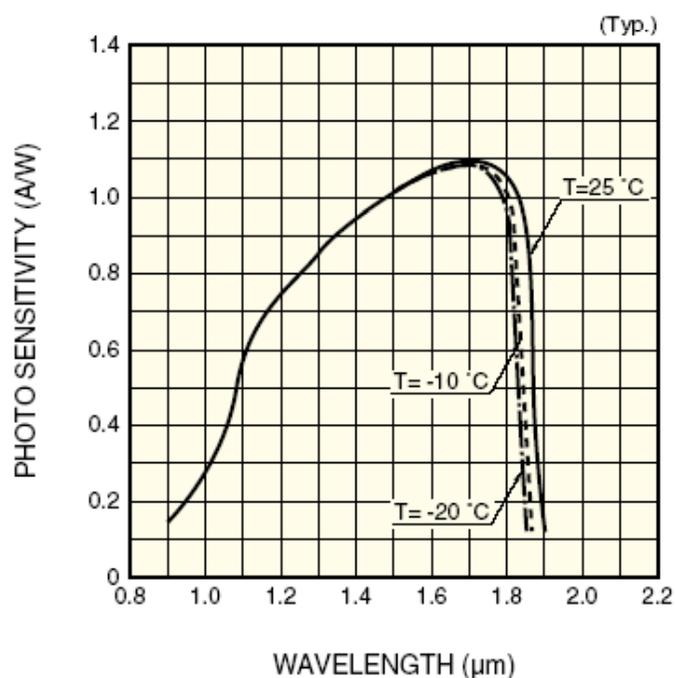
Практически все молекулы имеют полосы поглощения между 1 и 2 μ (ближний ИК). Расположенные в этом спектральном диапазоне обертона являются характеристическими для связей С-Н, N-Н, О-Н и т.д. Здесь же работают выпускаемые промышленностью диодные лазеры (срок службы 500000 час.). Белые кружки описывают линейку ДЛ, имеющуюся в отделе ДЛС. Для практических применений важно то, что этот диапазон безопасен для глаз.

Фото-приемник

Нами традиционно используются InGa As пин фотодиоды фирмы “Hamamatsu”.



■ Spectral response



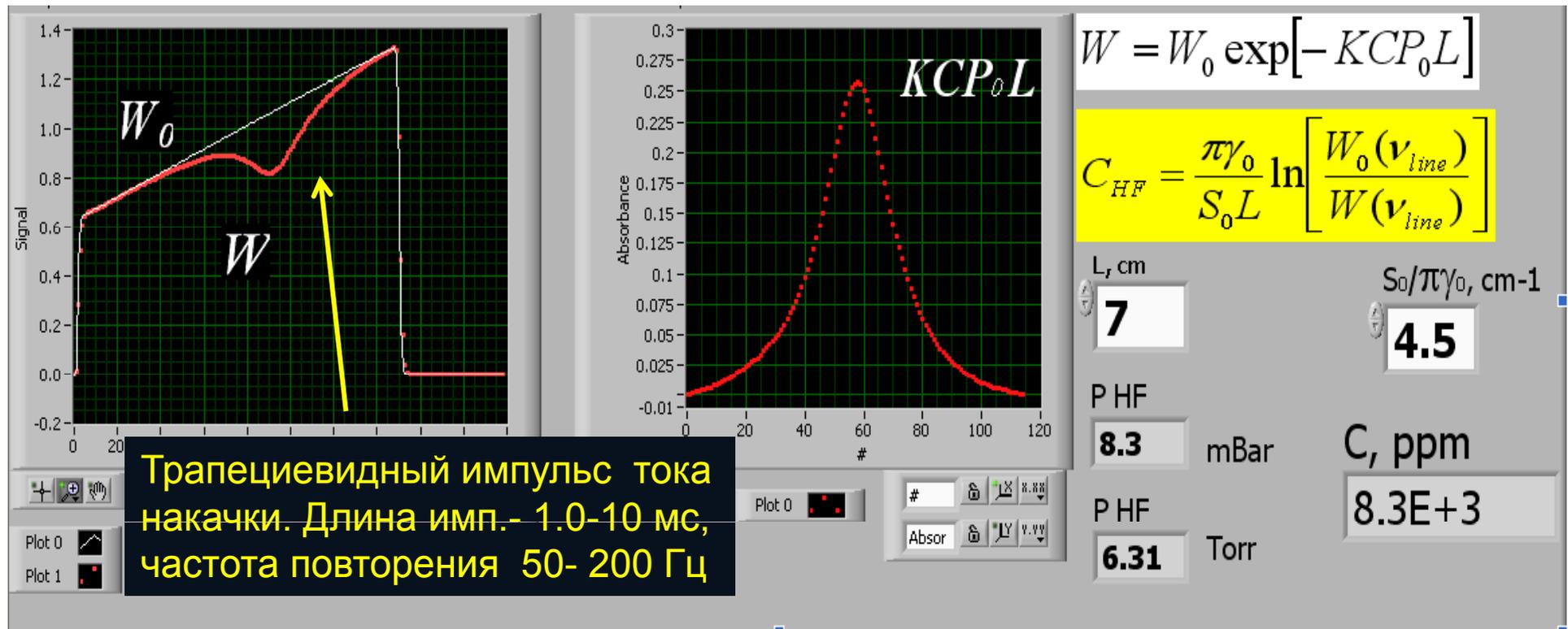
D^* [1] – обнаружительная способность. Величина, обратная D^* , характеризует шумы ФП или NEP (Noise Equivalent Power) - мощность, эквивалентную шуму. - $2 \cdot 10^{-12} \text{ W/Hz}^{1/2}$

1. R.Smith, R.Chasmar, Detection and measurement of infrared radiation, Oxford University, London, (1957)

Принцип работы в ДЛС

Форма регистрируемого сигнала без и при наличии поглощения молекулы HF.

Спектр поглощения молекулы HF ($L = 7$ см, $P_0 = 1$ Bar), что позволяет определить ее парциальное давление.

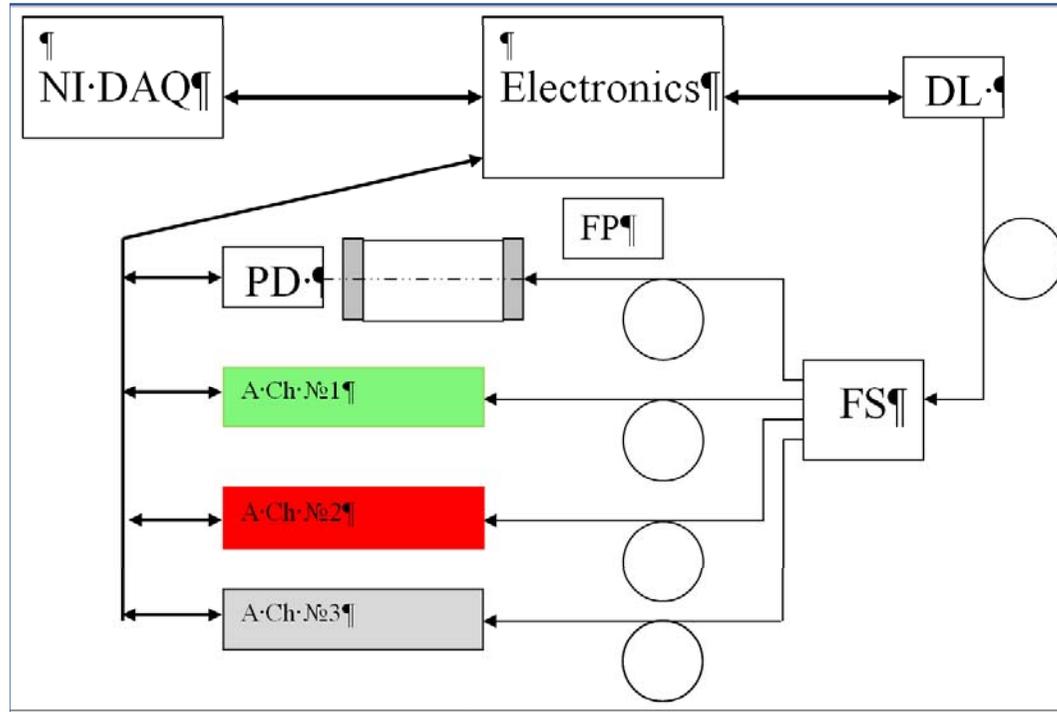


Шумы и помехи регистрируемого сигнала определяют уровень предельно обнаружимой концентрации детектируемой молекулы.

Измерения примесей CH_4 , C_2H_4 , H_2O , NH_3 , H_2S и CO_2 в процессе получения высокочистых гидридов

- Высокочистые вещества неорганические гидриды, хлориды и металлоорганические соединения играют важную роль в развитии таких областей науки, как физика полупроводников, микроэлектроника и волоконная оптика.. Содержание примесей в этих веществах не должно превышать $10^{-7}\%$ (мол.).
- Необходим непрерывный контроль-мониторинг примесей в процессе очистки гидридов. Система должна обладать следующими параметрами: простота эксплуатации, надежность, высокая чувствительность и быстроедействие, селективность.
- Цель-разработка высокочувствительной аппаратуры для аналитического контроля газообразных примесей: воды, двуокиси углерода, аммиака, сероводорода, метана, этилена в процессе ректификации высокочистых гидридов: аммиака, арсина, фосфина методом ДЛС. ОКР «Гидриды-ДЛС».

Блок-схема ДЛС



Принципиальная Блок-схема
многоканального газоанализатора
на базе РОС ДЛ С волоконным
выводом излучения

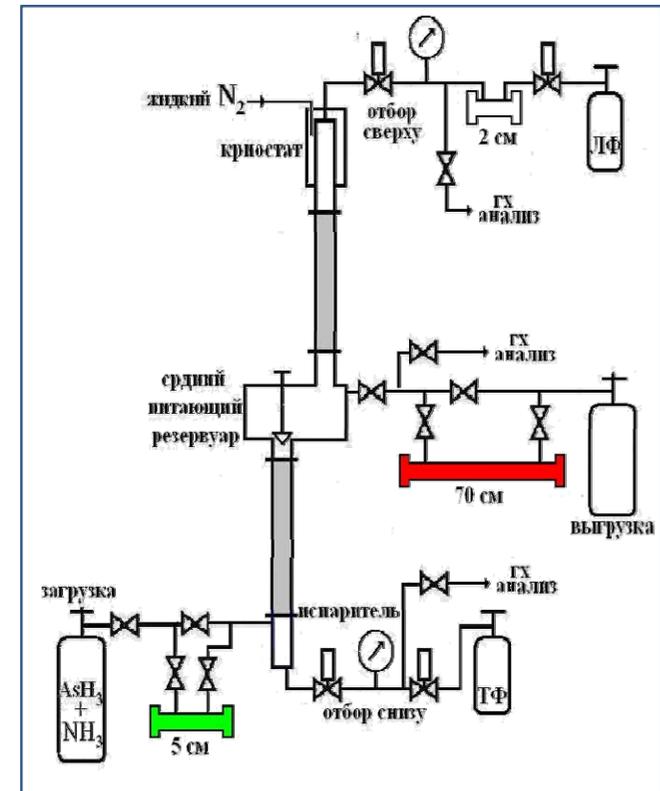
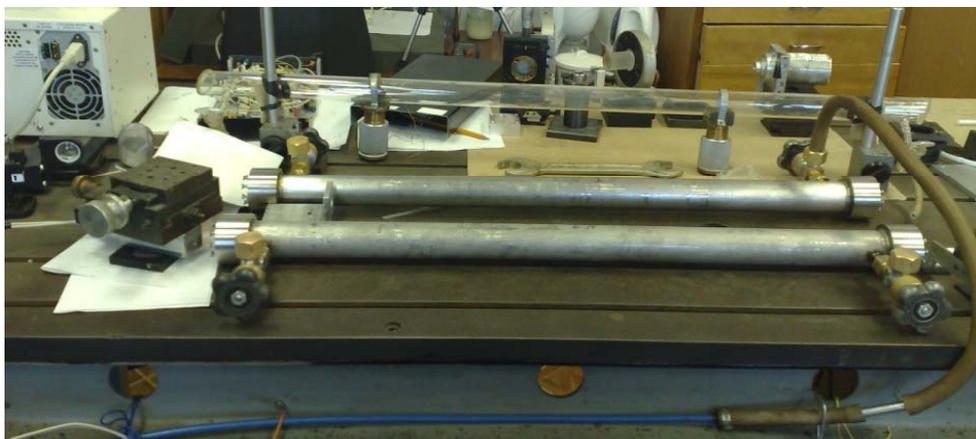
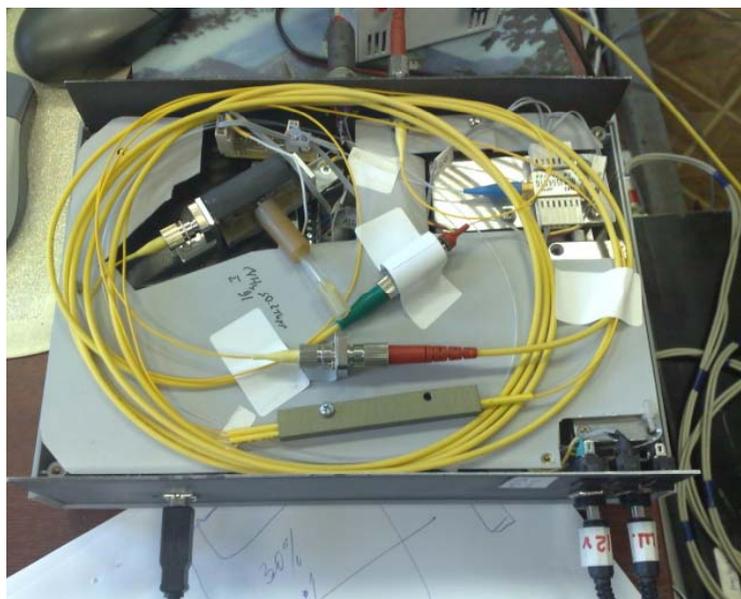
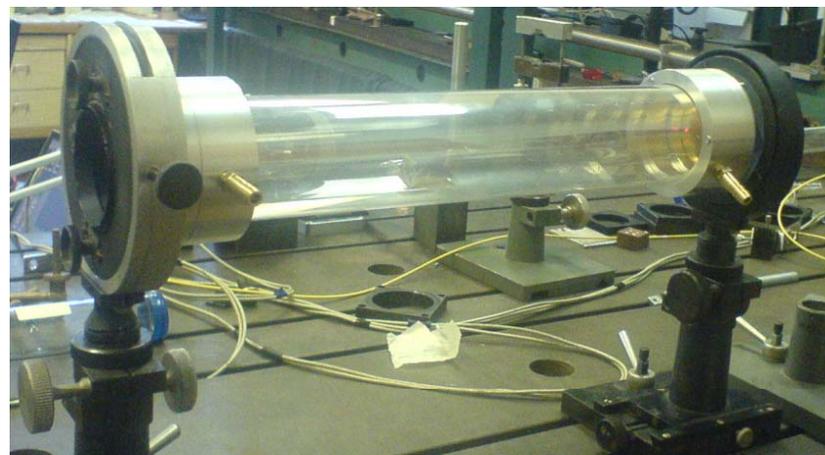


Схема подключения оптических кювет в
газовую систему ректификационных колонн

Компоненты газоанализатора

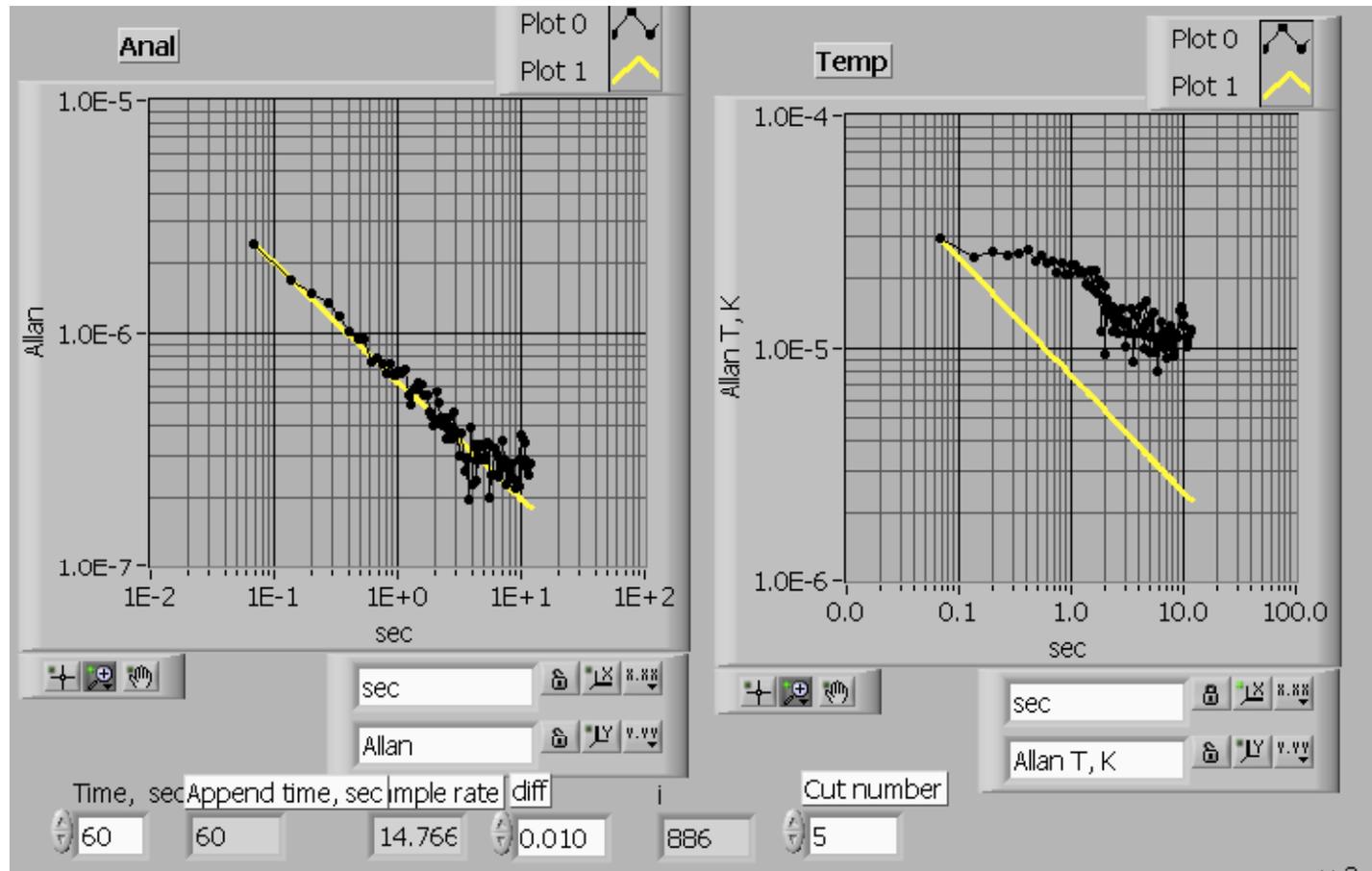


L=70 см, 140 см



Кювета Эрио L= 1700 см,¹⁰

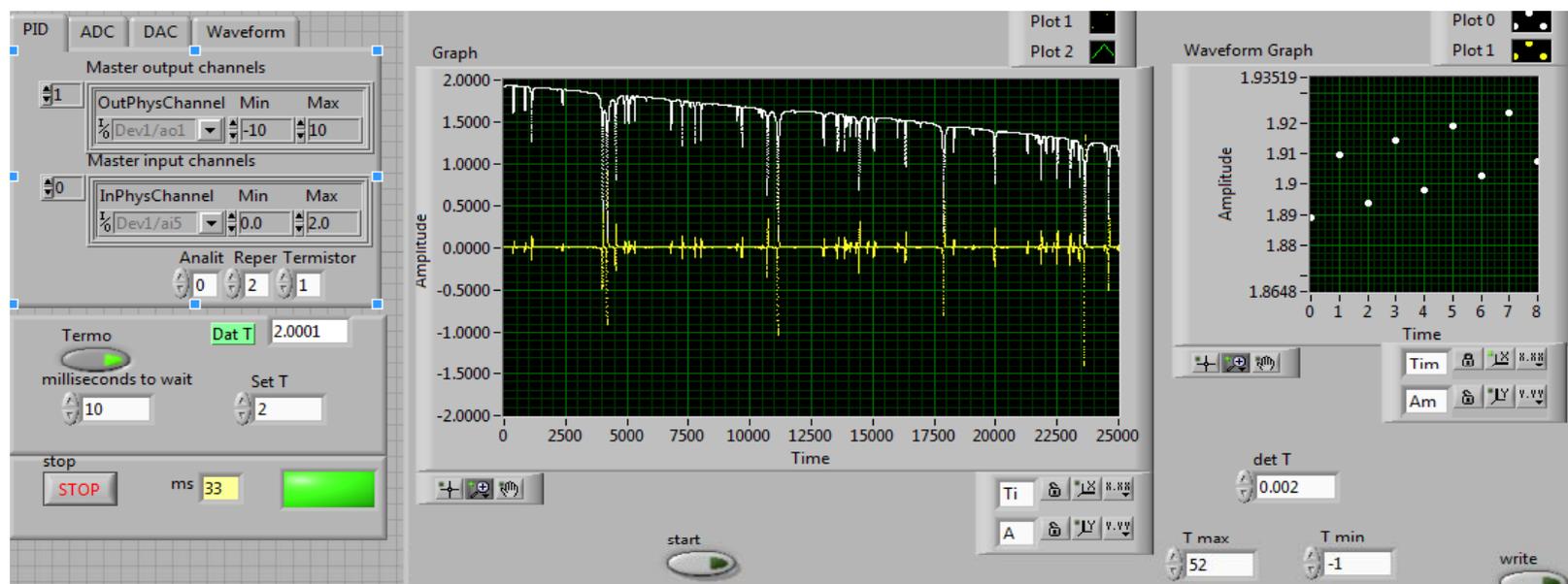
Шумы оптоэлектронного тракта ДЛС



Функция Allan-std (черные точки графика) определяет величины шумов оптоэлектронного тракта системы в зависимости от времени накопления. Желтые линии – расчетная Allan-std при заданной величине шумов дискрета ЦАП/АЦП - платы. Минимально детектируемое поглощение при времени усреднения 5 сек. достигает величины $3 \cdot 10^{-7}$. В реальных измерениях необходимо учитывать изменения базовой линии ДЛ, приводящей к уменьшению чувствительности. 11

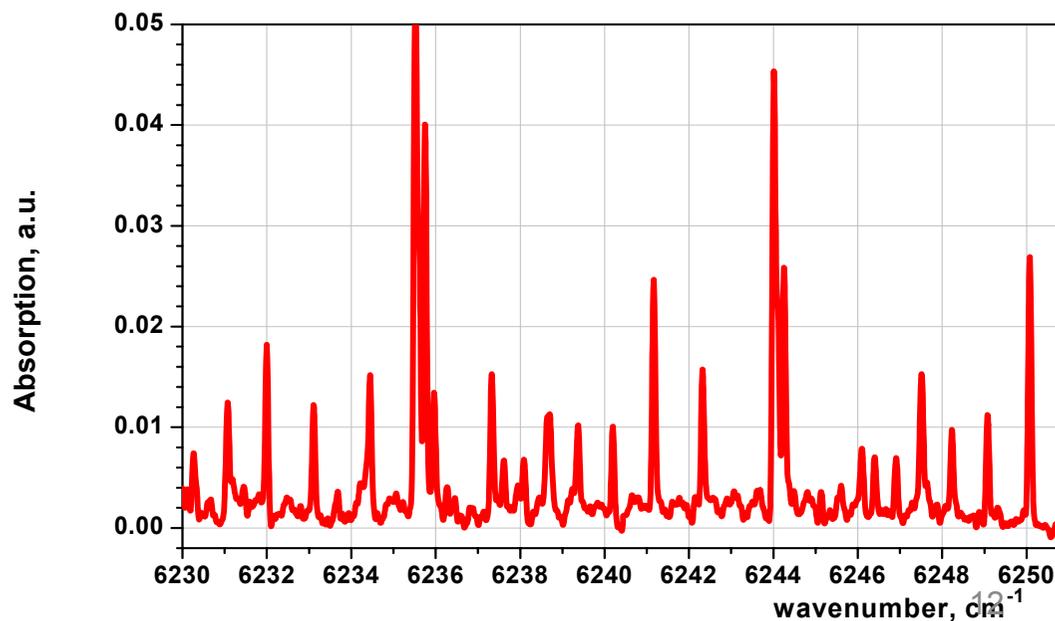
Алгоритмы и программы

Программа “Panorama” для записи панорамных спектров

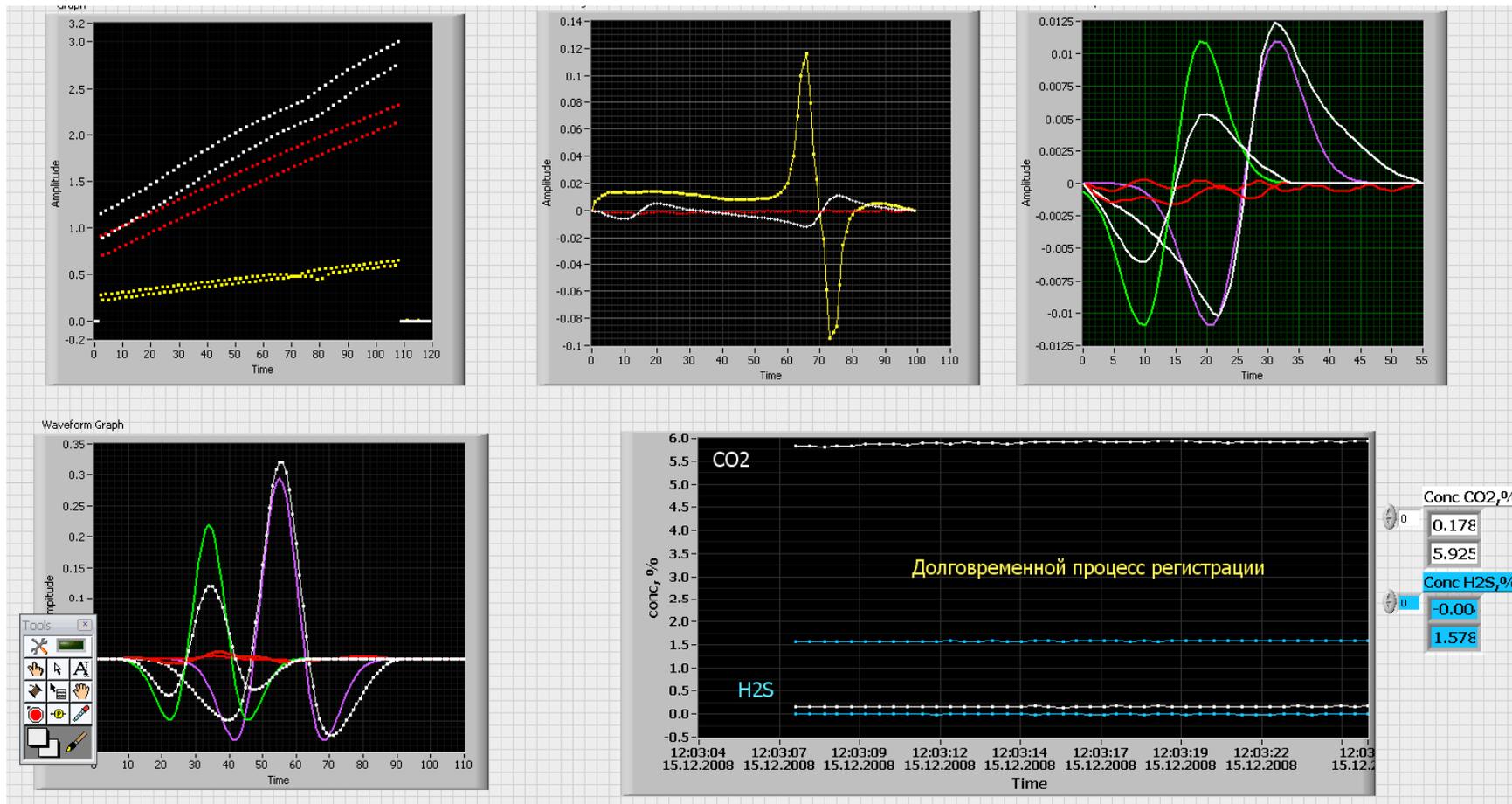


Вид программы “Panorama” для записи панорамных спектров поглощения в диапазоне перестройки ДЛ (-5, до +55 °С). Используется для нахождения оптимальных спектр. областей детектирования молекул. Время записи –несколько минут, спектр. диапазон -30 см⁻¹, спектр. разр. -0,0004 см⁻¹

Спектр поглощения чистого арсина в области 1,6 мкм

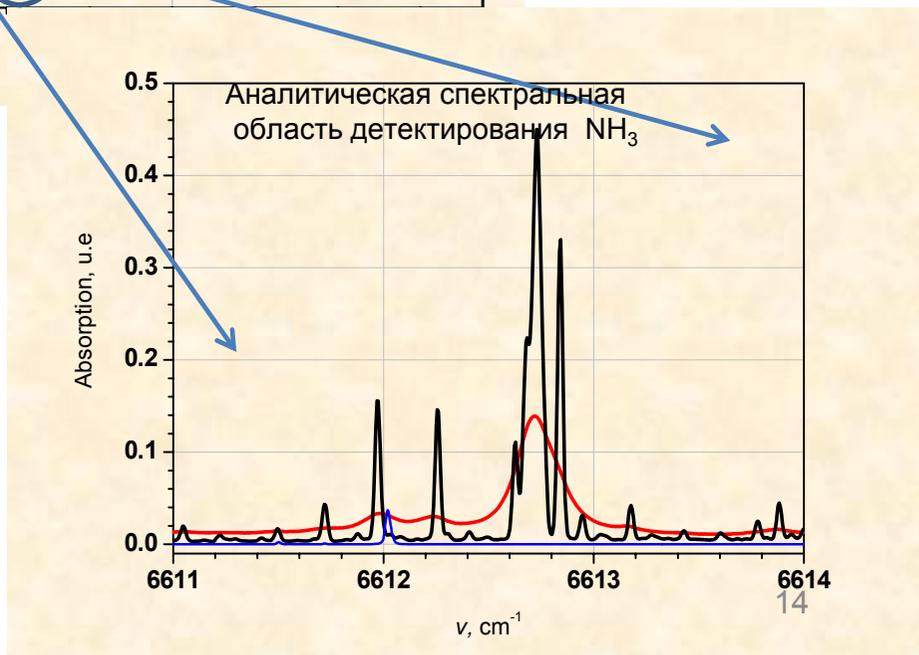
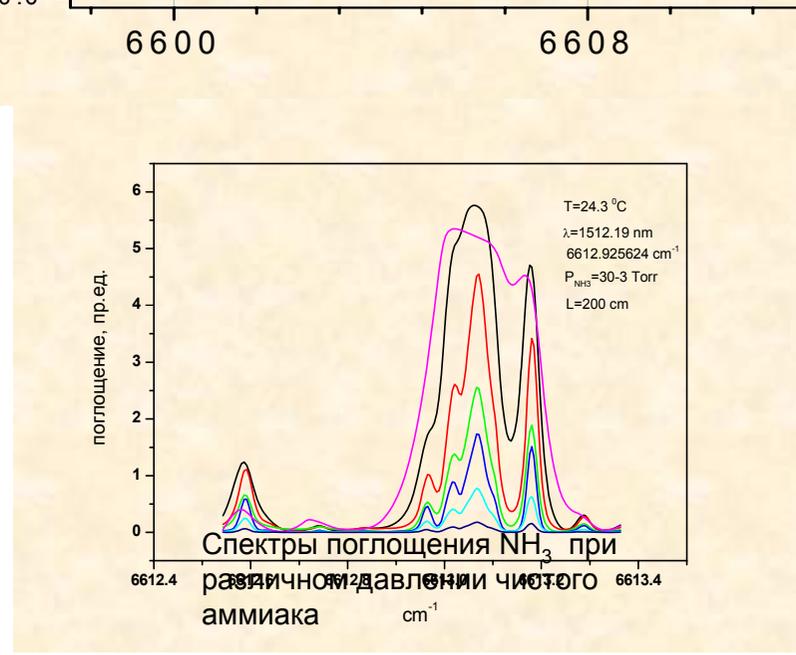
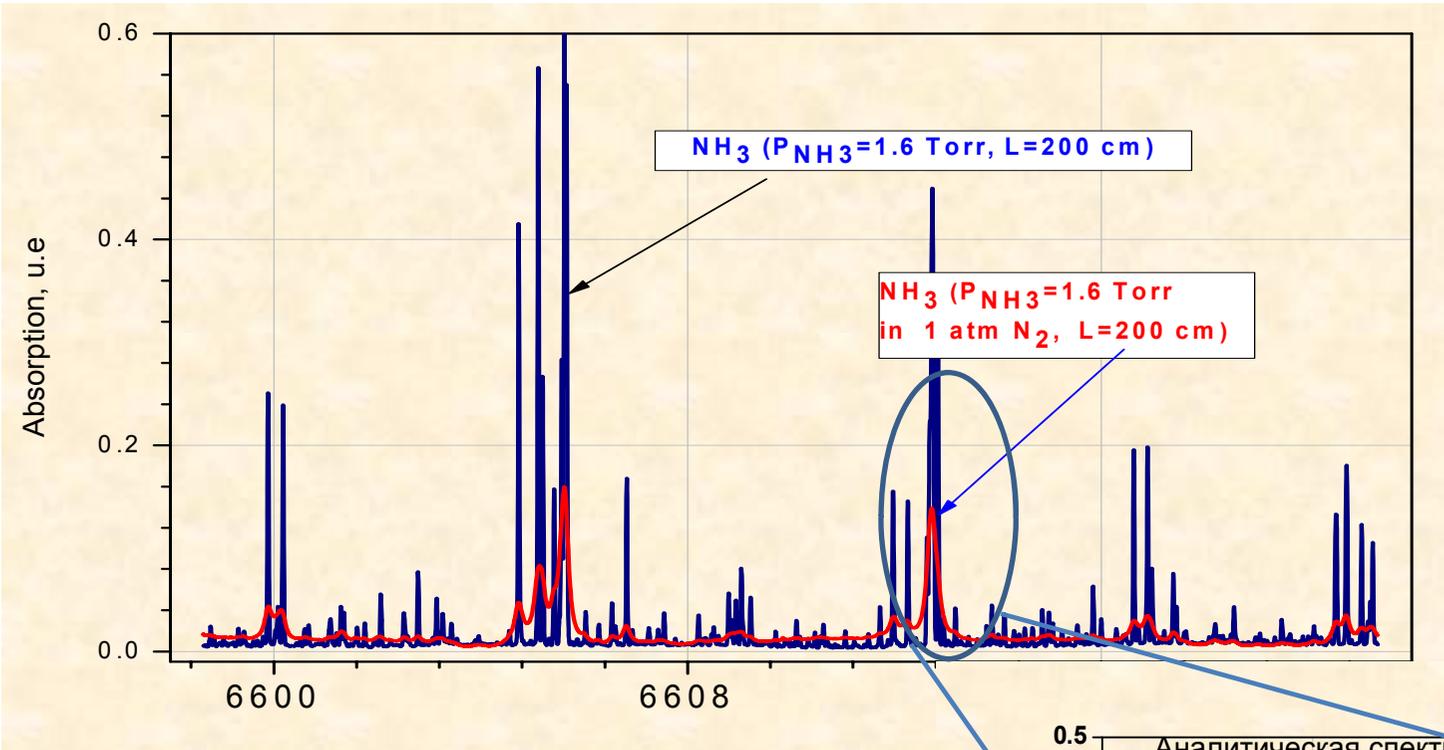


Модуляционный режим детектирования

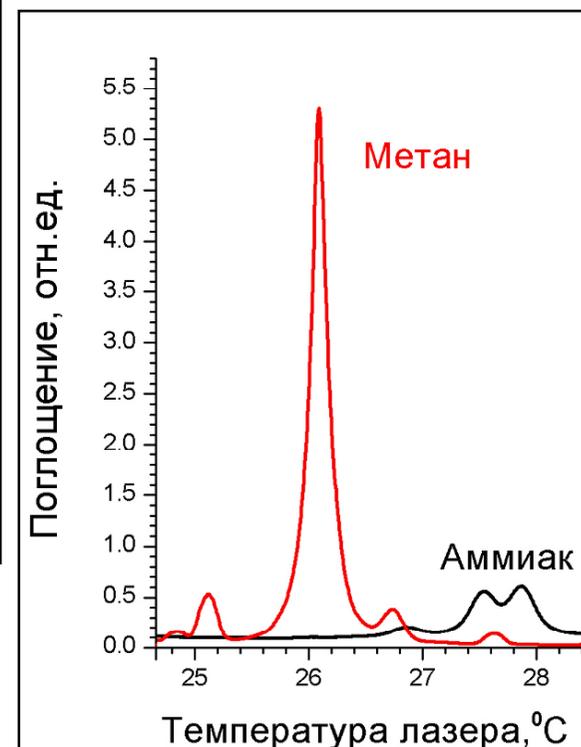
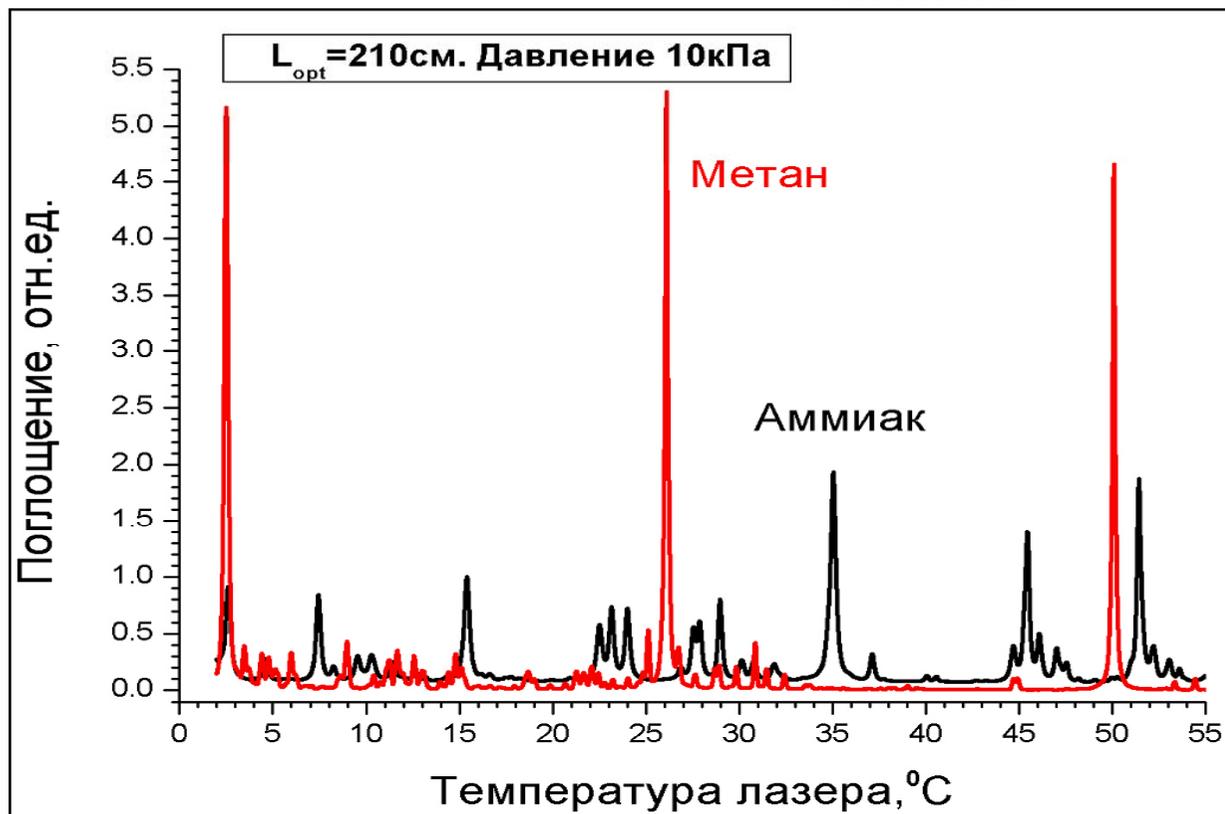


Используется режим модуляции тока накачки ДЛ. Проводится оптимальная фильтрация сигналов и измерение содержания в аналитическом канале относительно реперного, который калибруется.

Измерения NH₃ в диапазоне $\lambda=1,51$ мкм.

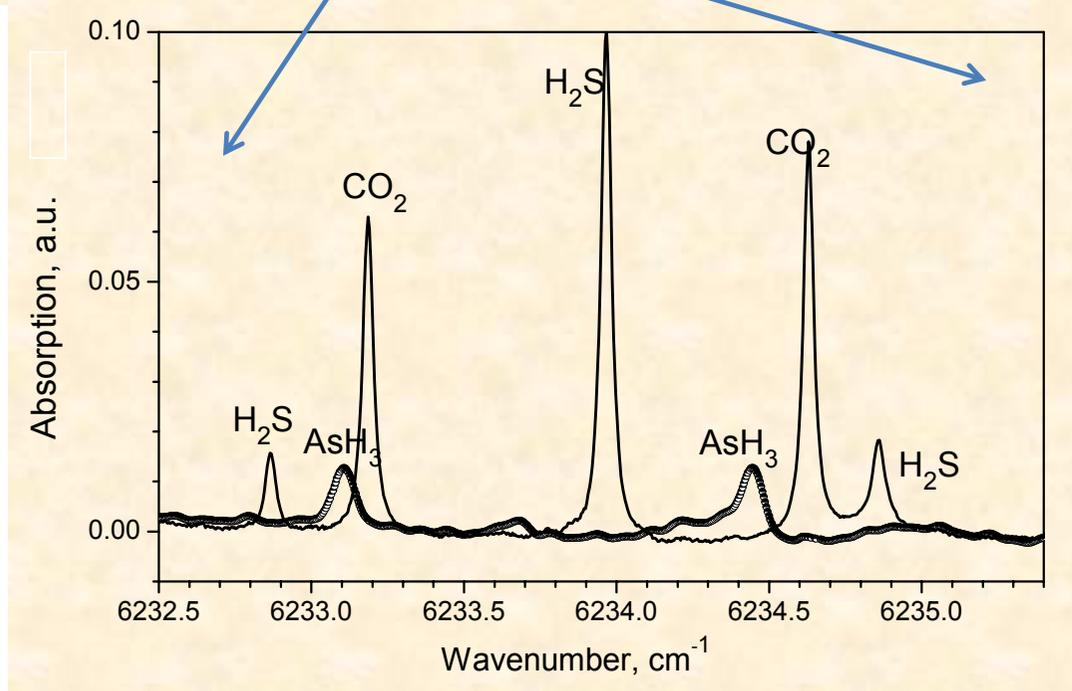
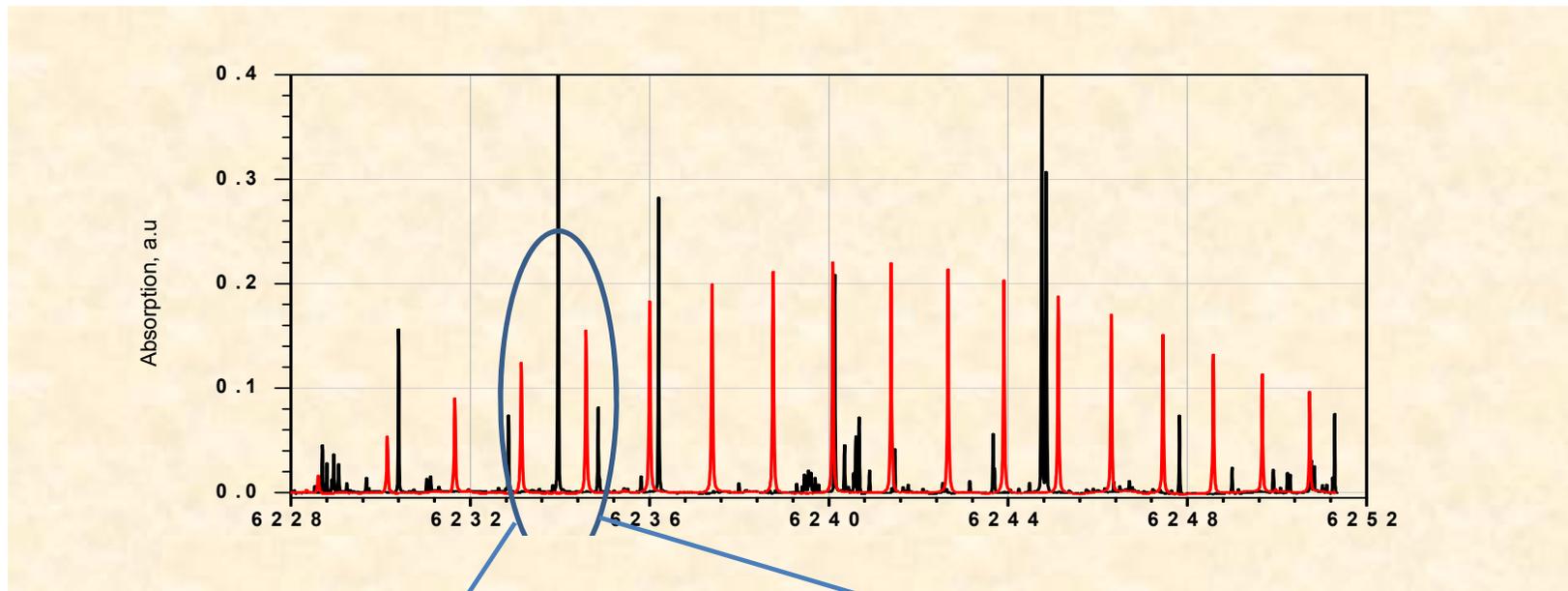


Измерения CH_4 в NH_3 в диапазоне $\lambda=1,65$ МКМ.

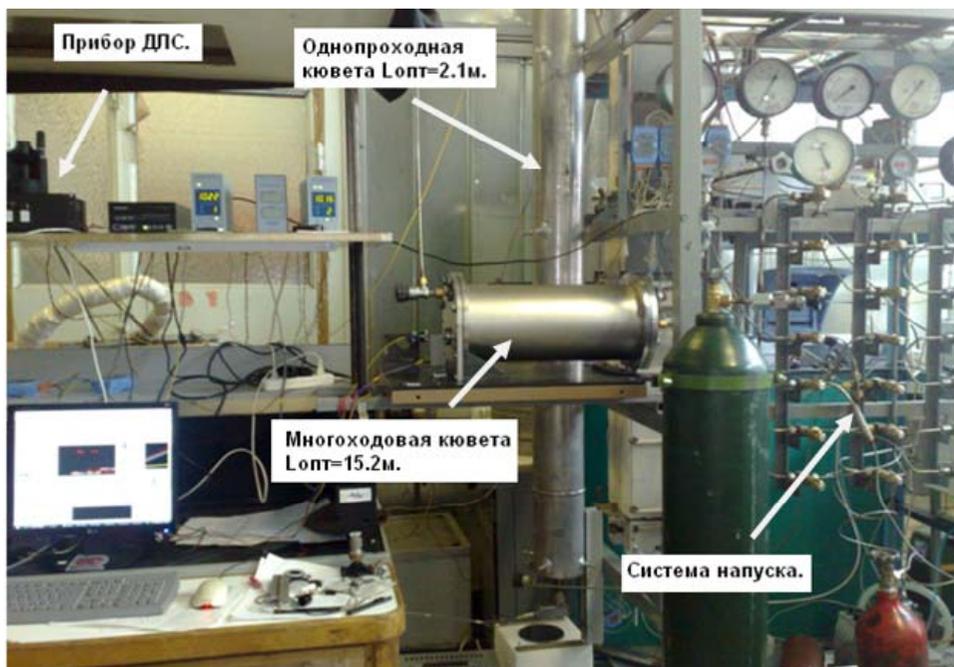


Смесь CH_4 с NH_3 . Концентрация метана 12%

Измерения CO_2 и H_2S в диапазоне $\lambda=1,60$



P_{AsH_3} 0.1 atm
 CO_2 (46 %), H_2S
(5.4%) in Ar 0.2 atm,
 L_{cell} 140 cm

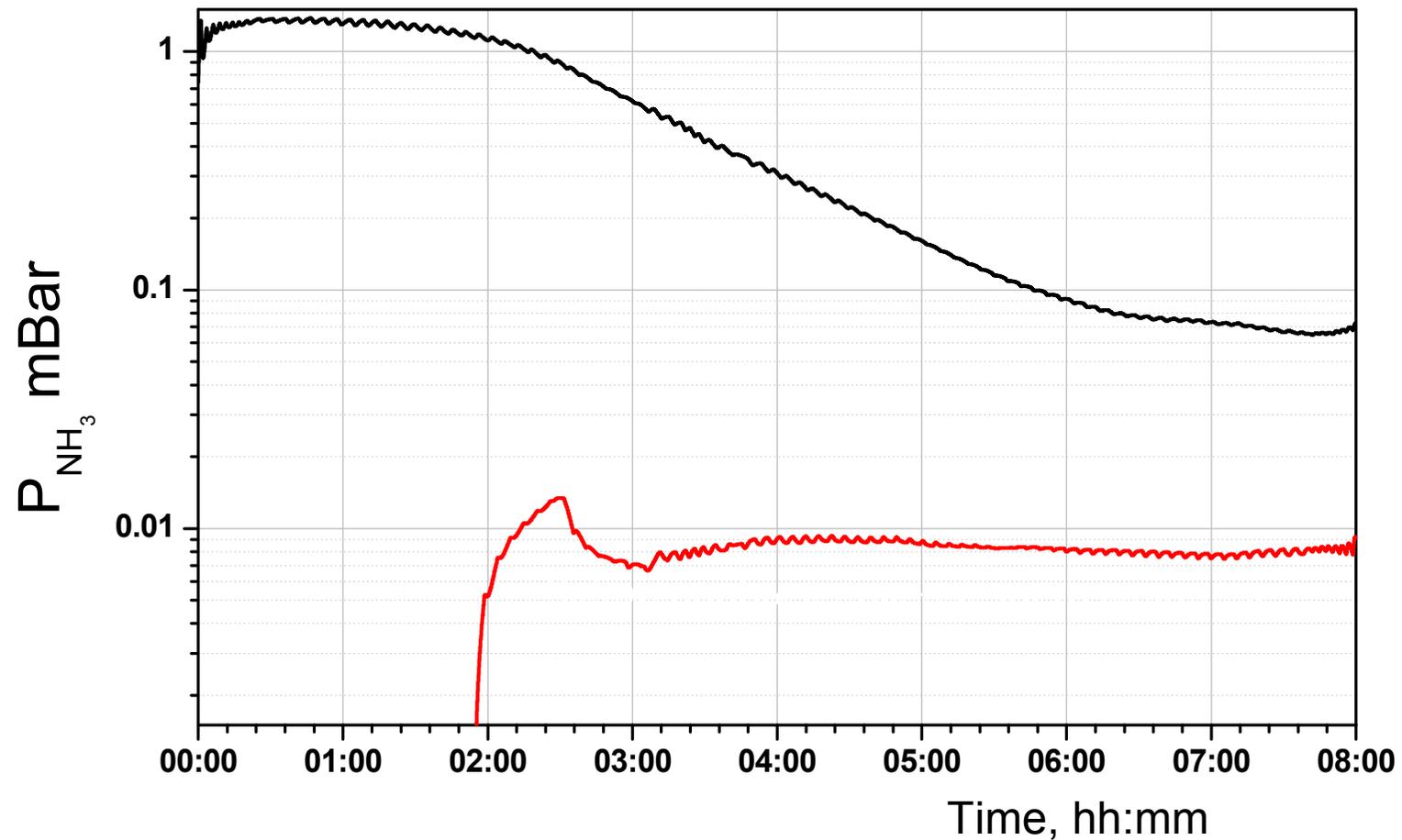


ДЛ газоанализатор для определения этилена в моносилане

Таблица
 Линейка ДЛ газоанализаторов для детектирования примесей в гидридах созданная в ОДЛС ИОФ РАН

Молекула	Спектр. диапазон, мкм	Гидрид	Чувствительность, % об
H ₂ O	1,391	NH ₃ , PH ₃	1*10 ⁻⁴
NH ₃	1,513	AsH ₃	5*10 ⁻⁵
C ₂ H ₄	1,635	SiH ₄	1*10 ⁻⁴
CH ₄	1,651	SiH ₄	4*10 ⁻⁵
CO ₂	1,601	PH ₃ , SiH ₄ , AsH ₃	1*10 ⁻³
H ₂ S	1,601	AsH ₃	1*10 ⁻³
C ₂ H ₂	1,531	PH ₃ , SiH ₄	1*10 ⁻⁴

Долговременные измерения примеси NH_3 в процессе ректификации высокочистого фосфина



Дистанционное детектирование ВВ аммиачной группы

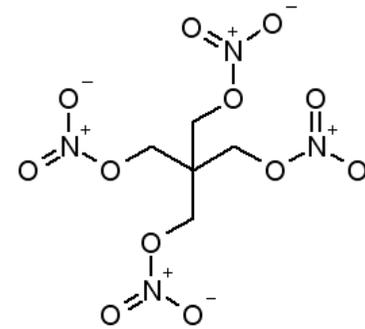
В настоящее время обнаружение взрывчатых веществ (ВВ) является крайне актуальной задачей. Огромное количество исследователей во всем мире работают в этом направлении. Однако не только дистанционное, но и неконтактное обнаружение ВВ остается нерешенной задачей [1, 2].

Реализовано дистанционное (более 100 м) обнаружение ВВ аммиачной группы, основанное на детектировании продуктов их естественного распада [3].

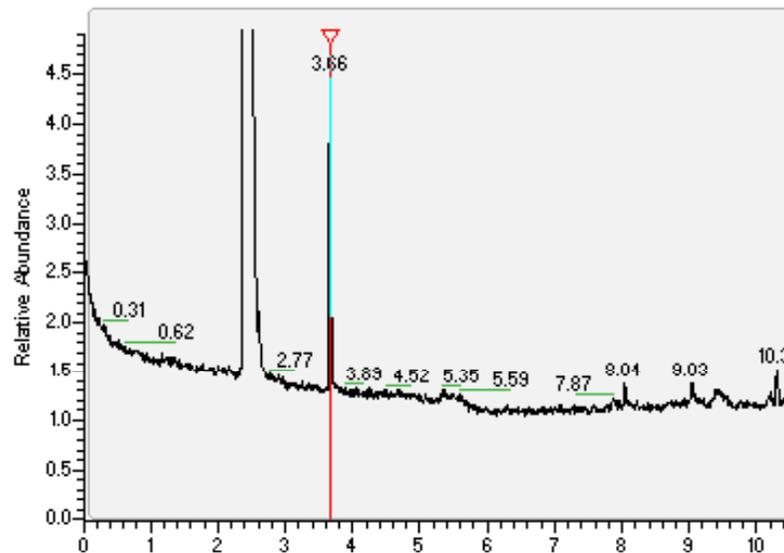
Детектирование осуществлялось методами Диодной Лазерной Спектроскопии (ДЛС). Достигнут уровень минимально-обнаружимой концентрации продуктов распада ВВ аммиачной группы - 10^{-9} % объемных, что позволило в условиях полигона обнаружить образец ВВ в оболочке на расстоянии 120 м.

1. J.Steinfeld, J.Wormhoudt, Explosives detection: a challenge for physical chemistry, Annu.rev.Phys.Chem., 49, 203-232 (1998)
2. "Existing and potential standoff explosives detection techniques." <http://www.nap.edu/catalog/10998.html>
3. A.Nadezhdinskii, Ja.Ponurovskii, D.Stavrovskii, Non-contact detection of explosives by means of a Tunable Diode Laser Spectroscopy, Appl.Phys.B, B 90, 361–364 (2008).

Продукты распада ВВ



Структурная формула
PETN

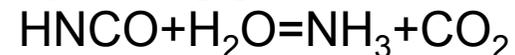


Результаты экспериментов в Socorro, NM, USA. Хроматограмма образца №3 (Primacord на базе PETN). У всех исследованных образцов ВВ наблюдался пик на 3.7 мин (отмечен стрелкой).

Масс-спектр пика на 3.7 мин. Это

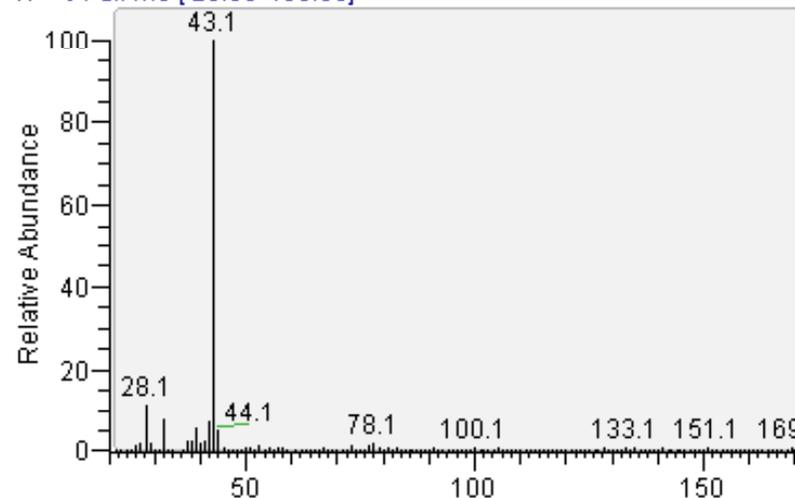
ИЗОЦИАНОВАЯ КИСЛОТА - HNCO.

Можно сделать вывод, что HNCO есть продукт вторичных химических реакций возможных продуктов распада ВВ - NO₂ или NO с материалом ВВ. Дальнейшая химия выглядит следующим образом [1]:



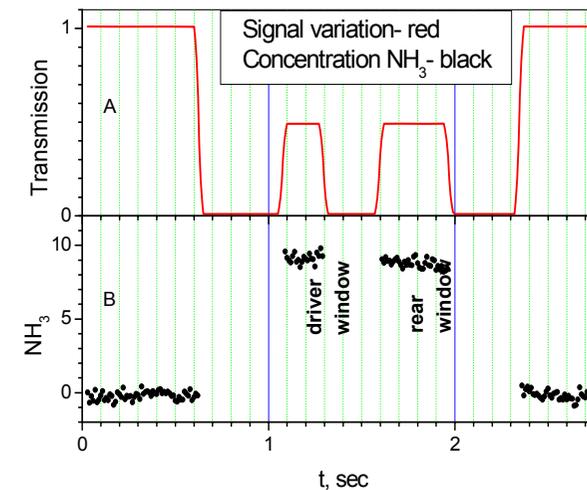
Т.о., аммиак есть маркер наличия ВВ.

PETN_hs_60heat_1 #430 RT: 3.65 AV: 1 NL: 1.56E5
T: + c Full ms [20.00-400.00]



1. Fearon, Wm. Robt. And G.C. Dockeray, "A Note on the Hydrolysis of Cyanic Acid." *BioChem Journal*, November, 1925. <http://www.biochemj.org/bj/020/0013/0200013.pdf>

Дистанционное обнаружение ВВ аммиачной группы



Дистанционное обнаружение присутствия имитатора ВВ (аммиачной селитры) внутри движущегося автомобиля. Образец ВВ массой 200 кг в оболочке был обнаружен на расстоянии 120 м.



Обнаружение закладки ВВ массой 2 кг. С помощью рюкзака-газоанализатора





измеритель NH_3 , $\lambda=1,51$ мкм



Портативный измеритель ИФ для МАГАТЭ,
 $\lambda=1,28$ мкм

Скрининговая медицинская диагностика

В медицине под скринингом понимают проведение простых и безопасных исследований больших групп населения с целью выделения групп риска развития той или иной патологии.

В настоящее время накоплен достаточно большой объем данных, свидетельствующих о возможности использования газообразных биомаркеров в биомедицинской диагностике. Каждое из соединений характеризуется своей особой ролью в жизни организма, специфическими механизмами образования и фармакинетикой (способами и путями вывода и ассимиляции). Несмотря на интенсивные исследования, эти закономерности для большинства биологически активных молекул недостаточно хорошо изучены.

Для решения этих задач было создано два прибора:

- 1. ДЛ-спектрометр для скрининговой диагностики выделяемых газовых компонент NH_3 и H_2O с поверхности кожи.**
- 2. ДЛ-спектрометр для скрининговой диагностики выдыхаемого воздуха по маркерам CO_2 , CH_4 , H_2S .**

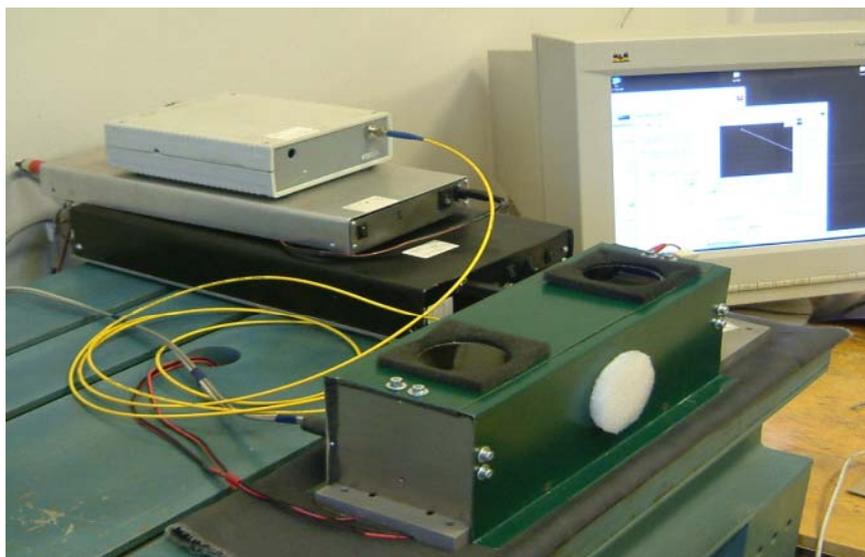
Газообразные молекулы в выдохе человека и их диагностическая значимость

[1]

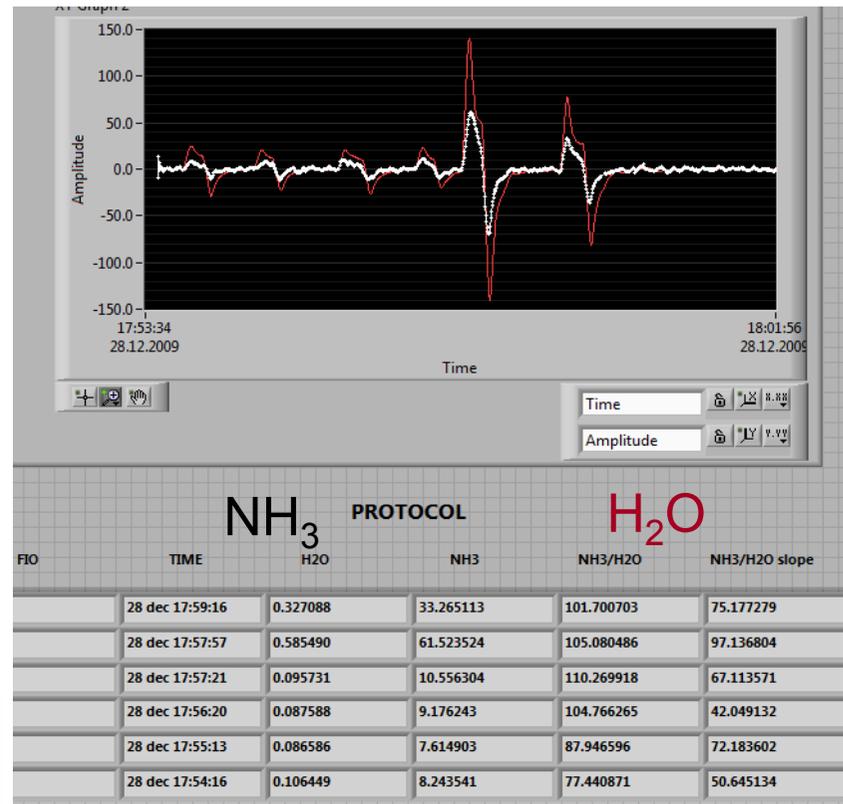
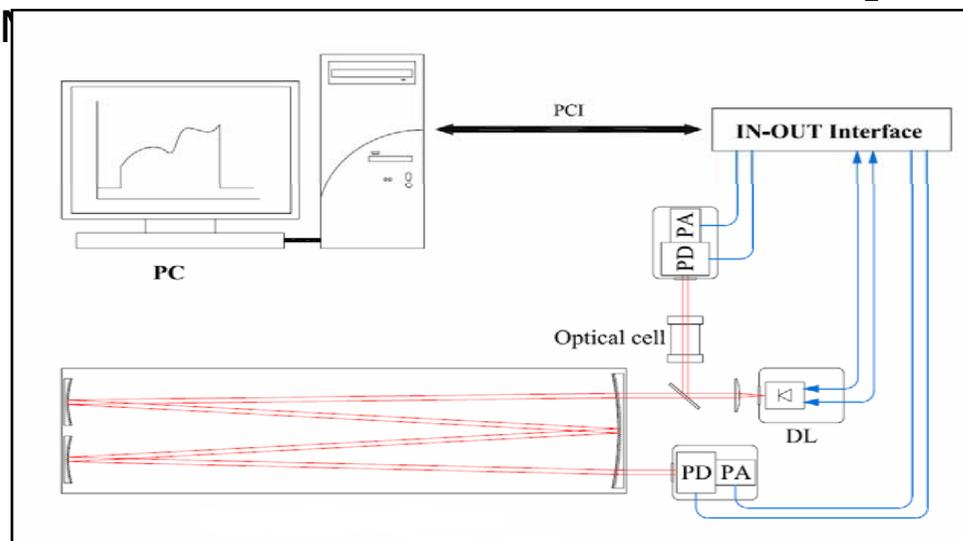
CO	Анемии Карбоксигемоглобинемия при остром и хроническом облучении Инфекция дыхательных путей Астма Хроническая обструктивная болезнь легких
NO	Астма Гипертензия Бронхоэктазис Инфекция верхних дыхательных путей Воспалительные процессы в желудке (гастрит), в том числе инфекция <i>Helicobacter pylori</i> Рак органов пищеварения, гастрит, гепатит, колит
NH ₃	Острая и хроническая лучевая болезнь Почечная недостаточность: при нефритах, гипертонической болезни, атеросклерозе почечных артерий, токсических поражениях почек Недостаточность печени при желтухах, гепатитах, циррозе печени, токсическом гепатите, Рак легкого
Метан	Расстройства желудочно-кишечного тракта Ослабленная дыхательная функция Астма
CS ₂	Фактор риска при заболеваниях коронарных артерий
Этилен	Воспалительные процессы (хроническая астма, Острый инфаркт миокарда)
Фенол	
H ₂ CO	Фармакокинетика и метаболизм фенола
Метанол	Заболевания ЦНС
Этанол	Сахарный диабет
Ацетон	Функция поджелудочной железы Тяжелая сердечная недостаточность Рак легкого

[1] Труды ИОФАН, том 61, 2005

ДЛ спектрометр для скрининговой диагностики H_2O и NH_3 с поверхности кожи

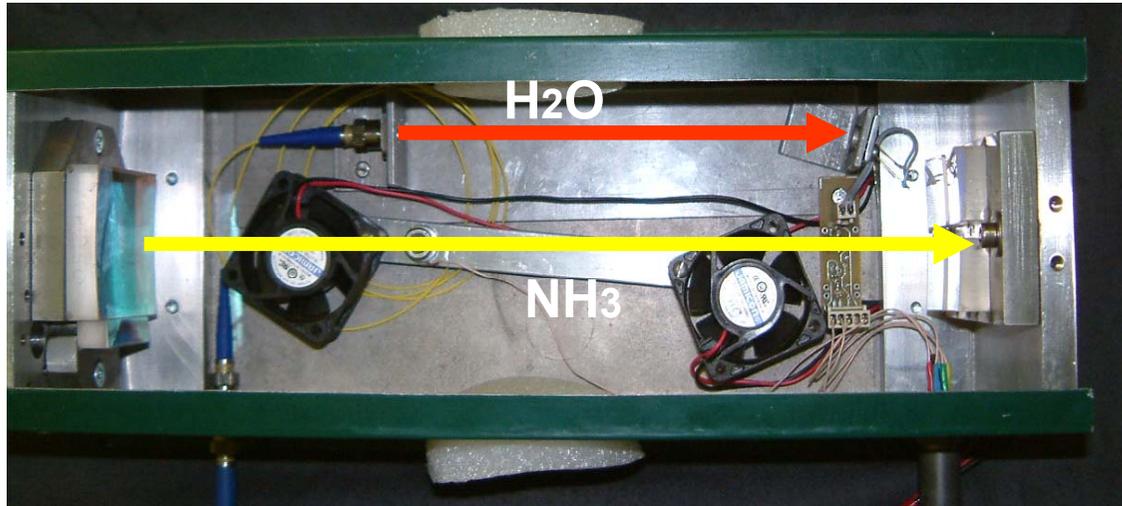


Внешний вид и блок-схема экспериментальной установки для скрининговой диагностики H_2O и NH_3

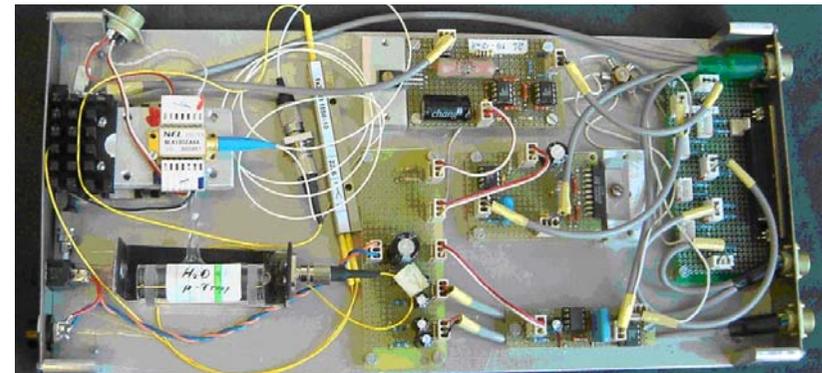


Интерфейс программы.

Оптоэлектронные компоненты спектрометра

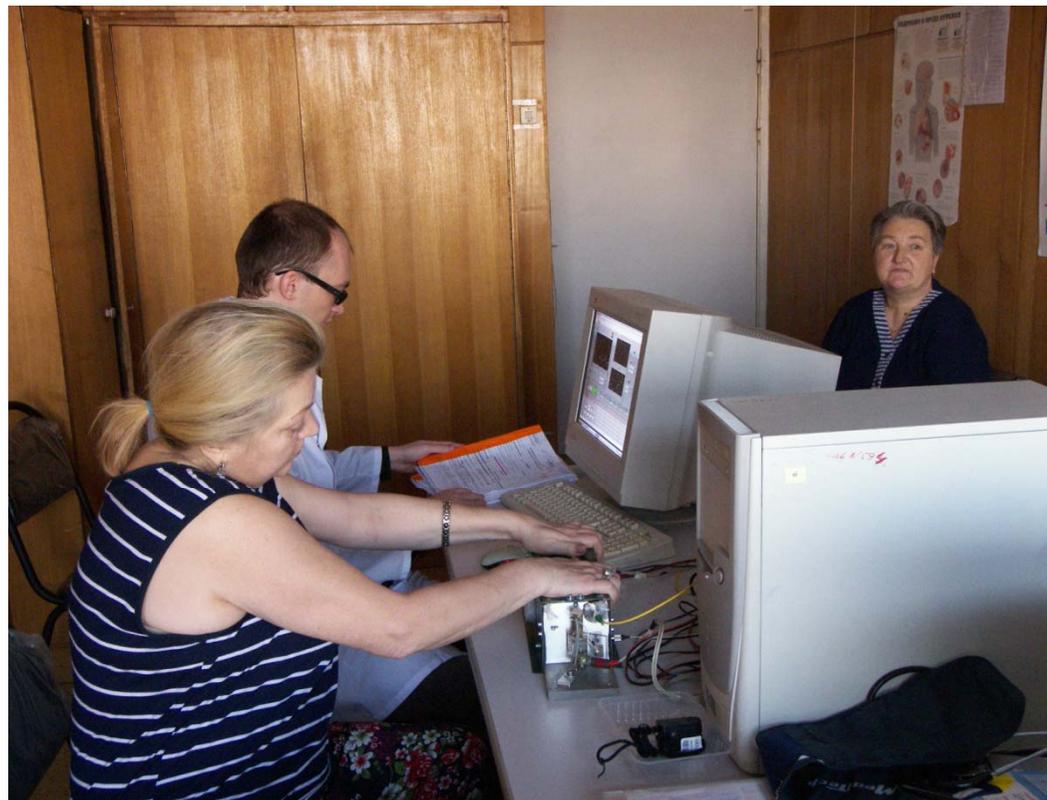
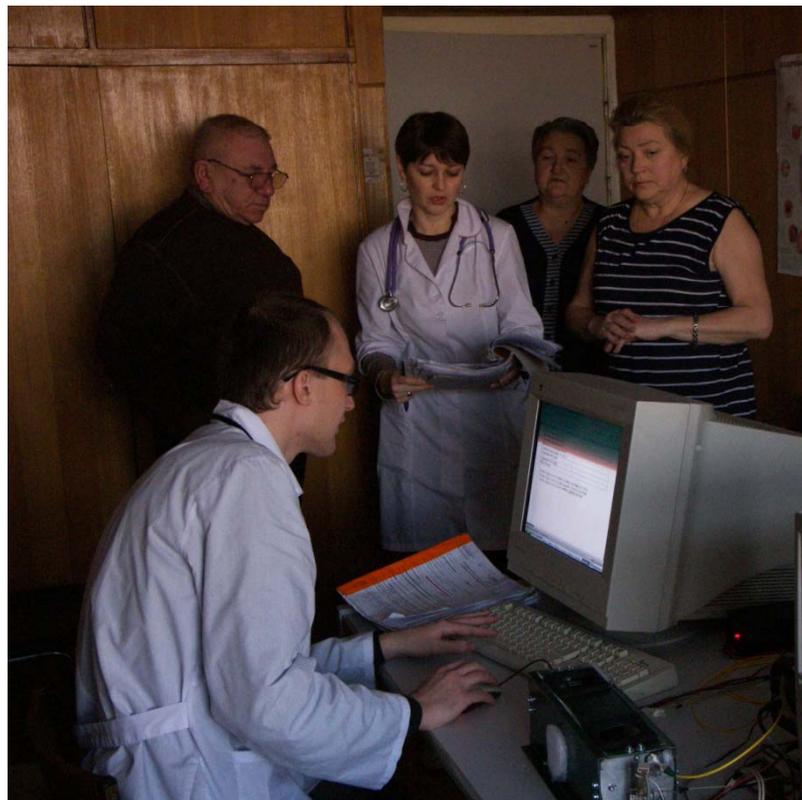


Многоходовая кювета С.М. Чернина с
полной длиной оптического пути 39 м.



Электронный блок ДЛС

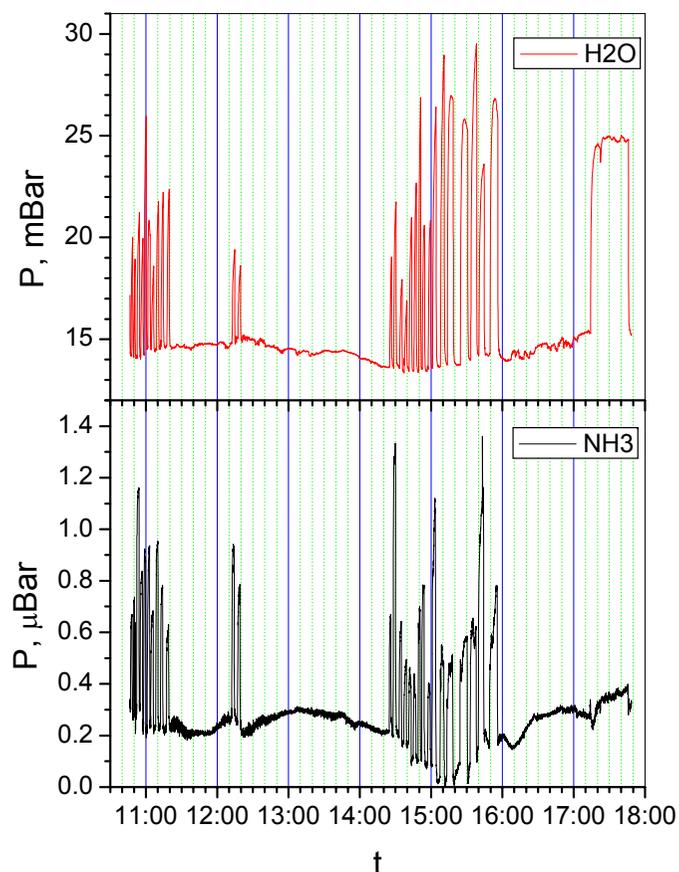
Клинические исследования прибора



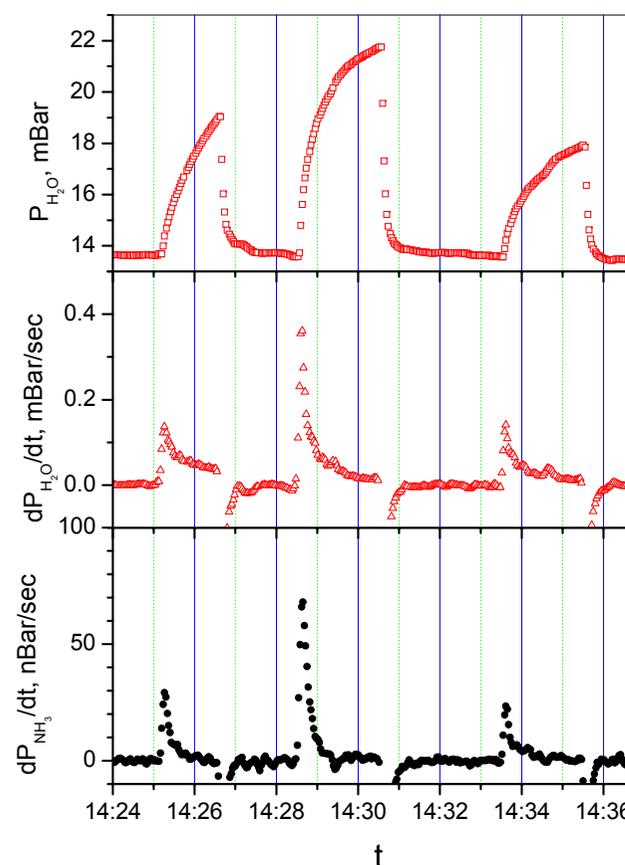
В настоящее время совместно с РГМУ им. Н.И.Пирогова в Городской клинической больнице №12 проводятся клинко-физиологические исследования разработанного прибора с целью определения границ «нормы» и нахождения корреляций между отклонениями от «нормы» и наличием тех или иных заболеваний. Измеряется поток молекул аммиака и воды с ладони. Время измерения 10 сек..

Экспериментальные результаты

В тестовом эксперименте была исследована контрольная группа пациентов.

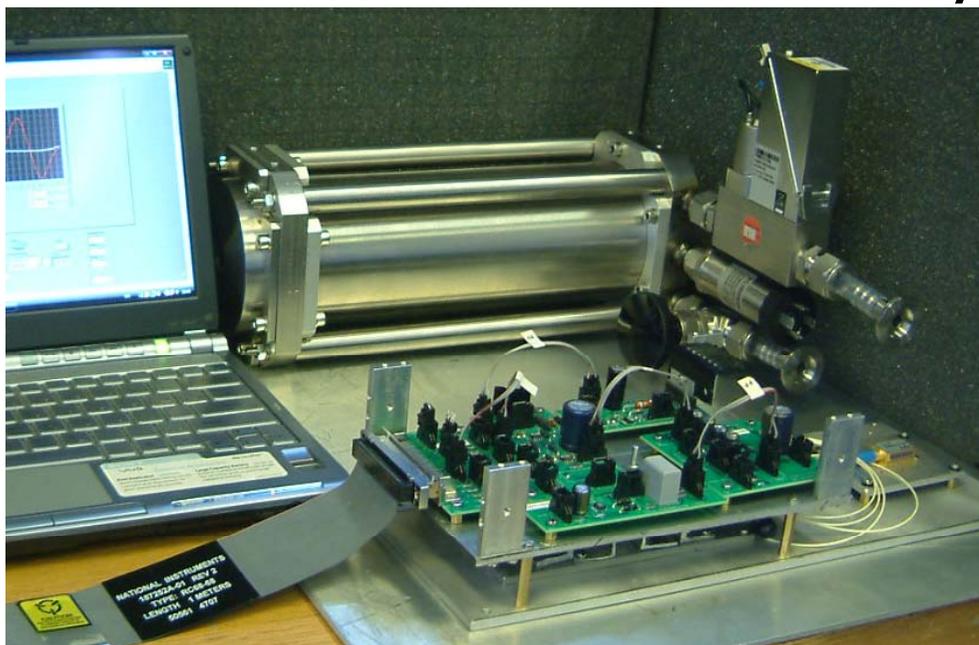


Измерения проводились до и после обеда. Каждый пик соответствует измерению одного исследуемого. Последний пик – влажная салфетка.

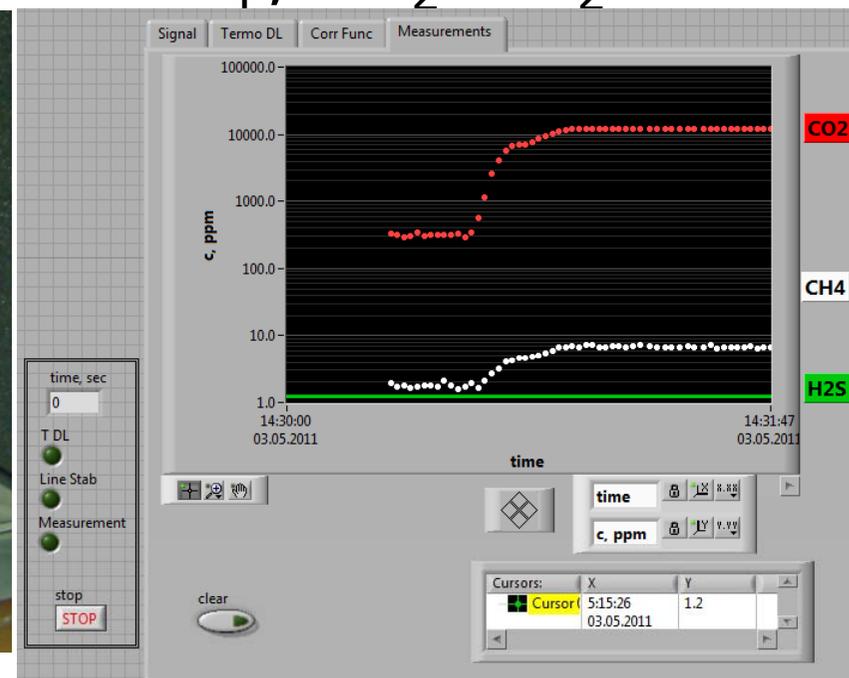


Фрагмент проведенного тестового измерения. Измеряемой величиной является отношение максимумов нижнего и среднего графиков.

ДЛ спектрометр для диагностики компонент выдыхаемого воздуха: CH₄, CO₂ и H₂S



Внешний вид и блок-схема экспериментальной установки для скрининговой диагностики CH₄, CO₂ и H₂S



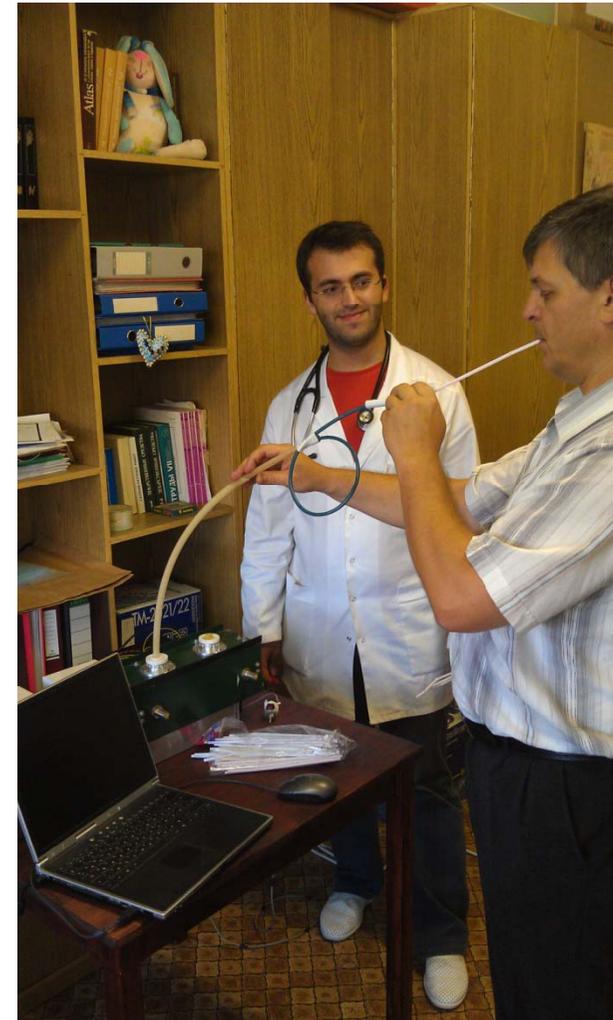
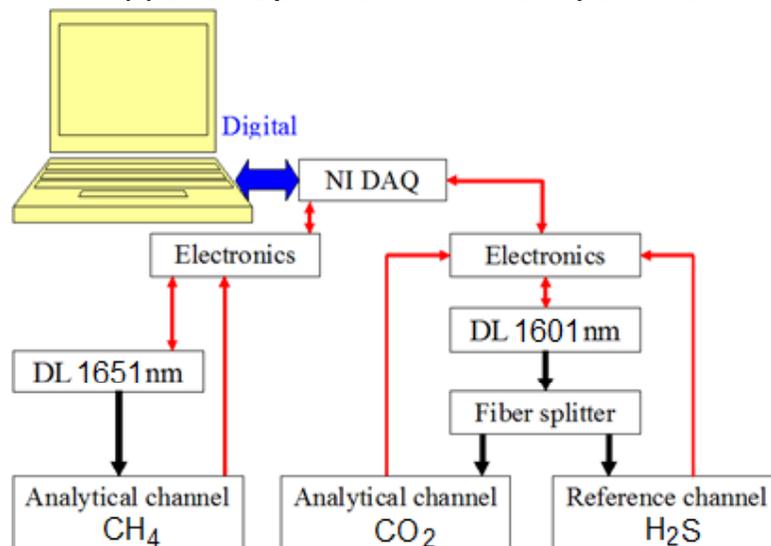
Интерфейс программы.

В 12 ГКБ (Москва) апробируется 3-х компонентный ДЛ спектрометр для диагностики выдыхаемых компонент CH₄, CO₂ и H₂S

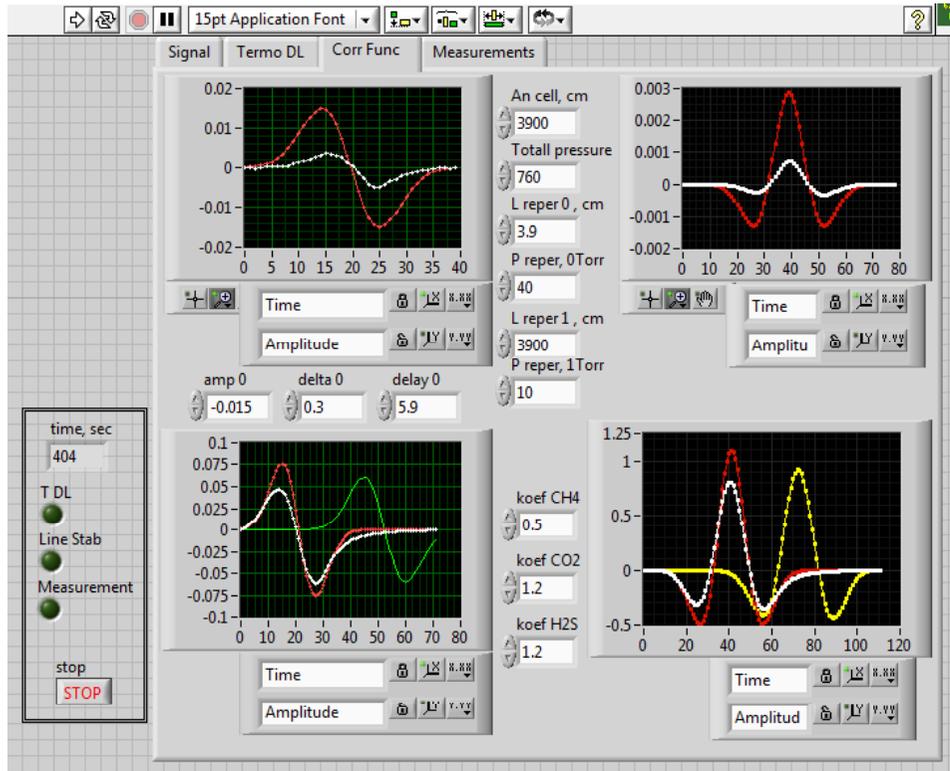
ДЛ-спектрометр для скрининговой диагностики выдыхаемого воздуха по маркерам CO₂, CH₄, H₂S.



Внешний вид экспериментальной установки



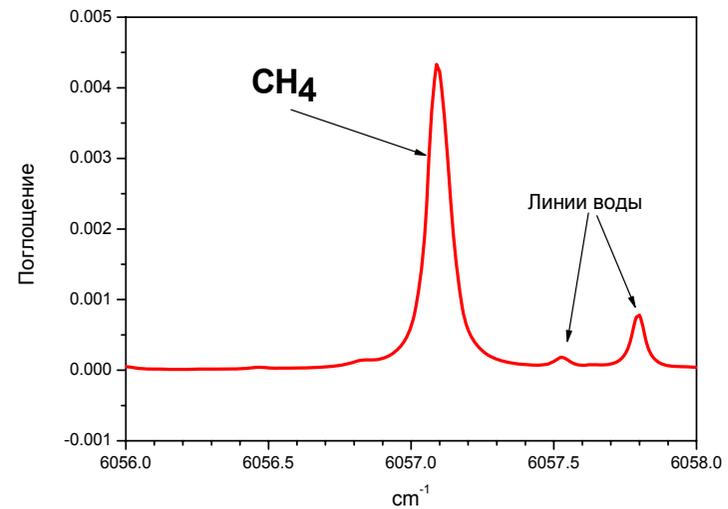
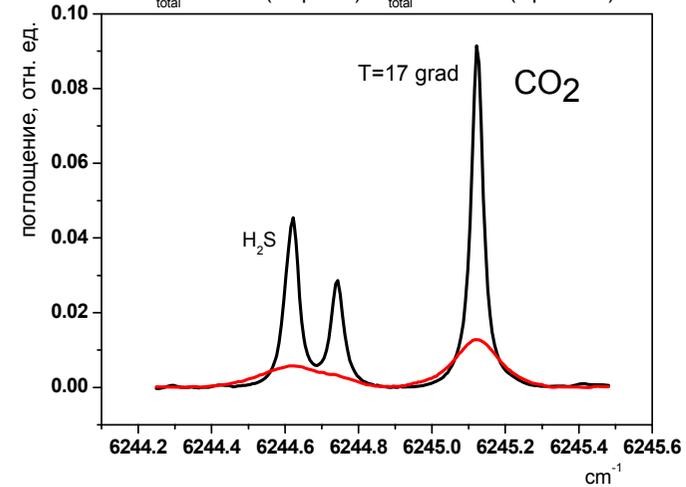
Программа управления ДЛ-спектрометром



Экспериментальная запись линий поглощения метана и воды в атмосфере, длина оптического пути 39 м

Аналитические линии поглощения

$T_{DL} = 43$ grad $L = 200$ cm,
 $P_{total} = 50$ Torr (черные) $P_{total} = 760$ Torr (красные)

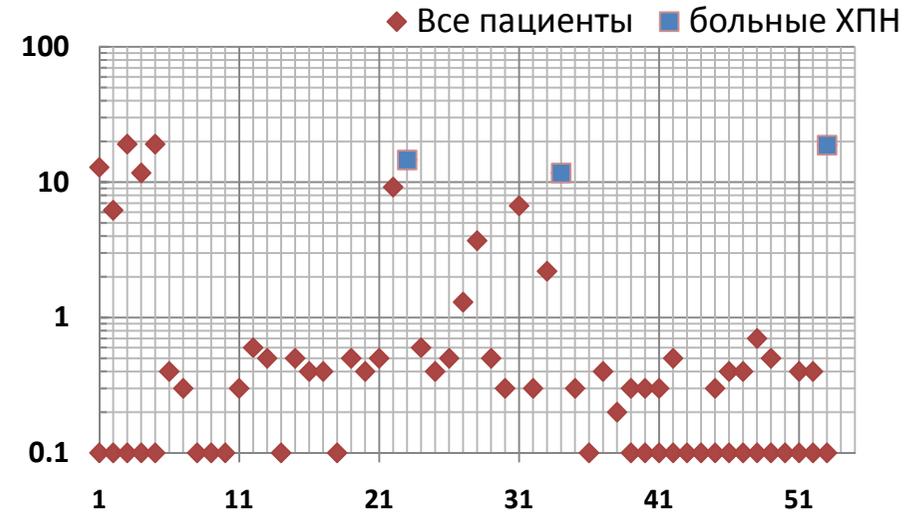


Экспериментальные результаты

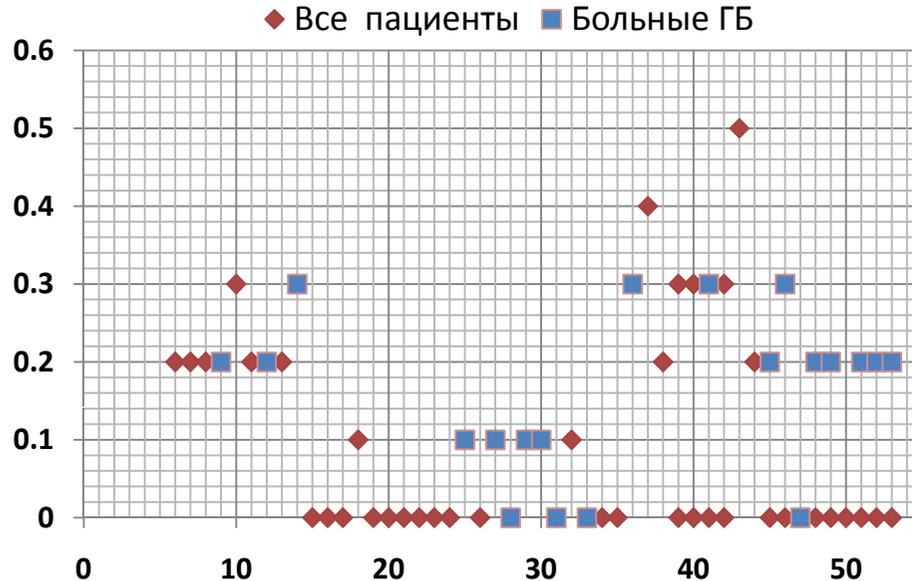
Фрагмент протокола измерений

Дата	Ф.И.О	Возр.	Исходное сост.	CO2	CH4	H2S	Прим.
06.06.2011	Шелякина Н.Ю.	33	Цирроз алкогольной эт ан	15118	0.4	0	после еды, не курит
06.06.2011	Цветкова В.Ф.	80	Цирроз печени	11034	0.4	0	после еды, не курит
06.06.2011	Гончаров А.А.	48	Цирроз печени алк этиол	0	0.1	0.1	после еды, курит 30 лет
06.06.2011	Фитисов В.Ф.	55	Цирроз?	16356	0.5	0	после еды, курит 30 лет
06.06.2011	Цюкова Н.И.	53	Цирроз + диабет 2 типа	14534	0.4	0	после еды, не курит
06.06.2011	Шумский В.П.	62	Цирроз алкогольной эт	15118	0.5	0	после еды, курит 40 лет
06.06.2011	Козлов В.И.	38	Цирроз алкогольной	16681	9.2	0	после еды, курит 15 лет
24.06.2011	Рожкова Н.А.	64	ХПН СКФ 5	7001	14.6	0	не курит
24.06.2011	Чернявский А.С.	38	СД 1 типа, МКБ, Пиел	13043	0.6	0	курит 18 лет после еды
24.06.2011	Колосов В.И.	71	СД 2 типа, ГБ	8734	0.4	0	не курит

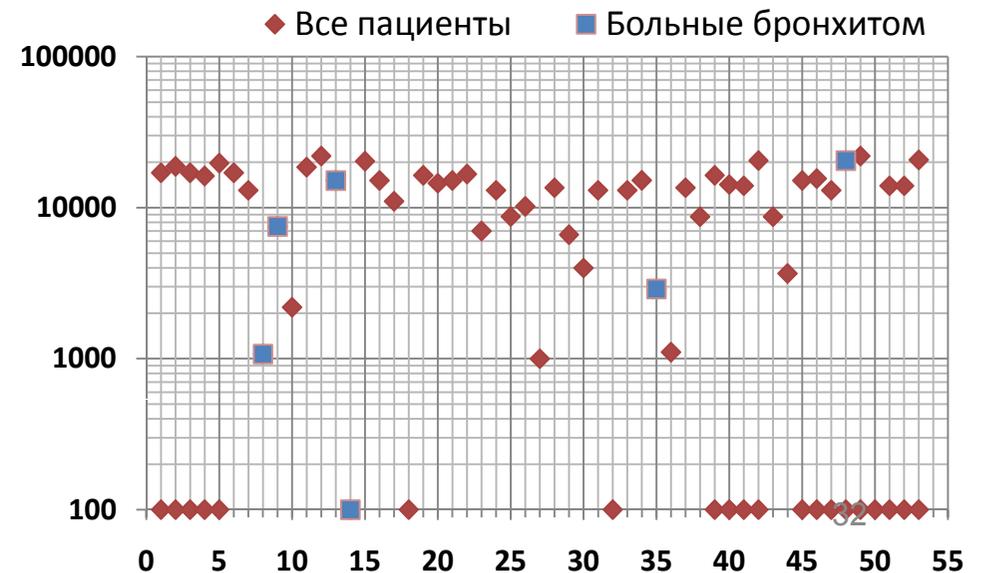
Содержание CH4 в выдохе (ppm)



Содержание H2S в выдохе (ppm)



Содержание CO2 в выдохе (ppm)



Основные выводы и перспективы

По результатам исследований можно сделать следующие предварительные выводы:

1. В выдохе пациентов с хронической почечной недостаточностью (ХПН) наблюдается аномально высокая концентрация метана, превышающая норму на порядок (при норме $\sim 0,3$ ppm).
2. Больших вариаций CO_2 не обнаружено для различных видов заболеваний.
3. У ряда пациентов (СД2, ГБ) в выдохе обнаружен H_2S , но количественная оценка измеряемой концентрации требует дополнительной калибровки.
4. Наблюдается существенное изменение концентраций измеряемых молекул, например, до и после принятия пищи, небольшой физической нагрузки, изменения температуры тела и т.д. Это говорит о необходимости введения нормировки измеряемых величин.
5. Планируется увеличить число маркеров (NH_3 , H_2O) для сужения области принятия решения о наличии заболевания

Диодный лазерный спектрометр в рамках проекта самолета-метеолаборатории



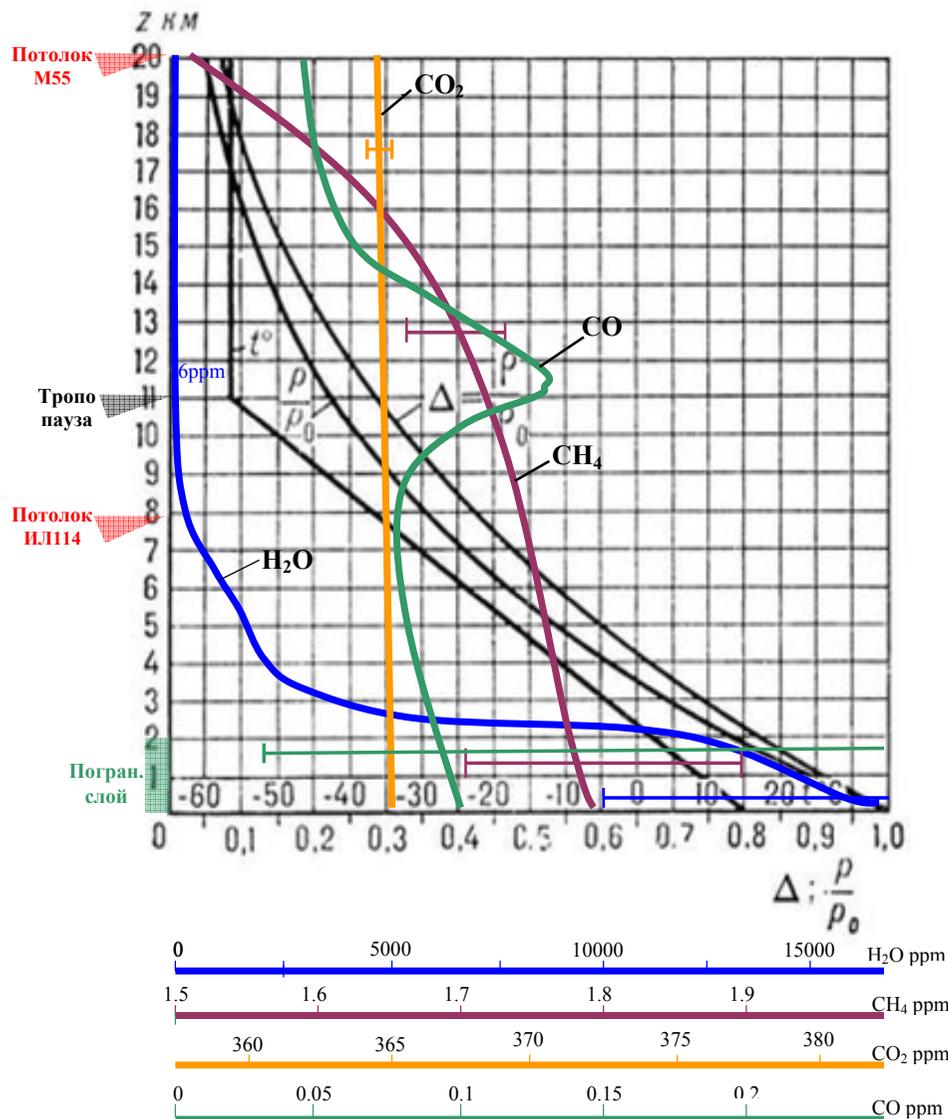
Модель ЯК-42Д [1]	
Крейсерская скорость:	810 км/ч
Дальность полёта:	2900 км
Высота:	10 км

В рамках проекта создания самолета-лаборатории для ГИДРОМЕТа , совместно с КБ «Мисищева» создается и апробируется ДЛС комплекс самолетного базирования для измерения высотных профилей концентраций парниковых газов: изотопов паров воды ($H_2^{16}O$, $H_2^{18}O$, HDO , $H_2^{17}O$), CO_2 , CH_4 и CO [2].

[1] <http://www.aviaport.ru/directory/aviation/jak42d/>

[2] Ia. Ponurovskiy, et al, TDLS complex development for airplane-laboratory "Atmosphere", Abst. of Papers 7th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, p43, 2009.

Высотные профили концентраций H₂O (изотопы), CO₂, CH₄, CO

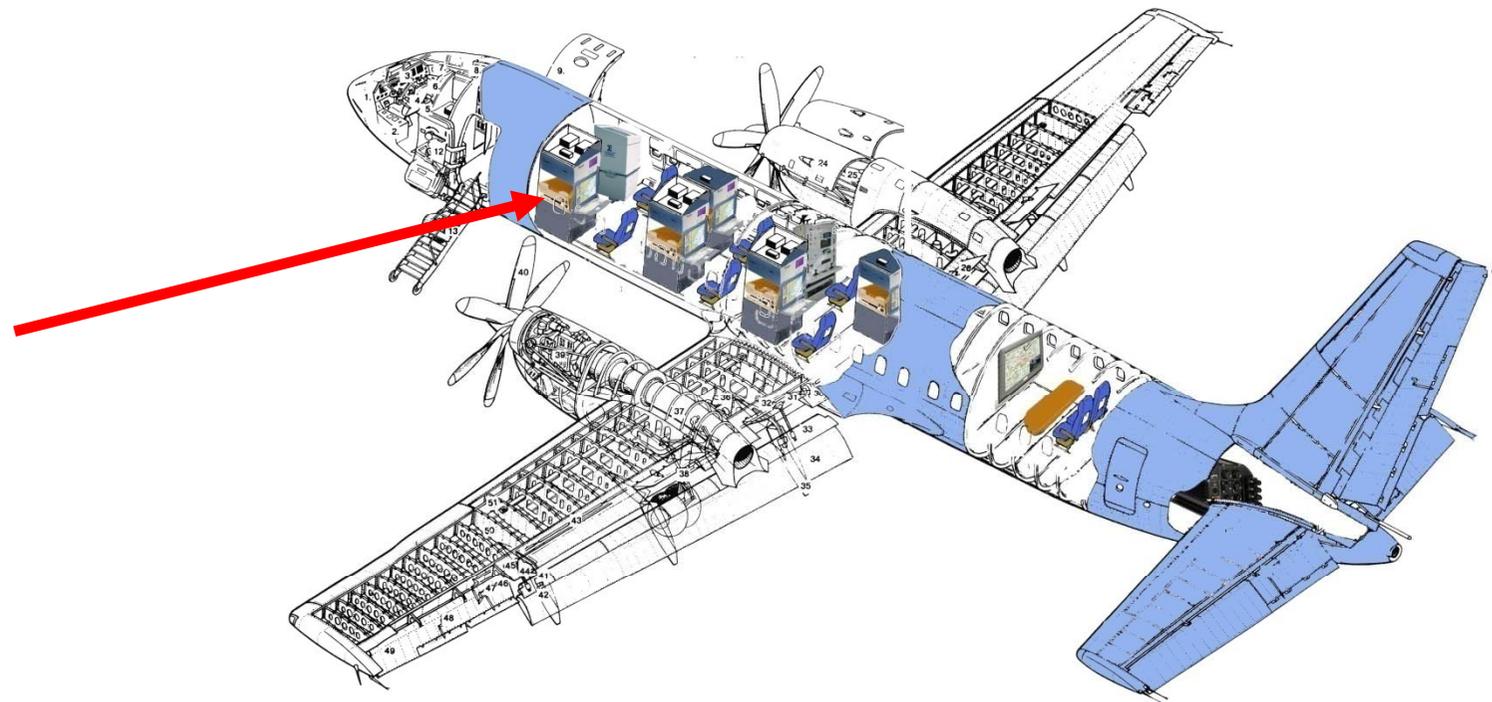


Молекула	Изменения концентрации от поверхности Земли до 25км, ppm
Изотопомеры H ₂ O	3-15000
CO ₂	363-365
CH ₄	1.6-1.8
CO	0.05-0.12

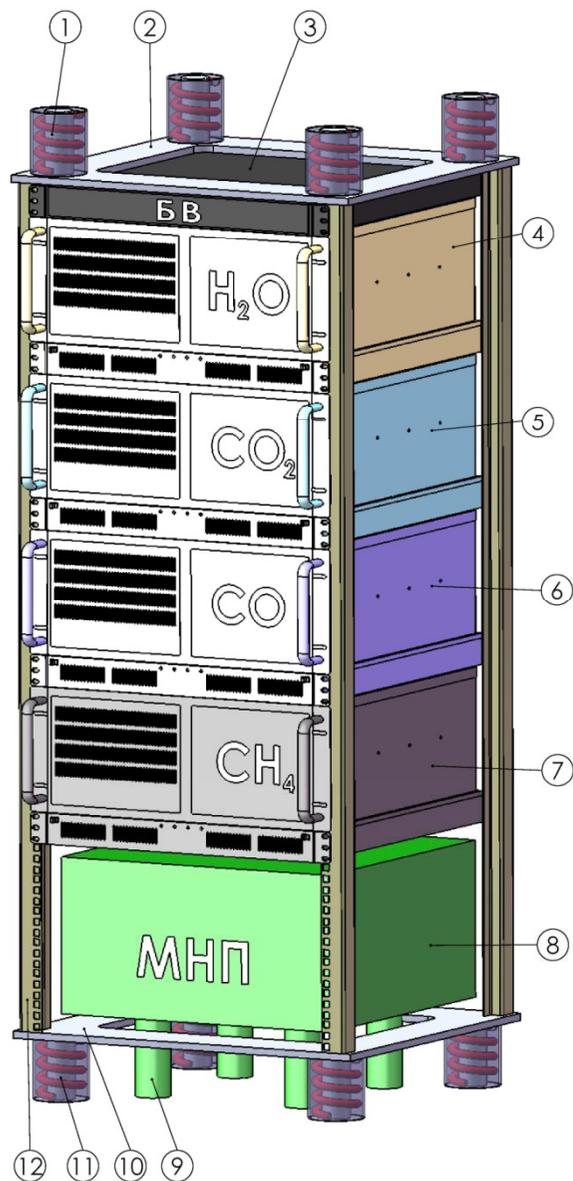
Изотопсостав характеризует то или иное происхождение газа. К примеру, отношение концентрации изотомера HDO к основному изотопомеру воды характеризует гидрологический цикл земли

Схема размещения диодного лазерного комплекса

Диодный
лазерный
комплекс



ИК ДЛС спектрометр



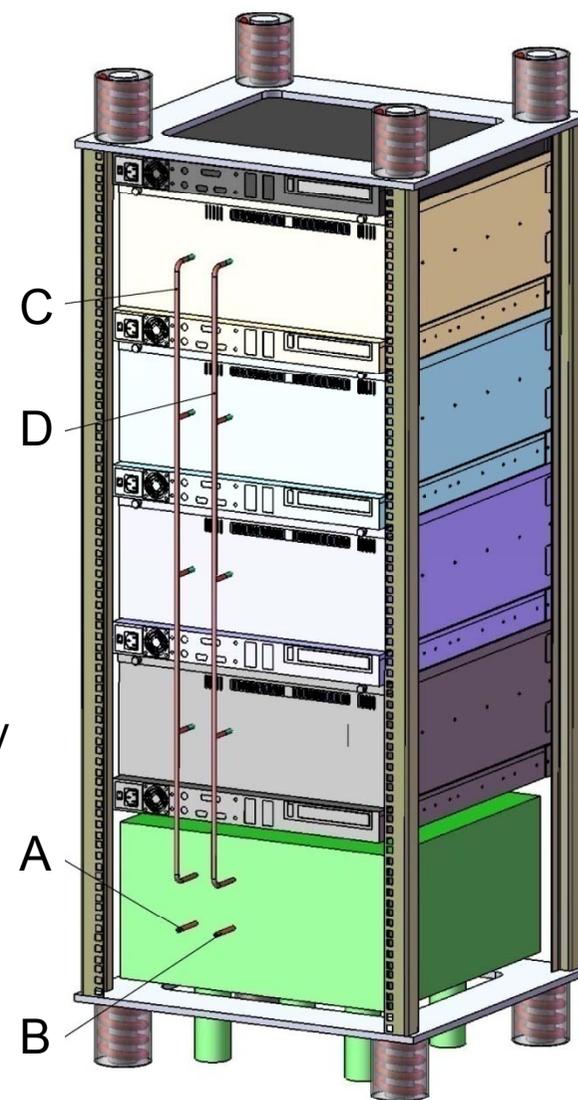
Вид стойки спереди

Спектрометр состоит из нескольких модулей.

4 идентичных модуля для измерения концентраций H₂O, CO₂, CO, CH₄.

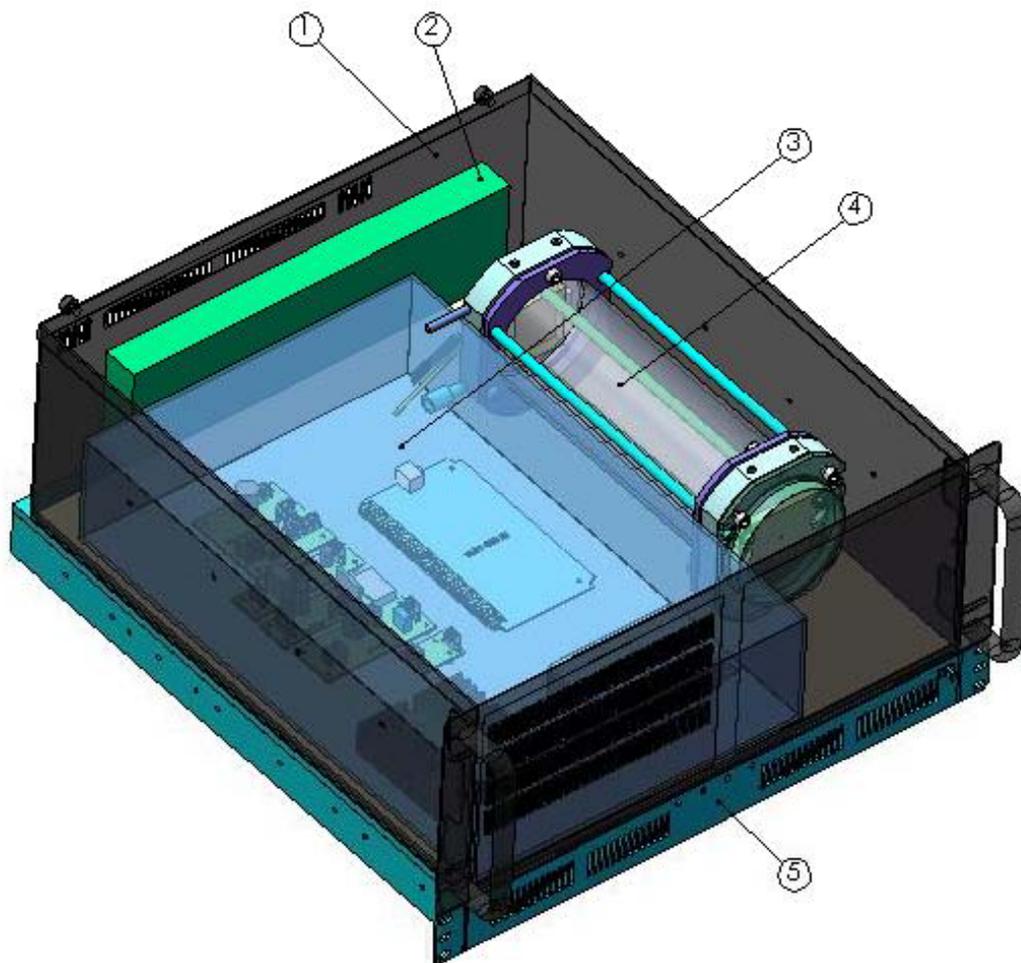
Модули установлены на виброизоляторах.

В отдельном модуле размещены насосы, обеспечивающие прокачку заборного воздуха в оптические многоходовые кюветы.



Вид стойки сзади

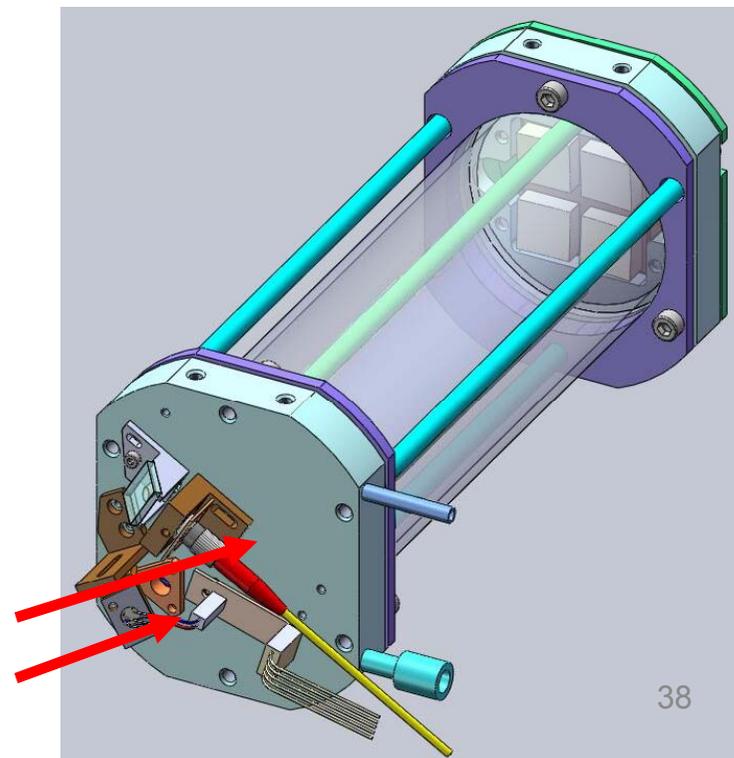
Общий вид конструкции модуля



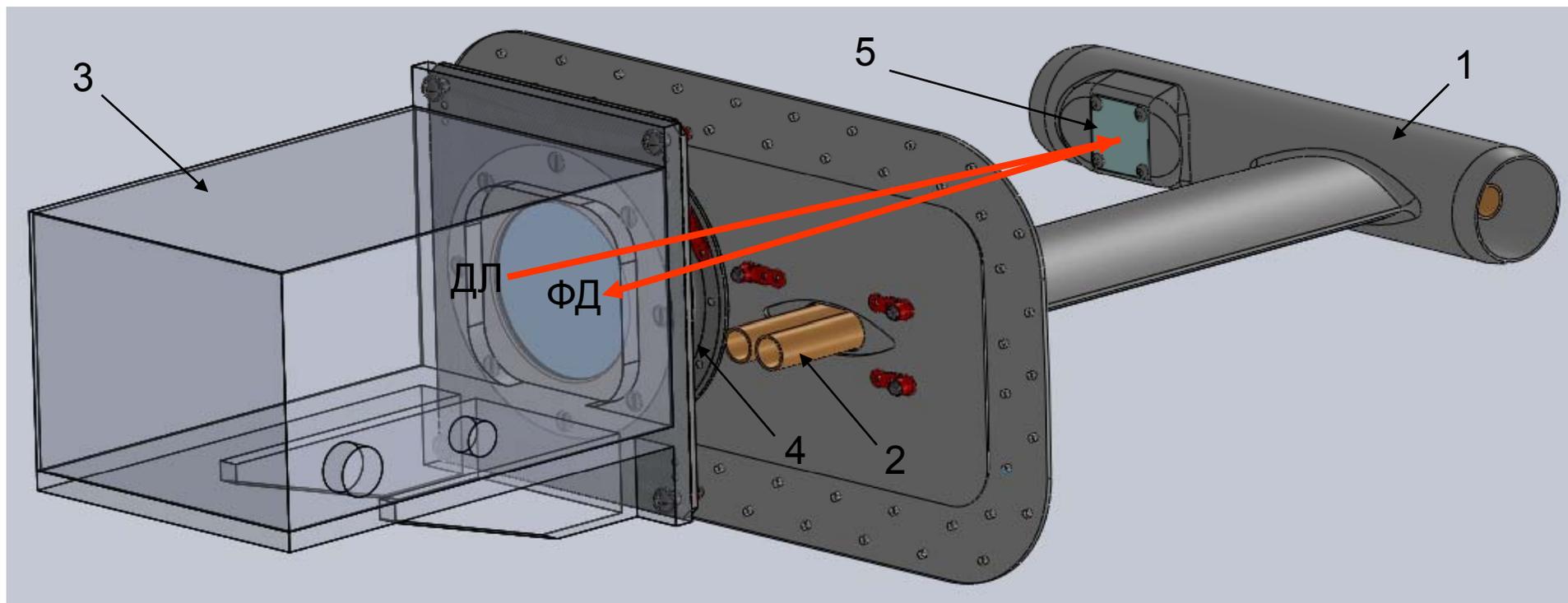
Модуль ДЛС спектрометра:

1. Стойка (4U)
2. Электрические и газовые соединения.
3. Регистратор и диодный лазер.
4. Многоходовая кювета
5. Промышленный компьютер (1U).

Оптический волновод входного лазерного излучения и фотодетектор



Выносная приставка ИК ДЛС спектрометра



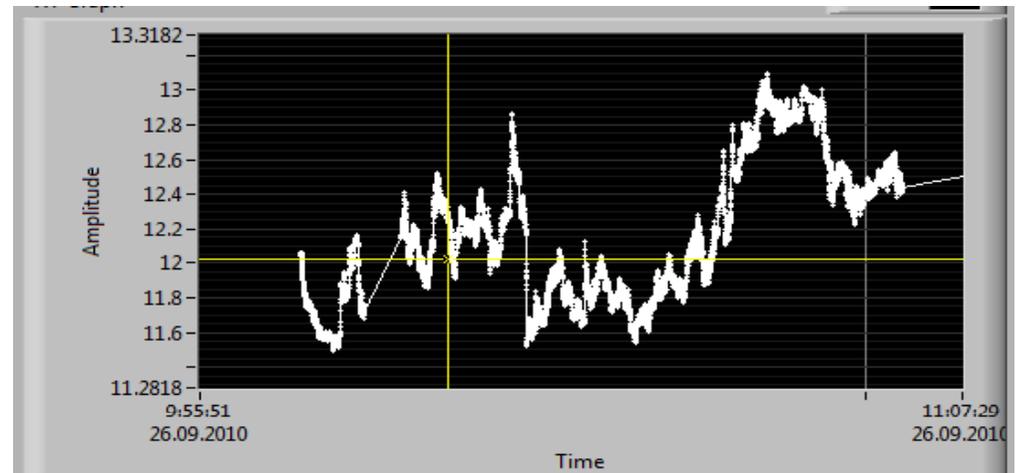
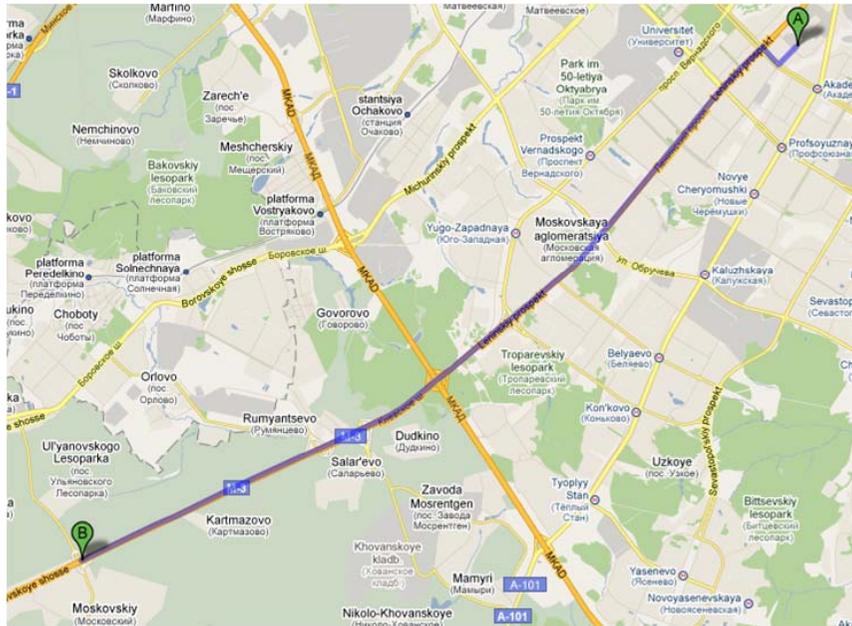
Конструкция дополнительной приставки H_2O модуля, предназначенной для исследования турбулентности атмосферы (ТА).

1 – Воздухозаборник

2 – Газовая магистраль с модулем пробоподготовки (температура за бортом может изменяться от +30 до -60 °С).

3 – Дополнительная приставка. Излучение ДЛ через иллюминатор (4) направляется на отражатель (5) и регистрируется ФД.

Полевые измерения приставки ИК ДЛС ТА (г. Москва, Киевское шоссе)



Осенью 2010 года нами были проведены тестовые испытания ДЛ-спектрометра для измерения пространственно временных характеристик турбулентности атмосферы. Измерения проводились на открытой трассе. Прибор устанавливался на крышу автомобиля. На слайде изображен маршрут поездки, который составлял порядка 40км. Принцип измерения турбулентности состоял в нахождении временной дисперсии Аллана концентрации воды и перевода временной шкалы в пространственную. Характерный масштаб турбулентности по дорогам Москвы составлял 3-5 метров и обуславливался плотным трафиком движения на дороге.

Внешний вид ДЛС комплекса самолетного базирования для измерения концентраций парниковых газов



	РНЦ «КИ» Г.Ю.Григорьев Ш.Ш.Набиев	«Aquila» (США) С.Каднер
Сотрудничество ДЛС ИОФАН	НПО «Салют» НН А.П.Котков	Rice Univ. (США) F.Tittel
	ГРМУ им. Пирогова А.А.Карабиненко ВНИИМ, С-П Л.А.Конопелько	Брюкхевенская нац. лаборатория (США) У.Рахаджи, Дж.Джо
	ИС РАН М.А. Большов ЦАО В.У.Хаттатов	МАГАТЭ А.Лебрун, В.Нижник
	ИОА СО РАН Ю.Н.Пономарев	Laser components (Ger) Л.Мехольд