

Applications de lasers à semi-conducteurs de nouvelle génération pour la détection spectroscopique infrarouge de polluants gazeux.

Daniel COURTOIS, Virginie ZENINARI, Bertrand PARVITTE, Lilian JOLY, Agnès GROSSEL, Bruno GROUIEZ et Maxime MULIER

Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 6089, UFR Sciences Exactes et Naturelles,

Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims, Cedex 2, France

daniel.courtois@univ-reims.fr, virginie.zeninari@univ-reims.fr, bertrand.parvitte@univ-reims.fr,

lilian.joly@univ-reims.fr, agnes.grossel@univ-reims.fr, bruno.grouiez@univ-reims.fr, maxime.mulier@univ-reims.fr

Résumé – Le Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique de Reims a développé depuis 1990 différents spectromètres infrarouges utilisant des lasers semi-conducteurs accordables pour la détection spectroscopique de polluants gazeux. Tous les gaz possédant une signature infrarouge sont potentiellement détectables avec une grande efficacité par ces techniques. Les développements actuels des lasers à cascades quantiques permettent d'envisager la détection dans l'atmosphère de traces de gaz de plus en plus variés.

La détection photoacoustique (PA) [1] consiste à envoyer un rayonnement modulé dans une cuve surmontée d'un microphone et contenant l'échantillon gazeux. Le rayonnement absorbé va en général être converti en énergie thermique du gaz grâce aux collisions, donnant alors une variation modulée de la pression détectable avec un microphone. Les principaux avantages de la technique sont : une excellente sensibilité intrinsèque, un faible volume de mesure, une simplicité relative du montage, une bonne efficacité à pression atmosphérique et une dynamique de mesure de 5 à 6 décades [2] [3] [4]. Les lasers à cascade quantique, émettant dans l'infrarouge moyen, représentent une opportunité pour le développement des détecteurs de gaz, par exemple pour la détection de traces de gaz dans l'atmosphère. En association avec un laser émettant à 7.9 μm , nous avons obtenu une limite de détection de 3 ppb pour le méthane dans l'air [5], l'abondance naturelle de CH_4 dans l'air étant de 2 ppm environ. Le système a également été testé en association avec un laser émettant à 5.4 μm et nous avons obtenu une limite de détection de 20 ppb pour NO dans l'air [6].

La détection laser hétérodyne [10] consiste à mélanger sur une photodiode rapide le rayonnement monochromatique d'un laser appelé oscillateur local avec le rayonnement à analyser. On transpose une partie du spectre à analyser centré sur la fréquence de l'oscillateur local dans le domaine radio-fréquences. Développée originellement avec des lasers à CO_2 émettant vers 10 μm , la technique a été adaptée aux lasers à cascade quantique, sources puissantes et émettant de façon monomode grâce à la technique DFB dans l'infrarouge moyen. Nous avons démontré la possibilité de développer un détecteur hétérodyne avec des lasers à cascade quantique. Une application à l'ozone atmosphérique a été réalisée [14]. Cette technique permet donc potentiellement de mesurer à partir de sol et de façon passive la concentration et le profil de nombreux composés atmosphériques tels que O_3 , CO_2 , SO_2 , H_2S , HNO_3 , NH_3 , ClONO_2 .

Abstract – The Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique de Reims has developed since 1990 different spectrometers using tunable semiconductor lasers for spectroscopic atmospheric pollutants detection. All gases with an infrared signature may be detected in atmosphere with a very good sensitivity using these techniques. The actual laser developments on cascade lasers give the possibility to detect more and more various trace gases.

Photoacoustic detection (PA) [1] consists of a modulated radiation sent into a cell with a microphone and containing the gas under study. The absorbed radiation will be converted in thermal energy of the gas due to collisions thus in a modulated pressure recorded by the microphone. The main advantages of the technique are a very good intrinsic sensitivity, a low measuring volume, a simple set-up, a good efficiency at atmospheric pressure and a measurement dynamics of 5 or 6 orders of magnitude [2] [3] [4]. The quantum cascade lasers, powerful sources in the mid-IR give an opportunity for the development of gas detectors for example for the detection of trace gases in the atmosphere. With a laser emitting at 7.9 μm a detection limit of 3 ppb of methane in air was demonstrated [5]. The natural abundance of methane in air is around 2 ppm. The system has also been tested with a laser emitting around 5.4 μm and a detection limit of 20 ppb of NO in air was obtained [6].

Heterodyne laser detection [10] is based on the superimposition on an optical mixer of the laser monochromatic radiation - also called local oscillator - with the analysed radiation. A part of the analysed spectrum centred on the local oscillator frequency is transposed in the radio-frequency range. This technique was first originally developed in our laboratory using CO_2 lasers emitting around 10 μm and after adapted to quantum cascade lasers which are powerful sources emitting in the mid-infrared and in single mode operation thanks to DFB technique. The possibility to develop a heterodyne detector with quantum cascade lasers has been demonstrated. This demonstration was realized for the detection of atmospheric ozone [14]. Thus this technique makes possible to detect from the ground and in a passive way concentration and profile with altitude from numerous atmospheric compounds such as O_3 , CO_2 , SO_2 , H_2S , HNO_3 , NH_3 , ClONO_2 .

1. Détection photoacoustique

1.1 Généralités

En spectrométrie PA des gaz, la lumière modulée en intensité d'une source thermique ou d'un laser entre dans une cuve PA contenant l'échantillon gazeux. Tout ou partie du rayonnement incident est absorbé par le gaz, ce qui provoque une variation de pression qui est convertie en un signal électrique au moyen d'un microphone. Le principe général d'une expérience de spectrométrie PA des gaz est présenté sur la figure 1.

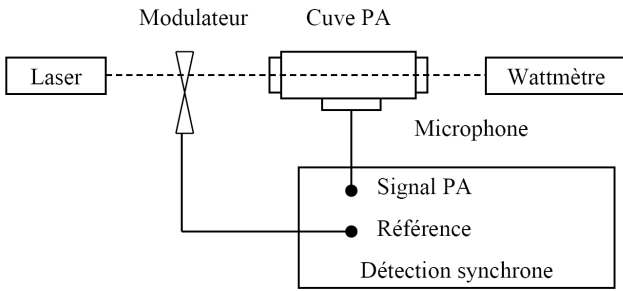


FIG. 1 : Principe général de la détection PA des gaz

Le signal photoacoustique est relié directement à la constante de la cuve PA utilisée R , à la puissance du laser W et au coefficient d'absorption α du gaz :

$$U = R \times W \times \alpha \quad (1)$$

La constante de la cuve R en $V.cm/W$ est donnée par :

$$R = \frac{(\gamma - 1) L Q}{\omega V_c} \times R_M \quad (2)$$

où γ représente le rapport des chaleurs spécifiques du gaz, L la longueur de la cuve, Q le facteur de qualité acoustique, ω la pulsation de résonance, V_c le volume de la cuve et R_M est la sensibilité du microphone en mV/Pa .

La constante de la cuve R n'est en général pas calculée directement grâce à l'équation (2), mais obtenue à partir de l'équation (1) par des mesures de calibration de mélanges de gaz certifiés d'une espèce absorbante avec :

$$\alpha = N \cdot \sigma = c \cdot K_v \quad (3)$$

où la concentration N (molécules/cm³) et la section efficace d'absorption σ (cm²) du gaz dilué dans un gaz tampon non absorbant sont bien connues. c représente la concentration d'un gaz absorbant de coefficient d'absorption K_v . Cette relation est valable si l'intensité laser est suffisamment faible pour ne pas saturer l'absorption des molécules de gaz. Quand l'absorption de lumière est significative, on doit prendre en compte la non-uniformité de la puissance de la lumière le long de la cavité :

$$U = \frac{(\gamma - 1) Q W R_M}{\omega V_c} \times (1 - \exp(-\alpha L)) \quad (4)$$

Sur la base de l'équation (1) donnant l'amplitude du signal, on obtient pour le coefficient d'absorption minimum détectable α_{min} l'équation suivante :

$$\alpha_{min} = \frac{U_{min}}{RW} \quad (5)$$

où U_{min} est le signal minimum du microphone limité par la tension efficace de bruit. En se rapportant aux équations précédentes, on obtient la concentration minimale détectable C_{min} d'une espèce de coefficient d'absorption K_v :

$$C_{min} = \frac{\alpha_{min}}{K_v} \quad (6)$$

D'après les formules précédentes, pour augmenter le signal PA, on constate que l'on peut augmenter Q , le facteur de qualité acoustique de la cuve résonnante ; augmenter R_M , la sensibilité du microphone ; augmenter W , la puissance du laser ; augmenter α , le coefficient d'absorption du gaz ; diminuer ω , pulsation reliée directement à la fréquence de modulation ; diminuer V , volume de la cuve PA ou encore augmenter L , longueur de parcours optique par un système multipassages.

L'emploi de cuves résonnantes permet d'améliorer la sensibilité. Plusieurs types de résonances acoustiques sont possibles : le mode résonnant longitudinal, le mode résonnant azimuthal et le mode résonnant radial. Ces différents types de cuve PA sont actuellement développés et utilisés par de nombreux laboratoires. L'inconvénient majeur de ce type de résonance est de devoir utiliser une fréquence de modulation très stable dans le cas de grands facteurs de qualité Q et de devoir ensuite travailler à cette fréquence. Un autre type de résonance peut être développé grâce au résonateur de Helmholtz. Les facteurs de qualité acoustiques sont plus faibles avec ce type de résonateur, mais la fréquence est également plus faible et beaucoup plus stable. En effet, le pic de résonance étant moins élevé, il est aussi moins étroit et le signal est beaucoup plus stable même dans les cas de variations de température et de fréquence. Ce critère est très important dans le cadre de la réalisation de senseur de gaz PA devant travailler à l'extérieur. Le principe général d'un résonateur de Helmholtz consiste à associer un volume relativement gros à un volume plus fin appelé capillaire. Ce type de résonance est celui que l'on obtient lorsque l'on souffle dans le goulot d'une bouteille. Il y a amplification du son résultant. Le résonateur de Helmholtz pouvant être appliqué à la détection de gaz est représenté schématiquement figure 2.

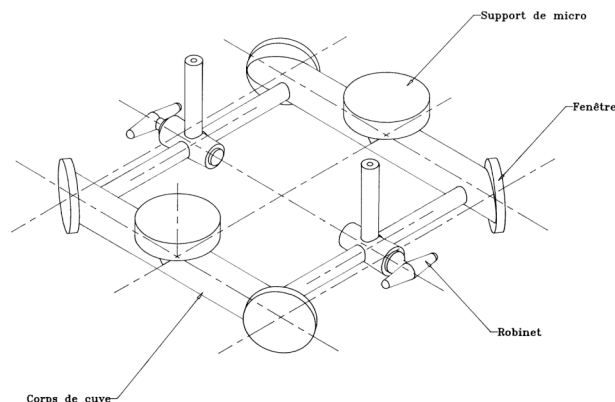


FIG. 2 : Représentation du résonateur de Helmholtz différentiel adapté à la détection de gaz

Le résonateur de Helmholtz le plus évolué est de type différentiel. Il consiste en deux cuves PA reliées par deux capillaires. Un microphone est installé sur chaque cuve et un robinet à 3 voies est installé sur chaque capillaire. La résonance qu'il produit peut être comprise qualitativement en considérant que le gaz dans les capillaires se comporte comme un piston couplant les deux cuves. Le mouvement du piston dans les capillaires comprime le gaz dans un des volumes et le dilate dans l'autre provoquant ainsi une force de rappel proportionnelle à ce déplacement le long de cette voie. Il existe une force d'amortissement due à la viscosité du fluide contenu dans le capillaire ; ainsi, les oscillations de pression résultantes dans la cellule sont celles d'un oscillateur harmonique amorti. Ce type de résonateur présente plusieurs avantages. Le gaz contenu dans la cuve exposée au rayonnement produit un signal sur le microphone en opposition de phase avec le signal produit sur le microphone dans l'autre cuve. En effectuant la soustraction de ces deux signaux, on obtient l'addition des signaux utiles, mais également la soustraction d'une grande partie des signaux parasites acoustiques ambiants qui perturbent simultanément les deux microphones. Ce système est d'autant plus utile lorsque l'on se trouve dans des environnements bruyants ou que l'on travaille en flux de gaz. La conception de ce système permet également, grâce aux robinets situés sur les capillaires, de travailler en flux de gaz en aspirant le gaz d'un côté et en mettant l'autre côté à l'air libre par exemple.

Les principaux avantages en règle générale de la détection photoacoustique sont : une excellente sensibilité intrinsèque, un faible volume de mesure, une simplicité relative du montage, une bonne efficacité à pression atmosphérique et une dynamique de mesure de 5 à 6 décades. Le détecteur que nous avons réalisé sur le modèle de Helmholtz différentiel possède toutes ses caractéristiques et a été associé avec différents lasers pour réaliser la détection de différents gaz atmosphériques.

1.2 Détection du méthane atmosphérique avec un laser à cascade quantique moyen infrarouge

Nous avons utilisé un laser à cascade quantique [8] commercialisé par Alpes Lasers (Suisse) émettant autour de $7.9 \mu\text{m}$ dans la bande ν_4 du méthane. L'intensité de la transition la plus forte est d'environ $5.6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$ [7], soit un coefficient d'absorption de 7.5 cm^{-1} . Ce laser continu DFB travaille à température cryogénique (entre 80 et 160 K) et se trouve dans un cryostat. La puissance de ce laser est d'environ 25 mW. Ces deux facteurs cumulés permettent de calculer une limite de détection théorique de 0.003 ppm (3 ppb). Cette limite a été vérifiée expérimentalement sur un échantillon d'air ambiant. Des exemples de spectre dans le domaine d'émission du laser sont présentés figure 3. La figure 5a présente le spectre expérimental enregistré faisant apparaître des transitions de vapeur d'eau dans le domaine ainsi que quelques transitions du méthane. La figure 5b représente le spectre calculé dans les mêmes conditions expérimentales. On peut constater le très bon accord entre ces deux figures. Les transitions de méthane semblent très faibles à cette échelle. Un agrandissement de ces figures est présenté figure 4.

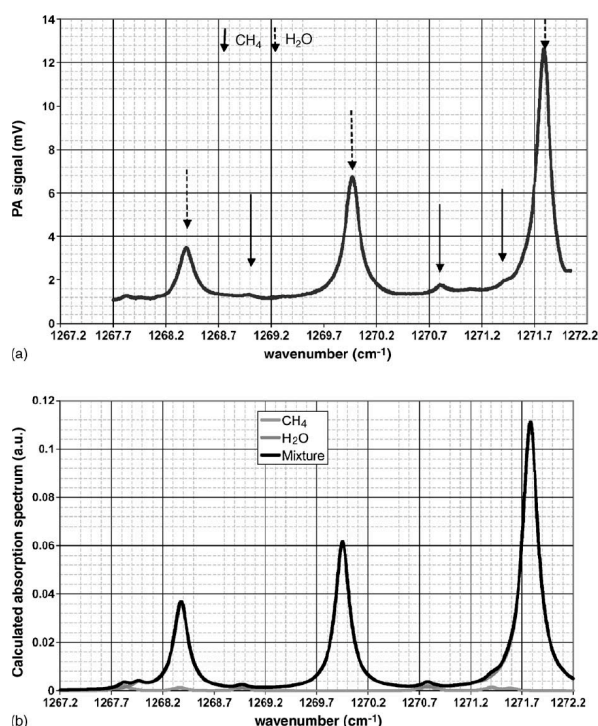


FIG. 3 : Signal photoacoustique obtenu avec le laser à cascade quantique à $7.9 \mu\text{m}$ pour de l'air ambiant à pression atmosphérique (a) et spectre calculé avec les données HITRAN [7] dans les mêmes conditions expérimentales (b)

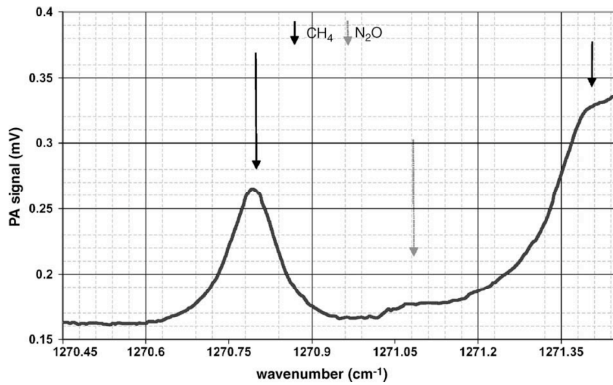


FIG. 4 : Signal photoacoustique de l'air ambiant obtenu avec le laser à cascade quantique à 7.9 μm .

La figure 4 fait apparaître la transition de méthane utilisable pour la détection autour de 1270.8 cm^{-1} . Une autre transition est visible autour de 1271.4 cm^{-1} , mais elle se trouve dans le flanc d'une raie de vapeur d'eau. La concentration de méthane dans l'air ambiant est de nos jours d'environ 1.8 ppm. Le signal photoacoustique mesuré correspond parfaitement à cette valeur. On visualise aussi sur cette figure une transition de N_2O qui peut également être détecté avec ce laser. La concentration mesurée sur cette figure est d'environ 320 ppb, ce qui correspond à la concentration attendue dans un échantillon d'air ambiant.

La détection et la mesure de faibles concentrations de méthane est importante pour de nombreuses applications, par exemple, pour les diagnostics de combustion, les diagnostics médicaux et les mesures environnementales puisque le méthane est responsable d'une partie de l'effet de serre. De nombreux autres gaz peuvent être détectés par cette technique avec une très bonne limite de détection. Il suffit de connaître la signature infrarouge du composé. Ainsi, nous avons appliqué cette technique à la détection de NO. Ce travail est présenté dans le prochain paragraphe.

1.3 Détection de NO dans l'air avec un laser à cascade quantique moyen infrarouge

NO est, comme le méthane, une molécule importante en chimie atmosphérique. Elle a été étudiée pour son rôle dans la diminution de la couche d'ozone. NO est l'un des principaux polluants produit par les usines et les rejets des transports et sa concentration au niveau du sol doit être contrôlée car la molécule est impliquée dans la formation des pluies acides. De plus, l'intérêt de la détection de NO réside aussi à cause de son importance dans la physiologie humaine. Le prix Nobel de médecine a été attribué en 1998 à Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro and Ferid Murad pour la découverte du rôle de NO dans le système cardiovasculaire.

NO peut, par exemple, être utilisé comme marqueur des inflammations du poumon telles que l'asthme. La plupart des traces de gaz exhalés peuvent être utilisées comme marqueurs de maladies et peuvent donc être utilisées pour des diagnostics médicaux non-invasifs. Les applications médicales demandent des mesures en temps réel avec de très grandes sensibilités et une grande sélectivité car de nombreuses espèces chimiques dans l'air exhalé peuvent interférer avec la molécule étudiée. Les sensibilités attendues pour la mesure du NO dans l'air exhalé sont dans le domaine du ppb. La concentration moyenne de NO dans l'air exhalé est entre 5 et 20 ppb pour les personnes en bonne santé. Cette concentration augmente en cas d'inflammation des voies respiratoires et les mesures réalisées sur des personnes asthmatiques conduisent à des valeurs de concentrations entre 30 et 80 ppb [8]. NO est donc un bon marqueur pour diagnostiquer les inflammations des voies respiratoires et évaluer l'efficacité des traitements.

Nous avons utilisé un laser à cascade quantique continu DFB commercialisé par Alpes Lasers (Suisse) émettant autour de $5.4\text{ }\mu\text{m}$ et fonctionnant à la température de l'azote liquide. Le laser fonctionne entre 100 et 150 K avec un courant de 780 mA. La variation de température permet de scanner de $1862\text{ à }1857\text{ cm}^{-1}$, ce qui permet de couvrir deux doublets de la branche P de la bande de NO : P(4.5) and P(5.5). La puissance maximale d'émission à la température de fonctionnement était seulement de 3 mW. L'intensité de la transition la plus intense est $1.10 \cdot 10^{-19}\text{ cm}^{-1}/(\text{molécule cm}^{-2})$ [7] soit un coefficient d'absorption d'environ 9 cm^{-1} .

Un exemple de spectre dans le domaine d'émission du laser est présenté figure 5 pour une concentration de NO de 100 ppm dans l'air à pression atmosphérique. La figure 5a présente le spectre expérimental enregistré faisant apparaître des transitions de vapeur d'eau dans le domaine ainsi que les 2 doublets de NO. La figure 5b représente le spectre calculé dans les mêmes conditions expérimentales. On peut constater le très bon accord entre ces deux figures.

D'autres spectres enregistrés sont présentés sur la figure 6. Il s'agit de spectres correspondants à différents mélanges certifiés de NO dans l'air ambiant à pression atmosphérique : 100 ppm, 10 ppm et 1.2 ppm (Figure 6a). La valeur maximale du signal PA pour chaque spectre est reprise sur la figure 6b en fonction des différentes concentrations de gaz. On constate là encore que le signal PA obtenu est proportionnel à la concentration de NO dans le mélange. A l'intersection de la limite de bruit mesuré (trait horizontal) et de la projection reliant les différentes concentrations, on trouve la limite de détection obtenue avec ce laser : 20 ppb. Cette limite expérimentale est parfaitement reliée à la limite théorique calculée avec l'équation (6) à partir du coefficient d'absorption du gaz et de la puissance du laser.

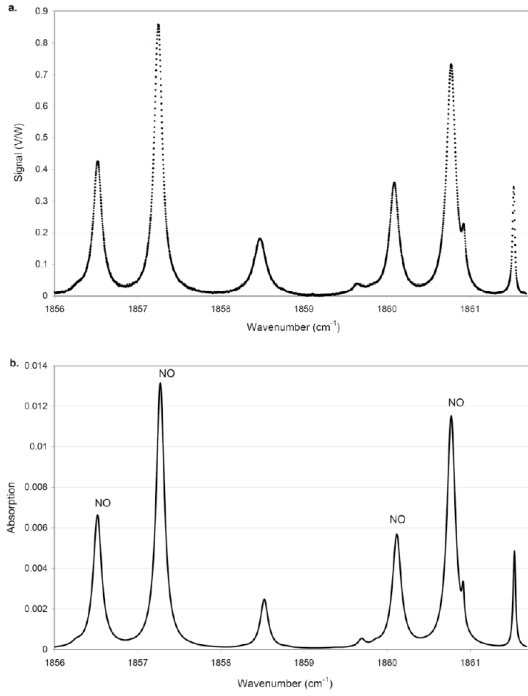


FIG. 5 : Signal photoacoustique obtenu avec le laser à cascade quantique à 5.4 μm pour une concentration de 100 ppm de NO à la pression atmosphérique (a) et spectre calculé avec les données HITRAN [7] dans les mêmes conditions expérimentales (b)

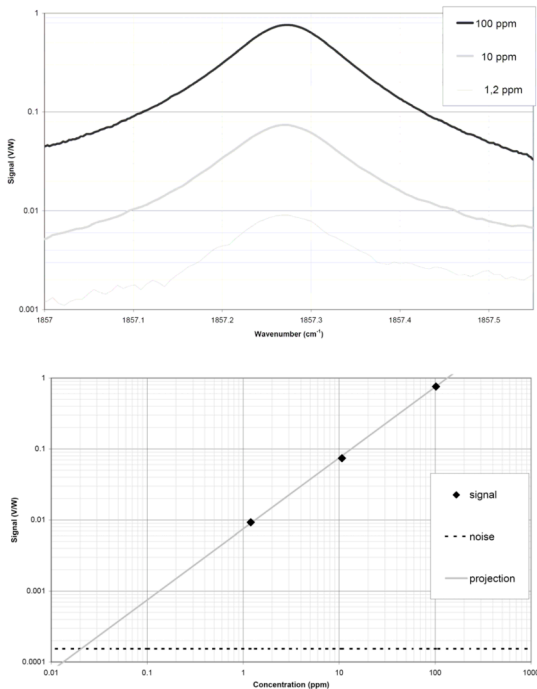


FIG. 6 : Signal photoacoustique obtenu avec le laser à cascade quantique à 5.4 μm pour différentes concentrations de NO à la pression atmosphérique (a) et maximum du signal photoacoustique en fonction de la concentration de NO dans une atmosphère d'air (b)

2. Détection hétérodyne

2.1 Généralités

La détection hétérodyne est une technique basée sur la superposition des deux ondes électromagnétiques sur un mélangeur travaillant en régime quadratique, c'est à dire dont la réponse est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde incidente. Elle a été mise au point dans le domaine radiofréquence pour augmenter la portée des transmissions : le signal reçu par l'antenne est "mêlé" avec celui d'un oscillateur local plus puissant, de fréquence voisine. Elle a ensuite été adaptée au domaine optique. Le signal obtenu après mélange est proportionnel au produit des deux amplitudes et sa fréquence est égale à la différence des deux fréquences. Le principe de la mesure est présenté sur la figure 7.

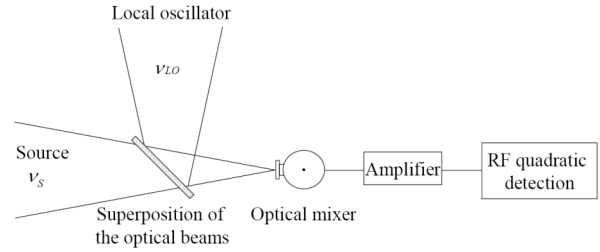


FIG. 7 : Schéma général d'un récepteur hétérodyne

Le calcul présenté dans le cas de deux ondes planes est développé ci-dessous. Deux ondes planes monochromatiques, de plans d'ondes parallèles, d'amplitudes respectives A_S et A_{LO} et de fréquences angulaires ω_S et ω_{LO} sont focalisées sur un détecteur. Ces deux ondes peuvent être représentées par les champs E_S et E_{LO} tels que:

$$E_S = A_S \cos \omega_S t \quad (7)$$

et

$$E_{LO} = A_{LO} \cos (\omega_{LO}t + \phi) \quad (8)$$

Considérées individuellement, ces ondes sont associées à des intensités lumineuses :

$$I_S = \frac{A_S^2}{2} \quad (9)$$

et

$$I_{LO} = \frac{A_{LO}^2}{2} \quad (10)$$

Lorsque les deux ondes sont détectées simultanément, l'intensité résultante est :

$$I_R = I_S + I_{LO} + 2\sqrt{I_S I_{LO}} \cos [(\omega_{LO} - \omega_S) t + \phi] \quad (11)$$

Si la fréquence de coupure du mélangeur est supérieure à $\omega_{IF} = (\omega_{LO} - \omega_S)$, la réponse du détecteur est modulée par un signal de battement proportionnel à :

$$2\sqrt{I_S I_{LO}} \quad (12)$$

Les principales caractéristiques de la détection hétérodyne peuvent être déduites de cette description simple :

- Il s'agit d'une technique de détection cohérente, permettant de conserver l'information de phase du signal lumineux. Il est donc possible de l'employer en interférométrie.

- Lorsque le signal est faible, la détection hétérodyne permet un gain de sensibilité: détection d'un signal proportionnel à $I_S I_{LO}$ au lieu d'un signal proportionnel à I_S^2 .

La technique a été utilisée dans une grande partie du spectre électromagnétique (en pratique, du domaine radiofréquence au visible). Bien que les technologies employées diffèrent, le principe de base reste le même. Au laboratoire, nous n'avons travaillé que dans la gamme de l'infrarouge moyen. Pour le domaine micro-ondes, très utilisé pour les études de l'atmosphère, la référence [15] donne un excellent aperçu de l'état des technologies.

Dans le paragraphe 2.2, nous présenterons une réalisation expérimentale typique d'un spectromètre hétérodyne infrarouge en laboratoire. Le paragraphe 2.3 présente les premiers résultats obtenus avec le spectromètre hétérodyne pour des mesures à partir du sol de l'ozone atmosphérique avec des lasers à cascade quantique.

2.2 Réalisation expérimentale

Un exemple de montage de spectrométrie hétérodyne est présenté sur la figure 8. Il s'agit du spectromètre utilisant un laser à cascade quantique comme oscillateur local et utilisé pour des mesures atmosphériques. Le laser à cascade quantique est un laser DFB fonctionnant en continu à la température de l'azote liquide et fourni par Alpes Lasers (Suisse). La température est stabilisée par un contrôleur de température Lakeshore et la source de courant est fournie par ILX Lightwave.

Le faisceau du laser à cascade quantique est collecté par la lentille L_1 et focalisé sur le diaphragme D_1 par la lentille L_2 . Le rayonnement mesuré (rayonnement solaire qui traverse l'atmosphère ou émission propre du gaz situé sur le toit) est collecté par un pointeur solaire situé sur le toit du laboratoire. Il est focalisé par le diaphragme D_2 par la lentille L_4 . Une lame séparatrice 50/50 combine les deux faisceaux qui sont focalisés par la lentille L_3 sur le mélangeur optique. Ce mélangeur est une photodiode

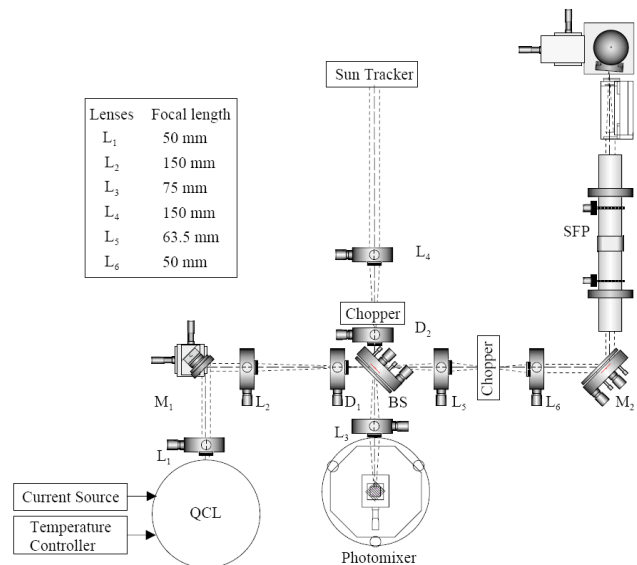


FIG. 8 : Montage d'un spectromètre hétérodyne

HgCdTe de la Société Anonyme de Télécommunications avec une surface sensible de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$.

Avec des lasers accordables tels que les lasers à cascade quantique, le spectre du rayonnement est obtenu par défilement de la longueur d'onde de l'oscillateur local. La partie transmise du faisceau laser est couplée avec un interféromètre de Fabry-Pérot sphérique pour obtenir une échelle relative de la fréquence avec un intervalle spectral libre de 0.01 cm^{-1} .

2.3 Détection hétérodyne de l'ozone atmosphérique avec des lasers à cascade quantique

Le spectromètre avec laser à cascade quantique est celui détaillé dans le paragraphe 2.2. Cet instrument a été utilisé pour enregistrer des spectres de transmission de l'ozone atmosphérique. Le laser à cascade quantique DFB permet la détection hétérodyne autour de 1090 cm^{-1} dans la bande ν_1 de l'ozone, qui est bien adaptée aux mesures atmosphériques.

Un exemple de spectre enregistré autour de 1190 cm^{-1} est présenté figure 9. Le temps d'enregistrement total est d'environ 30 minutes. La variation de longueur d'onde est obtenue par l'application d'une rampe de température au laser. La ligne de base croissante de ce spectre sur la partie gauche est due à l'augmentation de la puissance émise par le laser avec le nombre d'onde (diminution de la température). La partie décroissante de ce spectre sur la partie droite est due à une transition forte de vapeur d'eau. Le domaine d'émission total est d'environ 1 cm^{-1} et est

bien plus grand que les résultats typiques obtenus avec des diodes lasers à sels de plomb ou avec un laser à CO₂.

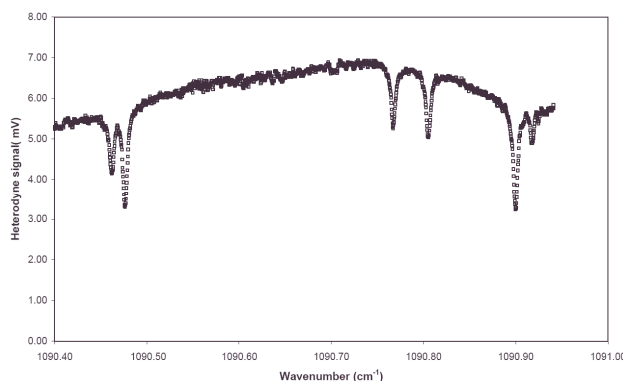


FIG. 9 : Spectre hétérodyne de l'ozone atmosphérique enregistré avec un laser à cascade quantique

3. Conclusion

Le Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique de Reims a développé depuis plus de 10 ans un ensemble de systèmes spectrométriques pour la détection de traces de gaz basé sur l'utilisation de lasers infrarouges accordables.

Les principaux avantages de la technique photoacoustique sont une excellente sensibilité intrinsèque, un faible volume de mesure, une simplicité relative du montage, une bonne efficacité à pression atmosphérique et une dynamique de mesure de 5 à 6 décades. Les lasers à cascade quantique, sources puissantes et émettant dans l'infrarouge moyen, représentent une opportunité pour le développement des détecteurs de gaz, par exemple pour la détection de traces de gaz dans l'atmosphère. En association avec un laser émettant à 7.9 μm , on a obtenu une limite de détection de 3 ppb de méthane dans l'air, l'abondance naturelle de CH₄ dans l'air étant de 2 ppm environ. Le système a également été testé en association avec un laser émettant à 5.4 μm et on a obtenu une limite de détection de 20 ppb de NO dans l'air.

La détection laser hétérodyne de laser développée originellement avec des lasers à CO₂ émettant vers 10 μm , a été employée avec succès avec des lasers accordables dans le moyen infrarouge. Les lasers à cascade quantique, sources puissantes et émettant de façon monomode grâce à la technique DFB dans l'infrarouge moyen, représentent une opportunité pour le développement de la technique hétérodyne. Nous avons démontré la possibilité de développer un détecteur hétérodyne avec des lasers à cascade quantique. La technique a été appliquée à la mesure de l'absorption de l'ozone atmosphérique. La détection hétérodyne permet potentiellement de mesurer à partir du sol et de façon passive la concentration de nombreux composés atmosphériques tels que l'ozone, le dioxyde de carbone, l'acide nitrique, les oxydes de chlore...

L'utilisation des lasers à cascade quantique permet d'avoir une zone d'émission totale relativement grande permettant éventuellement la mesure simultanée de plusieurs transitions de différentes molécules. De plus, les lasers à cascade quantique fonctionnent d'ores et déjà à température ambiante pour de nombreuses longueurs d'onde, permettant la réalisation de détecteurs de traces de gaz efficaces et transportables.

Références

- [1] V. Zéninari et al, *Infrared Physics and Technology*, **40**, 1 (1999)
- [2] V. Zéninari, *Techniques de l'Ingénieur P2890*, 1-12 (2007)
- [3] V. Zéninari, et al, *Infrared Physics and Technology*, **44**, 253 (2003)
- [4] V. Zéninari et al, *Brevet International n° WO 03/083455 A1* (2003)
- [5] A. Grossel et al, *Spectrochimica Acta Part A*, **63**, 1021 (2006)
- [6] A. Grossel et al, *Acceptée à Infrared Physics and Technology* (2007)
- [7] L.S. Rothman et al, *The HITRAN database*, cfa-www.harvard.edu/hitran/
- [8] J. Faist et al, *Science*, **264**, 553 (1994)
- [9] C. Roller, K. Namjou, J.D. Jeffers, M. Camp, A. Mock, P.J. McCann, J. Grego, *Applied Optics*, **41**, 6018 (2002)
- [10] B. Parvitte, V. Zéninari, C. Thiébeaux, A. Delahaigie, D. Courtois, *Infrared laser heterodyne systems*, *Spectrochimica Acta Part A* **60**, 1193 (2004)
- [11] B. Parvitte, C. Thiébeaux, D. Courtois, *Tunable heterodyne spectrometer in the 9 μm range with selected lead-salt diodes*, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **55**, 2027 (1999)
- [12] B. Parvitte, C. Thiébeaux, D. Courtois, *A tunable diode laser heterodyne spectrometer for atmospheric studies: ozone application*, *VDI-Berichte* **1366**, 111 (1998)
- [13] V. Zéninari, B. Parvitte, D. Courtois, A. Delahaigie, C. Thiébeaux, *An instrument for atmospheric detection of NH₃ by laser heterodyne radiometry*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **59**, 3-5, pp. 353-359, (1998)
- [14] B. Parvitte, L. Joly, V. Zéninari, D. Courtois, *Preliminary results of heterodyne detection with quantum cascade lasers in the 9.1 μm region*, *Spectrochimica Acta Part A* **60**, 3285 (2004)
- [15] G. W. Schwaab, *Heterodyne spectrometers*, *Infrared Physics and Technology* **40**, 207 (1999)