

Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия с использованием непрерывного $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера с накачкой полупроводниковым дисковым лазером

В.И.Козловский, Ю.В.Коростелин, О.Г.Охотников, Ю.П.Подмарьков, Я.К.Скасырский, М.П.Фролов, В.А.Акимов

Методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии с использованием непрерывного $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера, накачиваемого полупроводниковым дисковым лазером, записаны спектры поглощения атмосферного воздуха в окрестности длины волны 2.31 мкм. Показано, что в диапазоне длительностей генерации как минимум до 3 мс наблюдается рост чувствительности лазера к внутрирезонаторному поглощению. Это позволяет реализовать эффективную поглощающую длину 900 км и зарегистрировать слабые линии с коэффициентами поглощения до $1 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$.

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

1. Введение

Кристаллы A_2B_6 , легированные двухвалентными ионами переходных металлов, зарекомендовали себя в качестве перспективных активных сред для перестраиваемых лазеров средней ИК области спектра. Лазеры на таких кристаллах обладают широкой полосой поглощения накачки, низким порогом генерации, способностью работать в импульсном и непрерывном режимах при комнатной температуре, широким диапазоном перестройки по спектру, удобством накачки излучением лазеров и лазерных диодов многих типов. Широкая полоса усиления делает их перспективными для генерации ультракоротких импульсов. Однородный характер полосы усиления позволяет при необходимости сужать спектр генерации лазера без существенных потерь в выходной мощности. Каждый из кристаллов рассматриваемого типа обладает широкой полосой плавной перестройки ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$), а в совокупности они позволяют получать эффективную лазерную генерацию в спектральном диапазоне длин волн 2–6 мкм [1–15].

Представляется перспективным использование рассматриваемого класса лазеров в методе внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) [16] для высокочувствительной регистрации слабых линий поглощения в среднем ИК диапазоне спектра. Использование метода ВРЛС по-

зволяет на много порядков повысить чувствительность абсорбционной спектроскопии по сравнению с классическим методом. Это достигается за счет размещения поглощающего газа в резонаторе многомодового (широкополосного) лазера. В течение импульса лазерной генерации лазерное излучение многократно проходит через поглощающий слой, что при физической длине кюветы с поглощающим газом в десятки сантиметров позволяет реализовать эффективные длины поглощения в десятки и сотни километров, недостижимые при обычном подходе. Благодаря этому можно, например, обнаруживать примеси в атмосферном воздухе при сверхмалых концентрациях.

Особый интерес представляют лазеры, в спектральную область которых попадают сильные линии поглощения широкого круга веществ. Именно поэтому для большинства высокочувствительных лазерных абсорбционных методов в настоящее время имеет место ярко выраженная тенденция расширения диапазона спектральных исследований в ИК область, что обусловлено стремлением реализовать более низкие пороги обнаружения газов, многие из которых имеют в ИК диапазоне относительно сильные линии поглощения, связанные с колебательными переходами.

В методе ВРЛС используются лазеры с широкой полосой генерации, в которых однородная ширина контура усиления активной среды велика по сравнению с шириной линии поглощения исследуемого газа, помещенного в резонатор лазера. При этом эффективная длина поглощения определяется длиной пути, проходящего светом за время генерации, и возрастает с увеличением ее длительности. Однако это справедливо лишь до определенного предела, зависящего от свойств конкретной активной среды. Например, при использовании в методе ВРЛС твердотельных лазеров экспериментально наблюдаемый линейный рост сигнала поглощения для лазера на стекле с неодимом наблюдался до 12 мс [17], для $\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$ -лазера – до 4 мс [18] и для $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -лазера – до 4.5 мс [19]. В полупроводниковом лазере с вертикальным резонатором предельная длительность роста сигнала составила 320 мкс, что при реализованном уровне шумов 0.25% обеспечило чувствительность регистрации слабых линий поглощения до $3 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$

В.И.Козловский, Ю.В.Коростелин, Я.К.Скасырский. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

O.G.Okhotnikov. Optoelectronics Research Centre Tampere University of Technology, P.O. Box 692 FIN-333101, Tampere, Finland

Ю.П.Подмарьков, М.П.Фролов. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9; 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, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9

Поступила в редакцию 16 мая 2013 г., после доработки – 26 июня 2013 г.

[20]. Наилучшая чувствительность ($1.2 \times 10^{-11} \text{ см}^{-1}$) была продемонстрирована с помощью лазера на красителе [19], в котором рост сигнала внутрирезонаторного поглощения наблюдался до длительности 230 мс.

Лазеры на кристаллах A2B6 , легированных ионами переходных металлов, также использовались в методе ВРЛС. Так, с помощью $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера были записаны спектры поглощения метана в окрестности длины волны 4.1 мкм с эффективной поглощающей длиной 24 км [21], а лазеры на кристаллах $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ успешно использовались для регистрации спектров поглощения в области 2.5 мкм [22–24]. Однако максимальная достигнутая с помощью этих лазеров эффективная длина поглощения до настоящего времени не превышала 70 км.

В настоящей работе применительно к задачам метода ВРЛС проведены исследования динамики спектра генерации $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера с непрерывной накачкой, направленные на увеличение эффективной длины поглощения. Ранее в методе ВРЛС для оптической накачки $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера использовались импульсные $\text{Co}:\text{MgF}_2$ и $\text{Er}:\text{YAG}$ -лазеры [22, 23], а также непрерывный волоконный лазер [24]. В настоящей работе источником накачки был выбран полупроводниковый дисковый лазер (ПДЛ) [25]. Отличительной особенностью ПДЛ является высокая выходная мощность в сочетании с большой эффективностью и высоким качеством лазерного пучка. Это делает его перспективным для использования в методе ВРЛС и создания компактного прибора.

2. Описание установки и методика эксперимента

Активный элемент $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера был вырезан из монокристалла $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, выращенного из паровой фазы на монокристаллической затравке при температурах 1100–1150 °С с одновременным легированием по технологии, разработанной ранее для выращивания однофазных монокристаллов твердых растворов [26, 27].

Преимуществами данной технологии по сравнению с другими, такими как рост из расплава с необходимой лигатурой или рост из паровой фазы нелегированных кристаллов с последующей диффузией легирующего элемента в твердом теле через поверхность, являются высокое структурное совершенство и оптическая однородность выращиваемых кристаллов. Благодаря этому получаемые кристаллы отличаются малыми внутренними потерями. Массоперенос паровой фазы осуществлялся физическим транспортом в гелии.

Оптическая схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Активный элемент $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера имел длину 2 мм и поперечные размеры 2×8 мм, концентрация ионов Cr^{2+} в кристалле ZnSe составляла $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Использовался четырехзеркальный резонатор, образованный плоским глухим зеркалом 31, двумя промежуточными сферическими ($R = 100$ мм) зеркалами 32 и 33, расположенными на расстоянии 100 мм друг от друга, и плоским выходным зеркалом 34. Активный элемент был установлен в перетяжке моды резонатора под углом Брюстера. Резонатор лазера не вакуумировался.

Изучалась динамика спектральных провалов в спектре генерации $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера, вызванных наличием в его резонаторе атмосферных паров воды и метана. Центр спектра генерации лазера был настроен на длину волны 2.31 мкм, где согласно [28] расположено одно из окон прозрачности атмосферы с относительно слабыми линиями поглощения молекул метана и воды. Это позволяет исследовать работу лазера в режиме предельно высокой чувствительности к слабым линиям поглощения. Настройка спектра достигалась путем использования зеркал резонатора со специально подобранными для этой цели спектральными отражениями.

Накачка кристалла $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ осуществлялась под небольшим углом к оптической оси резонатора излучением непрерывного ПДЛ с длиной волны 1.98 мкм и выходной мощностью до 2 Вт. Аналогичный ПДЛ был использован нами ранее для накачки $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ -лазера [29]. Близкая к

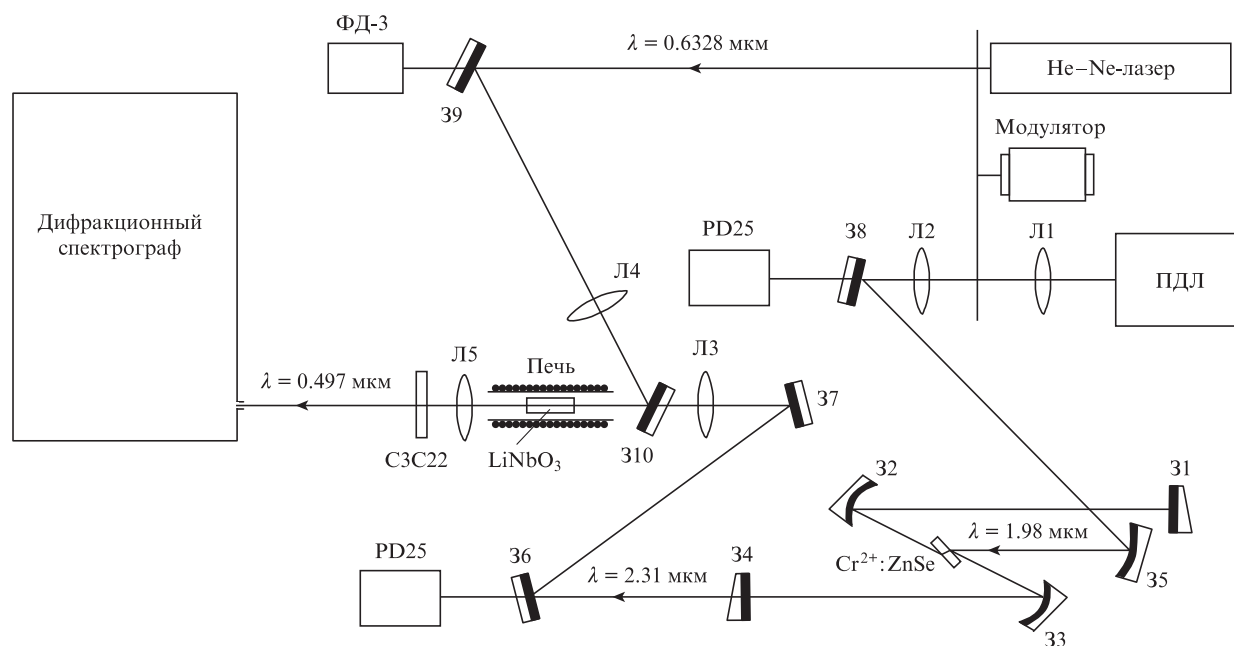


Рис.1. Оптическая схема экспериментальной установки: ПДЛ – полупроводниковый дисковый лазер; $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ – активный элемент лазера; 31–310 – зеркала; Л1–Л5 – линзы; ФД-3, PD25 – фотодиоды; LiNbO_3 – нелинейный кристалл.

дифракционной расходимость пучка ПДЛ обеспечивает качественную фокусировку и при продольной накачке позволяет работать с относительно длинными кристаллами (характерная длина активного элемента в лазерах на кристаллах А2В6 с двухвалентными ионами переходных металлов составляет 2–10 мм).

Излучение накачки модулировалось механическим модулятором на основе вращающегося диска с 20 отверстиями диаметром 9 мм, центры которых были равномерно расположены на окружности диаметром 115 мм. Расстояние между краями соседних отверстий составляло 9 мм. Диск приводился во вращение двигателем ДПМ-30-Н1-05, частота вращения которого могла плавно регулироваться. Поскольку пучок накачки на выходе полупроводникового дискового лазера имел диаметр 3 мм, то для обеспечения достаточной крутизны переднего фронта импульсов накачки диск модулятора был расположен в фокусе телескопа, образованного линзами Л1 и Л2. Регистрация формы импульсов накачки и генерации осуществлялась фотодиодами PD25 (Mid-infrared optoelectronics IBSG), сигналы с которых подавались на осциллограф Tektronix TDS1012B.

Для регистрации спектрального распределения излучения $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера использовался метод ап-конверсии. Широкополосное ИК излучение $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера (пиковая мощность 10 мВт) предварительно преобразовывалась в более коротковолновый диапазон ($\lambda = 0.497$ мкм) при смешении в нелинейном кристалле LiNbO_3 с дополнительным монохроматическим излучением He–Ne-лазера ($\lambda = 0.6328$ мкм) мощностью 5 мВт. Излучение He–Ne-лазера (диаметр пучка на диске 0.6 мм) модулировалось тем же диском, что и излучение накачки. Пучки излучения He–Ne-лазера и накачки находились в горизонтальной плоскости на расстоянии 115 мм друг от друга. При этом пучок He–Ne-лазера проходил через отверстие, расположенное на общем диаметре с тем отверстием, через которое проходило излучение накачки. Перемещая диск в вертикальном направлении, можно было изменять задержку импульсов He–Ne-лазера относительно импульсов накачки, а следовательно, и импульсов генерации $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера. Излучение He–Ne-лазера регистрировалось фотодиодом ФД-3, сигнал с которого поступал на осциллограф Tektronix TDS1012B. Временная диаграмма, характеризующая взаимное положение импульсов $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ - и He–Ne-лазеров, показана на рис.2. В видимый диапазон преобразовывалось лишь излучение из хвостовой части импульса генерации $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера, которое смешивалось с излучением из начальной части импульса He–Ne-лазера (на рис.2 эти области выделены серым). Длительность пере-

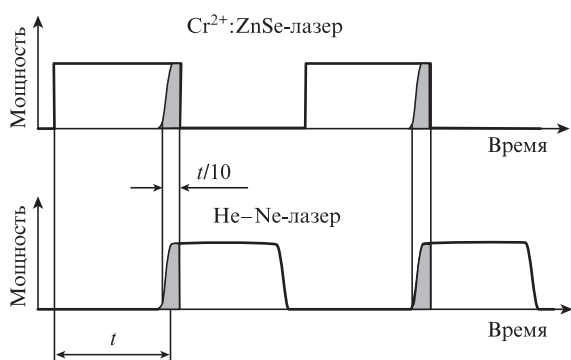


Рис.2. Временная диаграмма, иллюстрирующая взаимное положение импульсов излучения $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ - и He–Ne-лазеров.

крывающихся участков импульсов не превышала 10% от полной длительности импульсов.

Фокусировка и совмещение пучков $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ - и He–Ne-лазеров внутри кристалла ниобата лития осуществлялись с помощью зеркал 36, 37 и 39, линз Л3 и Л4 и дихроичного зеркала 310, которое имело близкий к 100% коэффициент отражения на длине волны 0.6328 мкм и было прозрачно в окрестности длины волны 2.31 мкм. Кристалл LiNbO_3 был установлен внутри печи, представлявшей собой кварцевую трубку с намотанной снаружи нихромовой проволокой. Для обеспечения 90°-синхронизма кристалл LiNbO_3 нагревался до температуры приблизительно 250 °С. Преобразованное излучение выделялось стеклянным светофильтром СЗС22 и фокусировалось линзой Л5 на входную щель дифракционного спектрографа (разрешение 0.06 см^{-1}), снабженного сопряженной с персональным компьютером ПЗС-линейкой. Изменяя частоту вращения модулятора, можно было изменять время генерации $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера в диапазоне 0.1–3 мс, записывать спектральное распределение излучения $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера в этом диапазоне времен и наблюдать развитие спектров внутрирезонаторного поглощения во времени.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис.3 в качестве примера приведены экспериментальные спектральные распределения излучения $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера, полученные нами при различных длительностях генерации t_g . Время накопления сигнала при регистрации спектров составляло 10 с. Спектры были получены при превышении мощности накачки над пороговой в 1.6 раза. Наблюдаемые линии поглощения принадлежат атмосферному метану и парам воды. На этом же рисунке представлены спектры пропускания атмосферного воздуха, полученные в результате численного моделирования с учетом данных [28], огибающей спектра лазера, измеренного парциального давления паров воды (4.3 Тор) и измеренного содержания паров метана в воздухе лаборатории (2 ppm). Контур линий в расчетах предполагался дисперсионным. Толщина поглощающего слоя L_{ab} в расчетах полагалась равной длине пути, проходимой светом за соответствующее время генерации. Также учитывалась аппаратная функция спектрографа.

Модельные спектры согласуются с экспериментальными во всем исследованном диапазоне длин волн за исключением интервала 2.3104–2.3108 мкм. Согласно [28] наиболее сильное поглощение в этом интервале обусловлено линиями поглощения паров воды с частотами 4327.52030, 4327.54794, 4327.70028, 4328.16443 и 4328.17301 см^{-1} . По-видимому, данные для этих линий, приведенные в [28], нуждаются в уточнении.

Для количественных измерений в методе ВРЛС используется модифицированный закон Бугера–Ламберта–Бэра, который при полном заполнении резонатора лазера поглощающим веществом имеет следующий вид:

$$I(\omega, t) = I_0 \exp[-k(\omega)ct]. \quad (1)$$

Здесь $k(\omega)$ – коэффициент поглощения на частоте ω ; c – скорость света; $I(\omega, t)$ – интенсивность излучения лазера на частоте ω в момент времени генерации t при наличии внутрирезонаторного поглощения; I_0 – интенсивность излучения лазера (на частоте ω в момент времени t), какой она была бы в отсутствие поглощения. На практике зна-

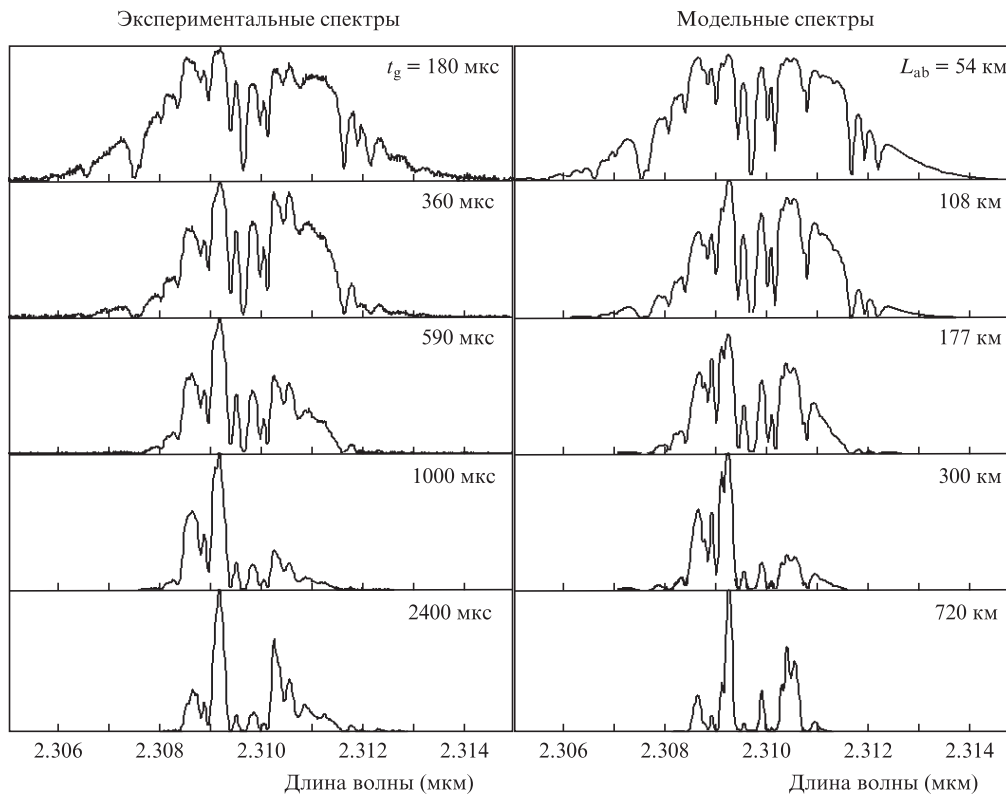


Рис.3. Экспериментальные спектры излучения $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера с внутривибраторным поглощением (атмосферный воздух), полученные при различных длительностях генерации t_g , и модельные спектры пропускания атмосферы, рассчитанные с учетом огибающей спектра генерации лазера.

чение I_0 определяют с помощью огибающей спектра излучения лазера.

На рис.4 в логарифмическом масштабе представлена зависимость от времени отношения I_0/I для центра линии поглощения метана с длиной волны 2.309 мкм ($\omega = 4330.9154 \text{ см}^{-1}$), полученная по вышеприведенным экспериментальным спектрам. Представленная зависимость отличается от предсказываемой выражением (1) прямой линией. Это обусловлено следующим. В условиях наших экспериментов при больших длительностях генерации линии поглощения сильно насыщены, т.е. интенсивность излучения в центре линий мала. Поэтому недостаточно высокое разрешение спектральной аппаратуры приводит к существенному искажению результатов. Подтверждением этого служит приведенная на рис.4 кривая, рассчитанная для рассматриваемой линии с учетом реальной аппаратной

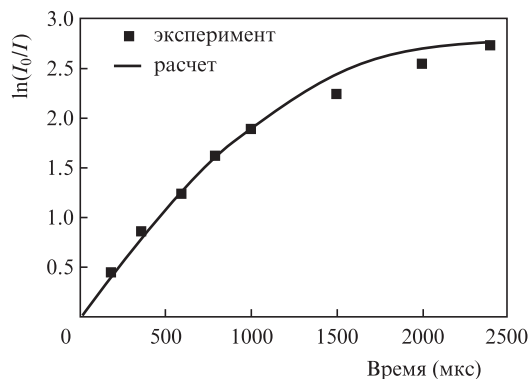


Рис.4. Зависимость $\ln(I_0/I)$ от длительности генерации $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера.

функции спектрографа. Между расчетной кривой и экспериментальными точками имеется хорошее соответствие.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности реализации ВРЛС-спектрометра на базе $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера с эффективной длиной поглощающего слоя $\sim 900 \text{ км}$. Так как уровень шумов позволяет надежно регистрировать спектральные провалы, величина которых составляла 10%, это обеспечивает чувствительность к линиям с коэффициентами поглощения до $\sim 1 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$.

Поскольку при длительностях импульса генерации 3 мс и более наблюдалось сильное насыщение линий поглощения, демонстрация и исследование метода ВРЛС с использованием более длинных импульсов генерации $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера возможны при уменьшении внутривибраторной концентрации поглощающих молекул путем, например, размещения $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера внутри герметичной откачиваемой камеры.

Таким образом, установлено, что в методе ВРЛС с использованием $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера с непрерывной накачкой полупроводниковым дисковым лазером не наблюдался рост чувствительности при увеличении длительности генерации до $\sim 3 \text{ мс}$ (эффективная поглощающая длина $\sim 900 \text{ км}$). Это позволяет регистрировать слабые линии поглощения с коэффициентами поглощения до $\sim 1 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$.

Работа была поддержана Министерством образования и науки РФ, соглашение 8519.

1. DeLoach L.D., Page R.H., Wilke G.D., Payne S.A., Krupke W.F. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 885 (1996).
2. Page R.H., Schaffers K.I., DeLoach L.D., Wilke G.D., Patel F.D., Tassano J.B., Payne S.A., Krupke W.F., Chen K.-T., Burger A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **33**, 609 (1997).
3. Sorokina I.T. *Opt. Mater.*, **26**, 395 (2004).

4. Demirbas U., Sennaroglu A. *Opt. Lett.*, **31**, 2293 (2006).
5. Sorokina I.T., Sorokin E., Mirov S., Fedorov V., Badikov V.V., Panyutin V., Schaffers K.I. *Opt. Lett.*, **27**, 1040 (2002).
6. Seo J.T., Hömmerich U., Trivedi S.B., Chen R.J., Kutcher S. *Opt. Commun.*, **153**, 267 (1998).
7. Trivedi S.B., Kutcher S.W., Wang C.C., Jagannathan G.V., Hömmerich U., Bluiett A., Turner M., Seo J.T., Schepler K.L., Schumm B., Boyd P.R., Green G. *J. Electronic Mater.*, **30**, 728 (2001).
8. Bluiett A., Hömmerich U., Shah R.T., Trivedi S.B., Kutcher S.W., Wang C.C. *J. Electronic Mater.*, **31**, 806 (2002).
9. McKay J., Schepler K.L., Catella G.C. *Opt. Lett.*, **24**, 1575 (1999).
10. McKay J., Roh W.B., Schepler K.L. *OSA Techn. Digest on Advanced Solid-State Lasers*, Paper WA7 (2002).
11. Adams J.J., Bibeau C., Page R.H., Krol D.M., Furu L.H., Payne S.A. *Opt. Lett.*, **24**, 1720 (1999).
12. Воронов А.А., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. *Квантовая электроника*, **35**, 809 (2005).
13. Акимов В.А., Воронов А.А., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. *Квантовая электроника*, **36**, 299 (2006).
14. Fedorov V.V., Mirov S.B., Gallian A., Badikov V.V., Frolov M.P., Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I. Landman A.I., Podmar'kov Yu.P., et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **42**, 907 (2006).
15. Mislavskii V.V., Frolov M.P., Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Landman A.I., Podmar'kov Yu.P., Skasyrsky Ya.K. *Techn. Program 14-th Intern. Conf. Laser Optics «LO-2010»* (St.Petersburg, Russia, 2010, p.60, WeR1-p18).
16. Пахомычева Л.А., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф., Титова Л.В., Чурилов С.С. *Письма в ЖЭТФ*, **12**, 60 (1970).
17. Баев В.М., Дубов В.П., Свириденков Э.А. *Квантовая электроника*, **12**, 2490 (1985).
18. Frolov M.P., Khan-Magometova S.D., Pazyuk V.S., Podmar'kov Yu.P., Raspopov N.A., Baev V.M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5149**, 155 (2003).
19. Baev V.M., Latz T., Toschek P.E. *Appl. Phys. B.*, **69**, 171 (1999).
20. Garnache A., Kachanov A.A., Stoeckel F., Planel R. *Opt. Lett.*, **24**, 826 (1999).
21. Акимов В.А., Воронов А.А., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. *Квантовая электроника*, **37**, 1071 (2007).
22. Акимов В.А., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. *Квантовая электроника*, **34**, 185 (2004).
23. Акимов В.А., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. *Квантовая электроника*, **35**, 425 (2005).
24. Girard V., Farreng R., Sorokin E., Sorokina I.T., Guelachvili G., Picque N. *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 584 (2005).
25. Okhotnikov O.G. (ed.). *Semiconductor Disk Lasers, Physics and Technology* (Weinheim: Wiley-VCH, 2010).
26. Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Nasibov A.S., Shapkin P.V. *J. Crystal Growth*, **159**, 181 (1996).
27. Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I. *J. Alloys Compounds*, **371**, 25 (2004).
28. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., et al. *J. Quantum Spectrum Radite Transfer*, **110**, 533 (2009).
29. Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Охотников О.Г., Подмарьков Ю.П., Попов Ю.М., Раутинен Ю., Скасырский Я.К., Фролов М.П. *Кр. сообщ. физике ФИАН*, №6, 30 (2012).