

# Спектральная динамика внутрирезонаторного поглощения в импульсном $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазере

В.А.Акимов, В.И.Козловский, Ю.В.Коростелин, А.И.Ландман, Ю.П.Подмарьков, М.П.Фролов

*Исследована динамика роста внутрирезонаторного поглощения при записи линейчатых спектров поглощения методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии с использованием  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазера (возможная область перестройки 2.1–3.1 мкм) с импульсной накачкой. В диапазоне длительностей генерации 0–235 мкс сигнал внутрирезонаторного поглощения возрастает линейно со временем, что обеспечивает эффективную длину поглощения 70 км.*

**Ключевые слова:** внутрирезонаторная лазерная спектроскопия, твердотельные лазеры,  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазер.

## 1. Введение

Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия (ВРЛС) [1] является одним из высокочувствительных методов абсорбционного анализа наряду с акустооптической спектроскопией, диодной спектроскопией и спектроскопией на основе затухания излучения в резонаторе [2–4]. Дальнейшее развитие этих перспективных методов оперативного контроля газовых сред в большой степени зависит от разработки новых лазеров ИК диапазона, в котором лежат спектры поглощения значительного числа молекул, связанные с колебательными переходами. Поэтому значительный интерес представляют твердотельные лазеры на основе монокристаллов халькогенидов ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdSe}$  и т.п.), легированных ионами переходных металлов [5], в частности  $\text{Cr}^{2+}$ .

В нашей предыдущей работе [6] было впервые показано, что  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазер может с успехом использоваться в методе ВРЛС, позволяя продвинуть спектральную область в диапазон 2.1–3.1 мкм. В [6] были получены внутрирезонаторные спектры поглощения атмосферных паров воды при длительностях генерации  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазера, не превышавших 100 мкс. Исследования носили лишь качественный характер, что было обусловлено, во-первых, значительным перенасыщением зарегистрированных линий поглощения и, во-вторых, наличием в спектре генерации лазера сильной паразитной модуляции, вызванной интерференцией лазерного излучения на элементах резонатора, в частности на кристалле  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ , поверхности которого образовывали собой эталон Фабри–Перо толщиной 3 мм.

В методе ВРЛС развитие провала в спектре излучения широкополосного лазера на линии поглощения описыва-

ется модифицированным законом Бугера–Ламберта–Бера [7]

$$\frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} = \exp \left[ - \frac{k(\omega)ctL_a}{L_c} \right], \quad (1)$$

где  $I(\omega)$  – интенсивность генерации на частоте  $\omega$  в момент времени  $t$ ;  $I_0(\omega)$  – огибающая спектрального распределения излучения на частоте  $\omega$ ;  $k(\omega)$  – коэффициент поглощения;  $c$  – скорость света;  $L_a$  – физическая длина поглощающего слоя в резонаторе (например, длина помещенной в резонатор кюветы с поглощающим веществом);  $L_c$  – полная длина резонатора. Зависимость  $\ln[I_0(\omega)/I(\omega)]$  от времени имеет вид прямой линии, сигнал внутрирезонаторного поглощения растет линейно с длительностью генерации, а выражение (1) может быть использовано для количественных измерений методом ВРЛС. Однако это справедливо лишь до определенной длительности генерации, зависящей от свойств конкретной активной среды. Например, при использовании в методе ВРЛС твердотельных лазеров линейный рост сигнала поглощения для лазера на стекле с неодимом экспериментально наблюдался в течение 12 мс [8], для  $\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ -лазера – до 4.5 мс [7] и для  $\text{Co}^{2+} : \text{MgF}_2$ -лазера – до 4 мс [9]. Для каждого нового широкополосного лазера, впервые используемого при ВРЛС, необходима экспериментальная проверка справедливости выражения (1).

В отличие от [6], в настоящей работе была увеличена длительность генерации  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазера и значительно уменьшены интерференционные эффекты, что позволило провести количественные измерения динамики внутрирезонаторного поглощения в спектре генерации  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазера в диапазоне длительностей генерации 0–235 мкс.

## 2. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рис.1. В отличие от [6], в настоящей работе  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазер размещался внутри герметичной камеры, окнами которой служили зеркала резонатора. Камера была соединена с вакуумной системой и могла откачиваться и за-

В.И.Козловский, Ю.В.Коростелин, А.И.Ландман, Ю.П.Подмарьков, М.П.Фролов. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: frolovmp@x4u.lebedev.ru

В.А.Акимов. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, 141700 Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., 9

Поступила в редакцию 23 марта 2005 г.

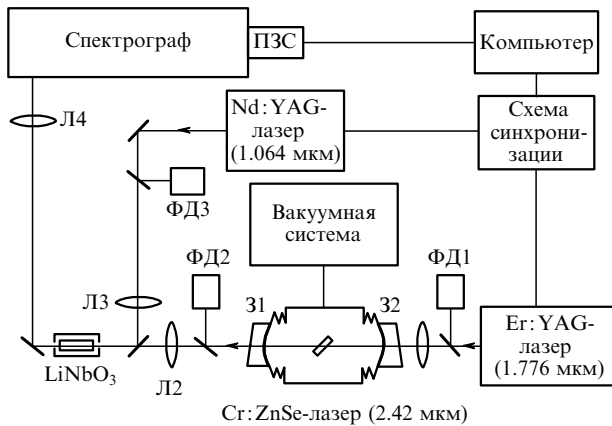


Рис.1. Схема экспериментальной установки.

полняться газовой смесью необходимого состава. Резонатор длиной 365 мм был образован сферическими зеркалами 31 и 32 с радиусами кривизны 200 мм.

Активный элемент лазера толщиной 8.7 мм был изготовлен из монокристалла  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ , выращенного из паровой фазы методом свободного роста на монокристаллическую затравку с использованием физического транспорта в гелии и легированного непосредственно в процессе роста [10, 11]. Он располагался в центре резонатора и был установлен под углом Брюстера. Использование кристалла большей толщины, чем в работе [6], позволило значительно уменьшить модуляцию спектра излучения лазера, обусловленную интерференционными эффектами. При увеличении толщины кристалла увеличивается расстояние между основным лазерным пучком и вторичными пучками, возникающими при отражении от граней кристалла. Это приводит к уменьшению площади перекрытия интерферирующих пучков и к снижению амплитуды модуляции спектра.

Источником продольной накачки  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера служил  $\text{Er}:\text{YAG}$ -лазер с длиной волны  $\lambda = 1.776$  мкм, излучение которого фокусировалось линзой Л1. Поскольку максимум полосы поглощения кристалла  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  лежит вблизи длины волны 1.8 мкм [5], применение  $\text{Er}:\text{YAG}$ -лазера обеспечивало более эффективную накачку  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера по сравнению с использовавшимся в [6]  $\text{Co}:\text{MgF}_2$ -лазером с длиной волны 1.95 мкм. Исследования спектральной динамики  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера проводились при накачке, превышавшей пороговое значение примерно в 2 раза.

Для регистрации спектрального распределения излучения  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера его ИК излучение предварительно преобразовывалось нелинейно-оптическим методом (ап-конверсия) в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  ( $90^\circ$ -ный синхронизм с температурной настройкой) в более коротковолновую область (739 нм), что позволяло использовать для записи спектров дифракционный спектрограф с ПЗС-линейкой. Нелинейно-оптическое преобразование широкополосного ИК излучения осуществлялось путем смещения последнего с монохроматическим излучением  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазера с  $\lambda = 1.064$  мкм и шириной спектра не более  $0.02 \text{ см}^{-1}$ . Для фокусировки и совмещения пучков  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ - и  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазеров внутри кристалла ниобата лития использовались линзы Л2, Л3 и дихроичное зеркало ДЗ. Преобразованное излучение выделялось стеклянным светофильтром и фокусировалось линзой Л4 на входную щель дифракционного спектрографа, имеющего

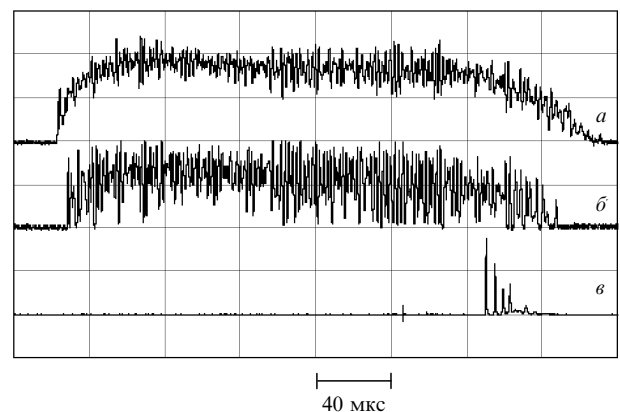
теоретическую разрешающую способность  $0.035 \text{ см}^{-1}$ . Центр спектра генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера определялся спектральными свойствами используемых зеркал и спектральным распределением коэффициента усиления и находился вблизи  $\lambda = 2.42$  мкм.

Фотодиоды ФД1, ФД2 и ФД3 служили для регистрации форм импульсов генерации  $\text{Er}:\text{YAG}$ -,  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ - и  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазеров соответственно и для измерения относительной задержки импульсов  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ - и  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазеров. Характерные осциллограммы показаны на рис.2. Малая по сравнению с длительностью генерации  $\\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера ( $\sim 250$  мкс) длительность генерации  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазера ( $\sim 15$  мкс) позволяла осуществлять запись спектров с временным разрешением, задерживая с помощью схемы синхронизации импульс  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазера на время  $t$  относительно переднего фронта генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера. Таким способом достигалась возможность наблюдать развитие спектров внутрирезонаторного поглощения во времени. Нестабильность задержки не превышала  $\pm 3$  мкс.

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис.3 представлены спектры генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера, резонатор которого был заполнен атмосферным воздухом при давлении 1 атм, записанные в различные моменты времени. Для каждого значения времени приведены результаты, полученные при суммировании спектров излучения 100 импульсов лазера. Сравнение этих спектров с аналогичными, полученными нами ранее в [6], показывает, что использование в качестве активного элемента лазера кристалла большей толщины позволило существенно снизить модуляцию спектра, обусловленную интерференционными эффектами. Провалы в спектрах обусловлены линиями поглощения атмосферных паров воды. Из рис.3 видно, что со временем спектр генерации сужается, а спектральные провалы увеличиваются, что характерно для метода ВРЛС. Однако сильное перенасыщение линий поглощения водяного пара при атмосферном давлении воздуха делает невозможной количественную обработку этих спектров.

Нами была предпринята попытка работать при пониженных давлениях воздуха в резонаторе, что в принципе позволяло снизить парциальное давление паров воды и устранить насыщение спектров поглощения. Однако при низких давлениях воздуха ширина изучаемых линий по-

Рис.2. Временной ход импульсов накачки (а) и генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ - (б) и  $\text{Nd}:\text{YAG}$ - (в) лазеров. Скорость развертки 40 мкс/дел.

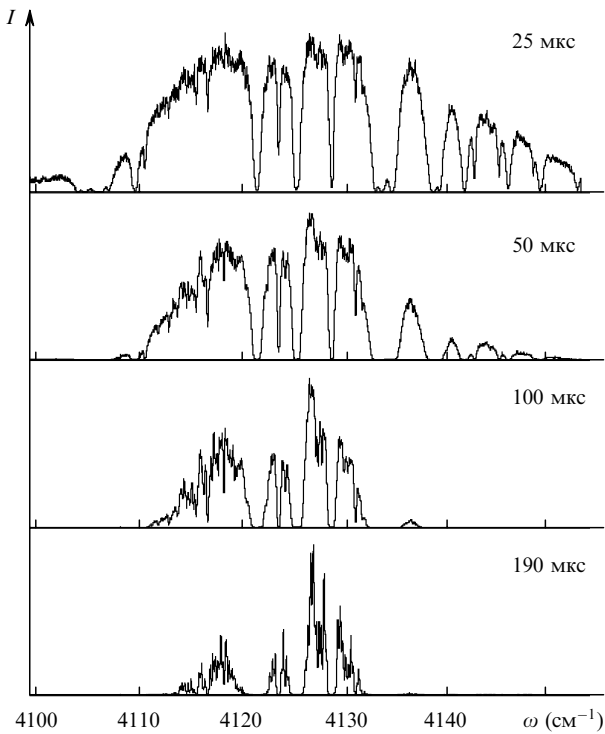


Рис.3. Спектры излучения  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$  лазера, резонатор которого заполнен атмосферным воздухом при давлении 1 атм, записанные в различные моменты генерации.

глошения становилась меньше ширины аппаратной функции нашей спектральной аппаратуры, а это сильно затрудняло обработку результатов. Кроме того, использование паров воды в качестве исследуемого поглощающего газа не позволило получить надежные количественные результаты по динамике внутрирезонаторного поглощения, т. к. в ходе эксперимента не удавалось обеспечить постоянство парциального давления паров воды из-за ее осаждения на стенки камеры резонатора и испарения.

В качестве поглощающего газа более удобным оказалось использовать  $\text{CO}$ , который имеет богатый спектр в окрестности длины волны 2.42 мкм [12]. Резонатор  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазера заполнялся предварительно приготовленной смесью состава  $\text{CO} : \text{N}_2 = (1.00 \pm 0.05) : 10000$ . Это позволяло при полном давлении смеси 1–2 атм во всем диапазоне длительностей генерации получать насыщенные линии внутрирезонаторного поглощения  $\text{CO}$  с шириной, превышающей спектральное разрешение аппаратуры в несколько раз.

Мы записали спектральные распределения излучения  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазера, резонатор которого был заполнен вышеуказанной смесью, в диапазоне времен генерации 0–250 мкс. На рис.4 в качестве примера представлены некоторые из спектров, полученные при полном давлении смеси 1.5 атм в моменты генерации, соответствующие 60, 110 и 210 мкс. Для каждого значения времени приведены результаты, полученные при суммировании спектров излучения 100 импульсов лазера. Наблюдающиеся провалы обусловлены линиями поглощения  $\text{CO}$  (в спектре также присутствуют несколько линий  $\text{H}_2\text{O}$ ) [12]. Для измерений использовались линии поглощения  $\text{CO}$  с частотами  $4127.1376 \text{ см}^{-1}$  ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ),  $4131.3964 \text{ см}^{-1}$  ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ) и  $4132.1542 \text{ см}^{-1}$  ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) [12], показанные на рис.4 точками. Отметим, что естественное содержание  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  в  $\text{CO}$

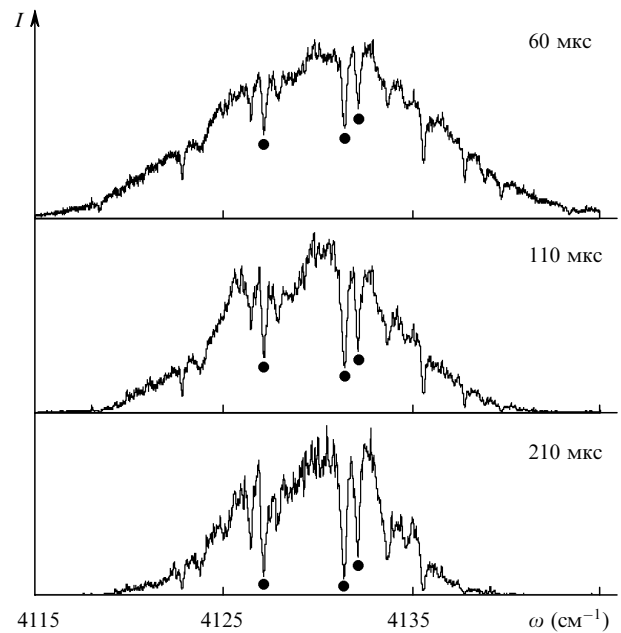


Рис.4. Спектры излучения  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$  лазера, резонатор которого заполнен смесью состава  $\text{CO} : \text{N}_2 = 1 : 10000$  при давлении 1.5 атм, записанные в различные моменты генерации; точки – линии поглощения  $\text{CO}$ .

составляет 1.1 %, т. е. содержание молекул  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  в исследуемой смеси составляет  $1.1 \times 10^{-4} \%$ .

Обработав полученные спектры, мы построили зависимости  $\ln[I_0(\omega)/I(\omega)]$  от времени для центров всех трех линий  $\text{CO}$  (рис.5), которые хорошо описываются прямыми линиями во всем исследованном диапазоне длительностей генерации (0–235 мкс). Это означает, что использование  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазера в методе ВРЛС позволяет реализовывать эффективные длины поглощения не менее 70 км. Такая эффективная длина обеспечивает регистрацию слабых линий с коэффициентами поглощения  $10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . Достигнутая чувствительность дает возможность, например, зарегистрировать долю примеси молекул  $\text{CO}$  на уровне  $2 \times 10^{-8}$  в случае использования наиболее сильных линий поглощения, попадающих в диапазон генерации  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазера.

Полученные экспериментальные данные и взятые из [12] значения интенсивностей и коэффициентов уширения линий позволили нам определить концентрации  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  в резонаторе при полном давлении смеси 1.5 атм. Предполагалось, что уширение линий азотом слабо

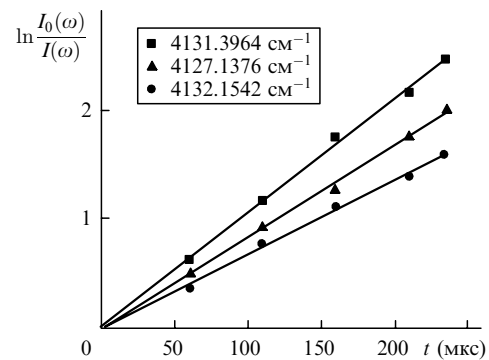


Рис.5. Зависимости сигналов внутрирезонаторного поглощения от времени генерации  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазера, построенные для трех линий поглощения  $\text{CO}$ .

отличается от уширения воздухом. Измеренная таким образом концентрация  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  составила  $(3.85 \pm 0.38) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что хорошо соответствует значению  $(3.7 \pm 0.19) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , определенному из исходного состава смеси. При этом содержание  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  по отношению к  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  составило  $(1.20 \pm 0.17)\%$ , что близко к естественному содержанию. Погрешность измерений определялась, в основном, спектральными шумами  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера и нестабильностью задержки импульса  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазера относительно переднего фронта импульса генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера. Последний фактор обусловлен несовершенством использовавшейся аппаратуры и может быть легко устранен. Что касается спектральных шумов, то их можно значительно уменьшить, увеличив число суммируемых импульсов, однако это потребует увеличения времени усреднения или частоты следования импульсов.

Рассмотренный в данной работе диапазон длительностей генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера был ограничен длительностью генерации имевшегося в нашем распоряжении импульсного лазера накачки. Между тем известно, что  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазер хорошо работает и в непрерывном режиме [13]. Это позволяет надеяться на достижение в дальнейшем еще более высокой чувствительности.

#### 4. Заключение

В настоящей работе показано, что внутррезонаторное поглощение в спектре генерации широкополосного  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера линейно развивается при увеличении длительности генерации по меньшей мере до 235 мкс. При этом достигается эквивалентная длина поглощающего слоя, равная 70 км. Если уровень шумов в спектре

генерации не превышает 10 % (что обеспечивается усреднением по  $\sim 100$  импульсам), то можно регистрировать слабые линии поглощения с коэффициентами  $\sim 10^{-8} \text{ см}^{-1}$  в спектральной области генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера (2.1–3.1 мкм).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (грант CRDF BRNE REC-011), Программы фундаментальных исследований РАН «Новые материалы и структуры» и Программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект № 37900).

1. Пахомычева Л.А., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф., Титова Л.В., Чурилов С.С. *Письма в ЖЭТФ*, **12**, 60 (1970).
2. Sigrist M.W., Bohren M.W., Calasso I.G., Nagele M., Romann M., Seiter M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4063**, 17 (2000).
3. Werle P., Popov A. *Appl. Opt.*, **38**, 1494 (1999).
4. Berden G., Peeters R., Meijer G. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 565 (2000).
5. DeLoach L. D., Page R. H., Wilke G. D., Payne S. A., Krupke W. F. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 885 (1996).
6. Акимов В.А., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. *Квантовая электроника*, **34**, 185 (2004).
7. Baev V.M., Latz T., Toschek P.E. *Appl. Phys. B*, **69**, 171 (1999).
8. Баев В.М., Дубов В.П., Свириденков Э.А. *Квантовая электроника*, **12**, 2490 (1985).
9. Frolov M.P., Podmar'kov Yu.P., Raspopov N.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4766**, 133 (2002).
10. Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. *Квантовая электроника*, **33**, 408 (2003).
11. Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. *Поверхность*, № 9, 26 (2004).
12. The HITRAN database, 2004 edition ([www.hitran.com](http://www.hitran.com)).
13. Wagner G.J., Carrig T.J., Page R.H., Schaffers K.I., Ndad J.-O., Ma X., Burger A. *Opt. Lett.*, **24**, 19 (1999).