## PACS 42.62.Fi; 42.55.Rz

## Малогабаритные внутрирезонаторные лазерные спектранализаторы

## А.Н.Колеров

Приведены основные характеристики малогабаритных внутрирезонаторных лазерных спектранализаторов и зарегистрированные с их помощью спектры исследованных веществ.

Ключевые слова: внутрирезонаторная лазерная спектроскопия, лазерное приборостроение, твердотельные лазеры.

Практически все имеющиеся к настоящему времени внутрирезонаторные лазерные спектранализаторы (ВРЛС) характеризуются значительными габаритами, весом и энергопотреблением. Это обстоятельство в определенной мере тормозит их широкое практическое использование.

Созданные нами малогабаритные ВРЛС предназначены для исследования сред, находящихся в различных агрегатных состояниях, – газа, жидкости, твердого тела и гетерогенной плазмы.

Принципиальная схема ВРЛС приведена на рис.1. В качестве источников излучения были использованы лазеры на стекле с ионами неодима [1], ГСГГ:Сг<sup>3+</sup>[2], BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Сг<sup>3+</sup>[3], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ті<sup>3+</sup>[4], KZnF<sub>3</sub>:Сг<sup>3+</sup>[5], LiF: $F_2^+$ : $F_2^-$ [6] и NaF: $F_2^+$ : $F_2^-$ [7] с ламповой и лазерной накачкой. В последнем случае для когерентного возбуждения активных сред использовались неодимовый ( $W \le 40$  Дж,  $\lambda = 1.06$  мкм) и рубиновый ( $W \le 8$  Дж,  $\lambda = 0.69$  мкм) лазеры, работающие в режиме «длинного импульса» ( $\tau \sim 2$  мс).

При ламповой накачке активных сред применялись неохлаждаемые квантроны с плотной упаковкой, поэтому интервал между импульсами генерации составлял 30 –90 с. Изменением энергии и скорости накачки (за счет изменения LC разрядного контура) длительность импульса квазинепрерывного излучения регулировалась от десятков микросекунд до нескольких миллисекунд. Это позволило изменять чувствительность ВРЛС  $\chi$  в широком динамическом диапазоне, составляющем  $10^{-4}-10^{-8}$ см<sup>-1</sup> (лазеры на кристаллах LiF: $F_2^+:F_2^-$  [6]) и  $10^{-4}-10^{-9}$ см<sup>-1</sup> (лазеры на стекле с неодимом и на NaF: $F_2^+:F_2^-$ ). При использовании других лазеров чувствительность ВРЛС была порядка  $10^{-8}$  см<sup>-1</sup> [2–5, 8, 9].

При создании «многоцветных» ВРЛС была исследована возможность возбуждения  $F_2^+$ -центров окраски (ЦО) в кристаллах LiF и NaF, полосы поглощения которых ( $\Delta \lambda = 620 - 820$  нм) перекрываются с диапазоном излучения лазеров на кристаллах ГСГГ:Cr<sup>3+</sup> ( $\lambda = 740 - 850$  нм), BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup> ( $\lambda = 700 - 820$  нм), KZnF<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> ( $\lambda = 750 - 900$  нм) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti<sup>3+</sup> ( $\lambda = 680 - 950$  нм). Лазе-

ГП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений», Россия, 141570 Менделеево, Моск. обл.





Рис.1. Принципиальная схема ВРЛС:

*I* – зеркала резонатора; *2* – активная среда; *3* – лампа накачки; *4* – зеркальный отражатель; *5* – поворотные зеркала для измерения длины резонатора; *6* – призма-крыша; *7* – электроды плазменного источника; *8* – катушки соленоида; *9* – фотоприемник; *10* – полихроматор; *11* – ПЗС-регистратор; *12* – световолоконные диссекторы; *13* – блок ФЭУ и усилители ( $k ≤ 10^6$ ); *14* – лазер накачки; *15* – мишень; *16* – линза; *17* – лазер ( $\lambda \sim 1.06$  мкм,  $E \sim 100$  Дж); *18* – светоэрозионный плазменный факел; *19* – герметичный корпус.

ры накачки работали в импульсном квазинепрерывном режиме, который обеспечивался конфокальной конфигурацией резонатора. В таблице приведены основные характеристики «многоцветных» ВРЛС.

При внутрирезонаторном возбуждении  $F_2^+$ -ЦО, которое достигалось при размещении пластин NaF с  $F_2^+$ -,

Тип лазера	τ <sub>max</sub> (мкс)	W <sub>max</sub> (Дж)	Δλ (нм)	χ (см <sup>-1</sup> )	Е <sub>р</sub> (Дж)
ГСГГ:Cr <sup>3+</sup>	600	3.0	780 - 800	10 <sup>-8</sup>	_
BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Cr <sup>3+</sup>	600	2.5	750 - 770	$10^{-8}$	-
KZnF3:Cr <sup>3+</sup>	550	2.0	820 - 840	$10^{-8}$	_
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ti <sup>3+</sup>	750	2.0	790-850	$10^{-8}$	-
$\text{LiF}:F_2^+$	560	_	910-930	$10^{-8}$	1.5 - 1.8
NaF: $F_2^+$	670	_	1110-1140	10-8	$0.5 \!-\! 0.6$

Примечание:  $\tau_{max}$  — максимальная длительность импульса излучения;  $W_{max}$  — максимальная энергия импульса;  $\Delta \lambda$  — ширина спектра генерации;  $E_p$  — энергия импульса накачки;  $\chi$  определялось по 20 %ному провалу линии поглощения.  $F_2^{+*-}$ ,  $F_2^{+**-}$ ЦО толщиной до 5 мм в резонаторах широкополосных лазеров накачки [16], наблюдалось изменение кинетики импульса генерации: лазеры генерировали цуг или отдельный импульс малой длительности ( $10^{-6}$ –  $10^{8-}$  с), т. е. реализовывался режим модуляции добротности. Проведенные эксперименты продемонстрировали возможность возбуждения ЦО в кристаллах LiF и NaF излучением широкополосных перестраиваемых лазеров, что обеспечивает чувствительность обнаружения коэффициента поглощения  $\chi \sim 10^{-8}$  см<sup>-1</sup> одновременно в разных спектральных диапазонах.

Для исследования спектров поглощения (или эмиссии) используются высокоразрешающие полихроматоры, обеспечивающие разрешение  $R \sim 10^6$  и обратную линейную дисперсию  $D \sim 0.5 - 1$  Å/мм [3, 4, 17]. При  $\lambda > 1$  мкм спектры поглощения (или эмиссии) регистрировались прямым фотографированием с последующей обработкой ИК фотопленок на микрофотометре с помощью линейки ПЗС, при  $\lambda < 1$  мкм – с последующей обработкой данных на ЭВМ с помощью световолоконных диссекторов [17] (входная аппертура отдельного диссектора  $\sim 0.01 \times 10$  мм) в сочетании с ФЭУ. В последнем случае динамический диапазон измерительного тракта составлял  $10^8 - 10^9$  (погрешность измерения не более 15 %).

Созданные спектранализаторы позволили провести исследования спектров поглощения и эмиссии сред, находящихся в различных агрегатных состояниях.

Технические газы, используемые для приготовления рабочих смесей CO<sub>2</sub>-, He-, Ar-, N<sub>2</sub>-, Kr- и Хе-лазеров, были исследованы на наличие примесей O<sub>2</sub>. Во всех случаях кислород фиксировался на уровне 0.1-1%. Фрагменты спектра поглощения примесного кислорода при различных условиях приведены на рис.2. Чувствительность использованного ВРЛС на александрите [3] для молекулярного кислорода была не хуже  $10^{-3}$  мм рт. ст., поэтому примеси O<sub>2</sub> в технических газах регистрировались на уровне  $10^{-2}$  мм рт. ст. (рис.2, $\delta$ ).

Исследовалась также сорбирующая способность элементов разрядной трубки CO<sub>2</sub>-лазера. В откачанном до давления ~ $10^{-3}$  мм рт. ст. разрядном промежутке линии O<sub>2</sub> были практически не видны (рис.2,*в*). Однако после 10минутного горения тлеющего разряда наблюдались линии O<sub>2</sub>, содержание которого соответствовало давлению



Рис.2. Фрагмент спектра поглощения примесного O<sub>2</sub> при давлении 1 (*a*),  $10^{-2}$  (*б*) и 2·10<sup>-3</sup> мм рт. ст. (*в*).



Рис.3. Фрагмент спектра поглощения паров  $H_2O$  в атмосферном воздухе (1), а также в бензине A-76 (2), A-92 (3), A-95 (4) и Б-100 (5); в скобках после длин волн указана оптическая сила поглощения.

 $(\sim 1-5)\cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. После трех-четырехкратного отжига трубки лазера содержание O<sub>2</sub> уменьшилось примерно на порядок (отжиг производился при непрерывной откачке), а интенсивность генерации лазера возросла на 20-30%. Такие исследования могут использоваться при контроле состава среды технологических лазеров [10-11] и реализации оптимальных условий их работы.

ВРЛС использовались также для обнаружения примеси воды в коммерческом бензине и бытовом газе. На рис.3 приведены фрагменты спектров поглощения H<sub>2</sub>O, зарегистрированных с помощью ВРЛС на основе лазера на NaF: $F_2^+$ : $F_2^-$ [7] в бензине разных марок. Исследовался участок спектра с сильными и примерно равными по эквивалентной ширине линиями поглощения. Пары бензина с примесью воды из пробоотборника объемом ~10 см<sup>3</sup> при температуре ~ 20 °С испарялись в вакуумированную кювету ВРЛС до давления насыщенных паров. Характер и интенсивность линий поглощения, приведенных на рис. 3, свидетельствуют о том, что 0.5-1.5 % примеси воды содержится во всех исследованных марках бензина (кроме специально очищенного бензина Б-100). Исследование бытового газа показало, что в нем примесь воды не превышает 1.5-2%.

Тщательное изучение спектров поглощения водяного пара (использовалась дважды перегнанная дистиллированная вода) в диапазоне длин волн 1097.0–1136.0 нм с помощью ВРЛС на  $F_2^+$ -ЦО позволило зафиксировать несоответствие наших результатов данным, приведенным в атласе солнечного спектра [12]. Нам удалось идентифицировать четыре линии водяного пара ( $\lambda = 1130.842$ , 1131.076, 1131.479 и 1131.501 нм), ранее приписанные в [12] циану и кремнию.

С помощью ВРЛС на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti<sup>3+</sup> ( $\chi \approx 10^{-7} - 10^{-8}$  см<sup>-1</sup>) изучались спектры (полосы) поглощения в твердом теле. Объектами исследования служили клиновидные пластины из стекла, легированного ионами неодима [13].



Рис.4. Спектры поглощения ионов неодима в твердотельной матрице при толщине пластины  $d \approx 1$  мм и концентрации ионов неодима  $c \approx 10^{16}$  см<sup>-3</sup> (*a*) и при d = 10 мм,  $c \approx 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (*b*).

Толщина пластин изменялась от 1 до 10 мм, а концентрация неодима от  $10^{16}$  до  $8 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Зафиксированные с помощью ВРЛС и спектрофотометра полосы поглощения приведены на рис.4. Видно, что ВРЛС позволяет определять наличие примеси неодима в твердотельных матрицах при ее концентрации  $10^{13} - 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, что значительно превышает чувствительность промышленных спектрофотометров.

С помощью ВРЛС на основе ГСГГ:Сг<sup>3+</sup> исследовались спектры поглощения ионизированной гетерогенной среды – факела электроразрядной дуги (ток  $J \leq 30$  A) с примесями фуллерена С<sub>60</sub>, порошок которого набивался в отверстие одного из угольных электродов. Появление в факеле дуги возбужденных частиц фуллерена приводит к значительным изменениям спектров поглощения и эмиссии, схожим с «конденсацией спектра излучения» [14, 15].

На этой же установке и при тех же условиях исследовалась плазма факела дуги, в один из электродов которой добавлялись соли церия  $Ce(NO_3)_3$  или окислы металлического церия. Полученные спектры приведены на рис.5. Характер спектров факела гетерогенной плазмы дуги с добавками  $C_{60}$  и  $Ce(NO_3)_3$  позволяет предположить, что на возбужденных переходах фуллерена (или металлоуглеродов) можно реализовать инверсную среду и получить вынужденное излучение. Экспериментальные исследования и поиск возможных условий возникновения вынужденного излучения на возбужденных переходах молекулярных кластеров будет продолжен.



Рис.5. Спектры гетерогенной плазмы факела электрической дуги с добавками фуллерена  $C_{60}(2-5)$  и соединения церия (7–10), а также в отсутствие плазмы в резонаторе ВРЛС (1, 6).

Автор выражает благодарность Л.А. Чернозатонскому за предоставленную пробу фуллерена С<sub>60</sub> и полезные дискуссии.

- Пахомычева А.А., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф. и др. Письма в ЖЭТФ, 12, 60 (1970).
- Жариков Е.В. Колеров А.Н., Лаптев В.В. и др. ДАН СССР, 285, 92 (1985).
- 3. Колеров А.Н. ЖПС, **45**, 135 (1986).
- 4. Колеров А.Н. ЖПС, 44, 363 (1986).
- 5. Дубинский М.А., Колеров А.Н., Митягин М.В. и др. Квантовая электроника, **13**, 2543 (1986).
- Врацкий В.А, Колеров А.Н., Кузьмина Е.Е. Квантовая электроника, 10, 1464 (1983).
- Врацкий В.А., Колеров А.Н. Квантовая электроника, 12, 1089 (1985).
- Севастьянов Б.К., Федоров Е.А., Колеров А.Н. и др. ДАН СССР, 282, 1357 (1985).
- 9. Колеров А.Н., Грачев Н.М., Епихина Г.Е. Изв. АН СССР. Сер.физическая, **54**, 1531 (1990).
- 10. Юрышев Н.Н. Квантовая электроника, 23, 583 (1996).
- 11. Карелин А.В. Квантовая электроника, 25, 619 (1998).
- Swenson J.W. et al. The solar spectrum from λ7498 nm to λ12016 nm (Liege, 1970).
- 13. Колеров А.Н. Оптика и спектроскопия, 62, 709 (1987).
- 14. Колеров А.Н. Квантовая электроника, 15, 512 (1988).
- 15. Колеров А.Н. Письма в ЖТФ, 13, 227 (1987).
- Дроздова О.Н., Колеров А.Н., Коляго С.С. и др. В сб. Методы исследования спектральных и релаксационных характеристик атомов и ионов (М., изд-е ВНИИФТРИ, 1990, с.113).
- 17. Врацкий В.А., Колеров А.Н. ЖПС, 41, 561 (1984).

## A.N.Kolerov. Miniature intracavity laser spectrum analysers

The basic parameters of miniature intracavity laser spectrum analysers are reported and the spectra of some substances detected with their help are demonstrated.