

Ю.М. Андреев, П.П. Гейко, А.И. Грибенюков,
В.В. Зуев, О.А. Романовский

ИК ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЧАСТОТЫ В ЗАДАЧАХ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ АТМОСФЕРЫ

В качестве источников когерентного излучения для решения задач спектроскопии атмосферы предлагаются молекулярные лазеры низкого давления, снабженные беспороговыми параметрическими преобразователями частоты из нелинейных кристаллов $ZnGeP_2$, $CdGeAs_2$ и Tl_3AsSe_3 . Эффективность разработанных удвоителей частоты и генераторов комбинационных частот составила от десятых долей до десятков процентов в зависимости от параметров лазеров накачки. Представлены результаты оценок возможностей зондирования CO , NO , N_2O , CO_2 и OCS . Описан высокоавтоматизированный газоанализатор с удвоителем частоты излучения CO_2 -лазера из Tl_3AsSe_3 . Приведены результаты полевых измерений концентраций угарного газа.

Для решения многих задач прикладной спектроскопии требуются надежные, перестраиваемые по частоте узкополосные источники когерентного излучения среднего ИК диапазона спектра с достаточными энергетическими параметрами, простые в изготовлении и эксплуатации. Наиболее полно перечисленным требованиям удовлетворяют CO_2 -лазеры низкого давления или гибридные лазеры, основным недостатком которых — малый спектральный диапазон генерации 9–11 мкм при дискретности спектра излучения. Другие типы ИК лазеров, в частности, молекулярных лазеров, имеют менее привлекательные характеристики и не могут компенсировать недостаток CO_2 -лазеров по различным причинам: неудовлетворительности спектральных параметров, эксплуатационных требований и т. д. Указанные обстоятельства принципиально ограничивают практические возможности лазерной спектральной аппаратуры, работающей в среднем ИК диапазоне. Они являются, например, главной причиной, сдерживающей разработку высокочувствительных многокомпонентных мобильных лазерных газоанализаторов.

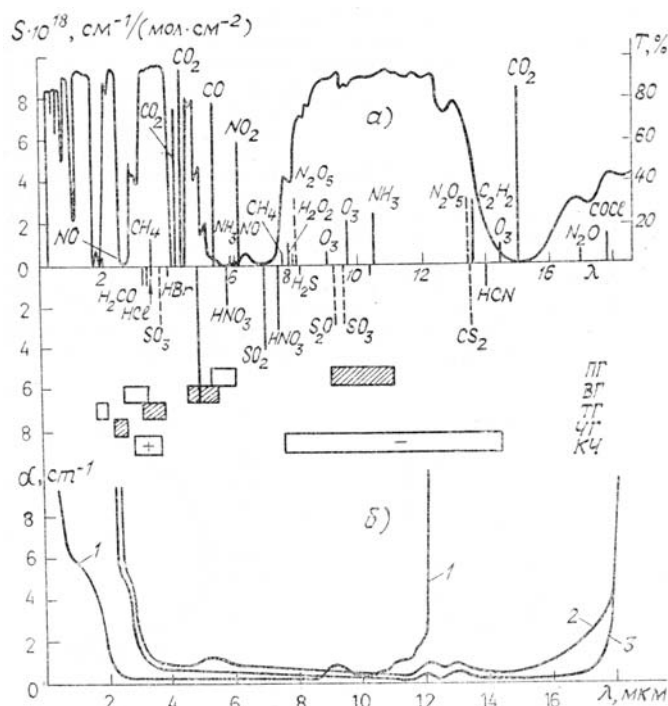


Рис. 1. Спектр прозрачности T модельной атмосферы для 1-км приземной трассы, положение центров и интенсивности полос поглощения газов и области генерации первой гармоника (ПГ) CO и CO_2 (заштриховано) лазеров, их второй (ВГ), третьей (ТГ) и четвертой (ЧГ) гармоник, суммарных (+) и разностных (—) частот излучения CO_2 -лазера и его ВГ (а). Спектр прозрачности кристаллов $ZnGeP_2$ (1) и $CdGeAs_2$ при $300^\circ K$ (2) и $80^\circ K$ (3) (б)

На наш взгляд, исправить положение можно с помощью эффективных беспороговых одно- и двухкаскадных параметрических преобразователей частоты излучения CO_2 -лазеров на основе моно-

кристаллов CdGeAs_2 и ZnGeP_2 . Дополнительные возможности открывают смесители частоты излучения CO_2 и других эффективных лазеров рассматриваемого диапазона спектра, таких как CO , NH_3 , эрбиевого и т.д. С их помощью можно перекрыть основные окна прозрачности атмосферы ИК диапазона и измерять концентрации многих газовых компонент, включая различные загрязнители, рис. 1, а. Спектральные области прозрачности CdGeAs_2 и ZnGeP_2 удачно дополняют друг друга, рис. 1, б. В принципе, все основные окна прозрачности атмосферы можно перекрыть преобразованным по частоте излучением одного CO_2 -лазера при использовании двухкаскадных преобразователей частоты, способных смешивать собственные излучения CO_2 -лазера и его гармоник.

Как известно, нелинейные кристаллы являются самыми эффективными преобразователями частоты лазерного излучения. Нелинейные кристаллы тройных полупроводников ZnGeP_2 и CdGeAs_2 по величине нелинейной восприимчивости уступают лишь монокристаллам Те, но в отличие от последних не имеют сильного поглощения в области длин волн излучения гармоник и собственного излучения CO_2 -, CO -, NH_3 - и других распространенных лазеров среднего ИК диапазона. Кроме того, монокристаллы CdGeAs_2 и ZnGeP_2 имеют большое двулучепреломление + 0,09 и + 0,04 соответственно, обеспечивающее выполнение условий синхронизма для различных трехчастотных взаимодействий практически во всей области их прозрачности. Таким образом, преобразователи частоты на основе CdGeAs_2 и ZnGeP_2 являются потенциально самыми эффективными трансформаторами частоты излучения известных лазеров в средний ИК диапазон спектра.

Цель данной работы — разработка и экспериментальное исследование преобразователей частоты излучения CO_2 -, CO - и NH_3 -лазеров различного типа на основе нелинейных кристаллов ZnGeP_2 , CdGeAs_2 , Ti_3AsSe_3 , и возможностей газоанализа атмосферного воздуха с их использованием.

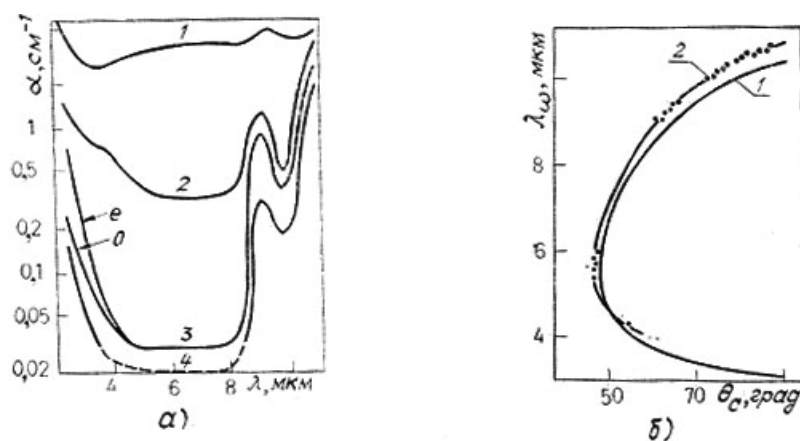


Рис. 2. Спектр прозрачности монокристаллов ZnGeP_2 различного оптического качества (а) и зависимость угла синхронизма для генерации ВГ от длины волны излучения накачки (б)

Соединение ZnGeP_2 синтезировалось из элементарных компонентов особой чистоты, взятых в стехиометрическом соотношении. Использовался динамический вариант двухтемпературного метода, при котором синтез ZnGeP_2 происходит путем растворения в расплаве германия частиц конденсата Zn_3P_2 и ZnP_2 , образующихся в холодной зоне наклонного контейнера при температуре 480°C после нагрева зоны расплава до 1045°C . Поликристаллические слитки ZnGeP_2 перекристаллизовались по методу Бриджмена—Стокбаргера. Найдено, что при использовании кварцевых контейнеров диаметром 20 ... 25 мм и массе загрузки 200 г удовлетворительные условия роста монокристаллов обеспечиваются при температуре расплава 1050°C , холодной зоны -970°C , при градиенте температур между зонами 10 ... 12 град/см и скорости перемещения ампулы относительно градиента температур 1,5 мм/час. Для подавления двойникования делалась глубокая очистка расплава от шлаков, а для устойчивого монокристаллического зарождения соблюдались особый режим нагрева и охлаждения расплава и форма начальной части контейнера, обеспечивающие усиленный теплоотвод и отбор зародышей с ориентацией оси параллельно или перпендикулярно оси роста слитка [1]. Выход качественных монокристаллических слитков составляет несколько процентов. Спектр прозрачности кристаллов ZnGeP_2 представлен на рис. 2, а. Сходная технология использовалась и для CdGeAs_2 . Из монокристаллических слитков ZnGeP_2 изготавливались нелинейные элементы с апертурой от 1 до 3 cm^2 и длиной до 11 мм, из слитков CdGeAs_2 — с апертурой до 1 cm^2 и длиной до 6 мм. Отдельные элементы просветлялись. Рис. 2, б демонстрирует удовлетворительное соответствие измеренных и рассчитанных значений углов синхронизма, в частности, для генераторов второй гармоники (ГВГ) основных полос излучения CO_2 - и CO -лазеров и 4,3 мкм полосы излучения CO_2 -лазера. В табл. 1 приведены характеристики некоторых из реализованных преобразователей частоты.

Во всех случаях исследовались коллинеарные преобразования по I типу трехчастотных взаимодействий, а при смешении излучений CO_2 - и CO -лазеров — квазиколлинеарная схема накачки. Исследования по преобразованиям частоты проводились совместно с разработчиками лазеров, парамет-

ры лазеров приведены в работах [2–7]. Отметим, что гибридный CO_2 -лазер работал при энергетической контрастности 1:10, снижение ее до уровня 1:1 уменьшало эффективность ГВГ в три раза. При исследовании двухкаскадного генератора четвертой гармоники его излучения в первом каскаде использовались 3 мм, а во втором – 7-мм кристаллы. Пороговая интенсивность накачки $I_{\text{п}}$ для свежеобработанной поверхности была на уровне 1 ... 1,25 ГВт/см², ее величина зависела от качества и способа полировки, предыстории кристалла. При ГВГ излучения ТЕА и Q-модулированного CO_2 -лазеров использовались кристаллы длиной порядка 10 мм. В этом случае $I_{\text{п}} \approx 60$ МВт/см². Для излучения непрерывных CO_2 -лазеров она равнялась ~ 200 кВт/см². Удвоение частоты 4,3 мкм полосы излучения CO_2 -лазера производилось в просветленном до 87,5%-ного уровня 7-мм кристалле. Пиковая мощность излучения накачки не превышала 20 Вт, а средняя мощность излучения – 10 мВт. При ГВГ излучения непрерывного СО-лазера использовались 9,2 мм, а излучения Q-модулированного СО-лазера – 7-мм кристаллы. $I_{\text{п}}$ для непрерывного излучения была того же порядка, что и для излучения CO_2 -лазера. Максимальное значение эффективности преобразования по средней мощности излучения СО-лазера с модуляцией добротности получено при 84,5 мВт накачки с $f = 75$ Гц, при фокусировке излучения линзой с 40 мм фокусным расстоянием. Максимальное значение средней мощности ВГ, равное 4 мВт, получено при 194 мВт накачке с $f = 89$ Гц. Мощность непрерывного излучения ВГ не превысила 10 мВт.

Таблица 1

Характеристики параметрических преобразователей частоты

Вид	Кристалл	Лазер накачки	Параметры лазера		Эффективность, %
			λ , мкм	$\tau_{\text{п}}$, с	
Генерация второй гармоники	ZnGeP ₂	гибридный CO_2	9,28	$2 \cdot 10^{-9}$	49 (83,5)
	ZnGeP ₂	гибридный CO_2	10,2...10,3	$2 \cdot 10^{-9}$	17
	ZnGeP ₂	ВГ CO_2	4,64	$1,5 \cdot 10^{-9}$	14 (22)
	ZnGeP ₂	ТЕА CO_2	9,2...10,8	$2 \cdot 10^{-7}$	9,3
	ZnGeP ₂	Q-мод. СО	5,3...6,1	$4 \cdot 10^{-5}$	3,1 (5,6)
	ZnGeP ₂	Q-мод. CO_2	4,3	$3,3 \cdot 10^{-7}$	8,4 (10,1)
	CdGeAs ₂	имп. NH_3	11,7	$1,5 \cdot 10^{-7}$	2 (5,2)
Генерация четвертой гармоники	Tl ₃ AsSe ₃	ТЕА CO_2	9,2...10,8	$1,5 \cdot 10^{-7}$	2,3
	ZnGeP ₂	гибридный CO_2	9,28	$2 \cdot 10^{-9}$	1,4
Генерация суммарной частоты	ZnGeP ₂	2-волновой	$\lambda_1 = 4,3$	$3 \cdot 10^{-7}$	20% от 4,3 мкм излучения
		Q-мод. CO_2	$\lambda_2 = 10,4$	$6 \cdot 10^{-7}$	
	ZnGeP ₂	непрер. СО и CO_2	$\lambda_1 = 5,3...6,1$ $\lambda_2 = 10,6$	—	6 мВт

Суммирование частот излучения непрерывных лазеров производилось в 3,1 мм кристалле при угле сведения лучей 0,5°. Мощность излучения CO_2 - и СО-лазеров составляла 5,7 Вт и 4,7 Вт, соответственно. Угловая ширина синхронизма для ГВГ излучения CO_2 -лазеров, работающих в селективном режиме, незначительно превышала 4°, а для СО-лазеров – 2°06'. Для ГВГ излучения СО-лазеров, работающих в неселективном режиме, и для смешения излучений CO_2 - и СО-лазеров она равнялась 2°50'. Спектральная ширина синхронизма для ГВГ излучения CO_2 -лазеров составляла 4,9 см⁻¹. Перестройка по основным линиям излучения СО-лазеров не вызывала необходимости в подстройке кристалла под направление синхронизма. Температурная ширина синхронизма равняется 45°...50°С для ГВГ излучения CO_2 -лазеров, условия синхронизма не нарушались при ГВГ излучения СО-лазера с разогревом кристаллов до температуры свыше 80°С. Удвоение частоты излучения NH_3 -лазера производилось в кристалле CdGeAs₂ толщиной 4,6 мм, охлажденном до 77°К.

Анализ спектров поглощения газовых компонент атмосферы показал возможность зондирования большинства из них, что для второй гармоники излучения CO_2 -лазера иллюстрируется табл. 2.

Совпадения частот линий поглощения газов и второй гармоники (ВГ) излучения CO₂-лазера

Газ	S ₀ , см/молек.	ν лин., см ⁻¹	ν ВГ, см ⁻¹	N-линии	Изотоп	Δν, см ⁻¹
H ₂ O	1,10×10 ⁻²⁰	1847,784	1847,794	10P39	626	0,0099
H ₂ O	1,97×10 ⁻²²	1843,716	1843,741	10P41	626	0,0246
CO	1,75×10 ⁻¹⁹	2086,322	2086,327	9P24	626	0,0050
CO	2,60×10 ⁻¹⁹	2154,596	2154,605	9R18	626	0,0091
N ₂ O	4,99×10 ⁻¹⁹	2196,669	2196,635	9R22	828	0,0342
N ₂ O	(2)* 5,22×10 ⁻²⁰	2194,317	2194,301	9R20	828	0,0157
NO	(2) 3,29×10 ⁻²⁰	1929,031	1929,041	10R7	626	0,0098
NO	(2) 3,61×10 ⁻²⁰	1900,518	1900,539	10P36	838	0,0213
OCS	8,47×10 ⁻¹⁹	2074,862	2074,868	9P30	626	0,0068
OCS	5,79×10 ⁻¹⁹	2058,888	2058,885	9P38	626	0,0029

* Дуплеты линий одинаковой интенсивности обозначены – (2).

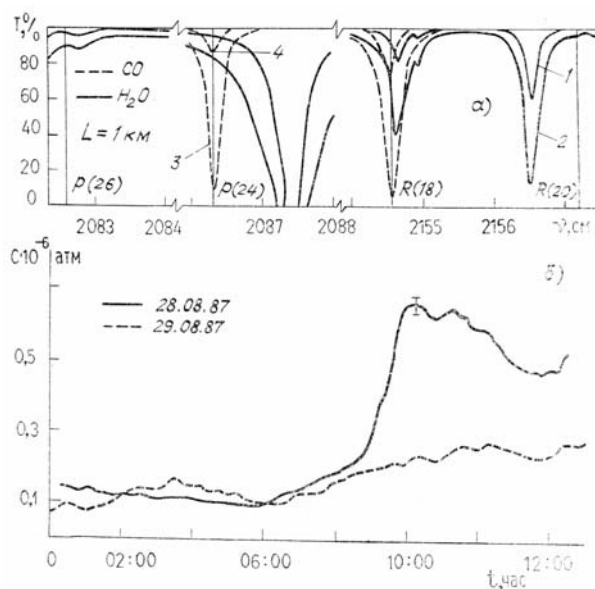


Рис. 3. Спектр прозрачности атмосферы в области ВГ CO₂-лазера, используемых для зондирования CO концентрации H₂O – 14 (1) и 3,5 г/м³ (2); CO – 1 (3) и 0,1 ppm (4) на 1-км приземной трассе) (а) и изменение концентрации CO в пригородной зоне промышленного центра при ветре со стороны города (б)

Изготовленный высокоавтоматизированный полевой трассовый газоанализатор на основе CO₂-лазера с удвоителем частоты продемонстрировал высокие эксплуатационные характеристики как удвоителя частоты, так и анализатора в целом. На рис. 3, а приведен рассчитанный спектральный ход коэффициента ослабления атмосферы в области пригодных для проведения измерений линий поглощения CO, а на рис 3,б – часовой ход измерения концентрации CO в атмосфере пригорода промышленного центра при ветре со стороны города. Измерения проводились по линии P (14) поглощения CO.

Очевидно, использование двух перестраиваемых CO₂-лазеров или одного двухчастотного позволяет осуществить чрезвычайно плотное перекрытие различных участков среднего ИК диапазона спектром преобразованного излучения, смешивая попарно все линии излучения или линии излучения одного лазера и удвоенные по частоте линии излучения второго лазера. Число возможных вариантов комбинаций исходных частот, обеспечивающих попадание в выбранную линию поглощения с точностью ≤ 0,05 см⁻¹ может достигать 100.

Очевидно, использование двух перестраиваемых CO₂-лазеров или одного двухчастотного позволяет осуществить чрезвычайно плотное перекрытие различных участков среднего ИК диапазона спектром преобразованного излучения, смешивая попарно все линии излучения или линии излучения одного лазера и удвоенные по частоте линии излучения второго лазера. Число возможных вариантов комбинаций исходных частот, обеспечивающих попадание в выбранную линию поглощения с точностью ≤ 0,05 см⁻¹ может достигать 100.

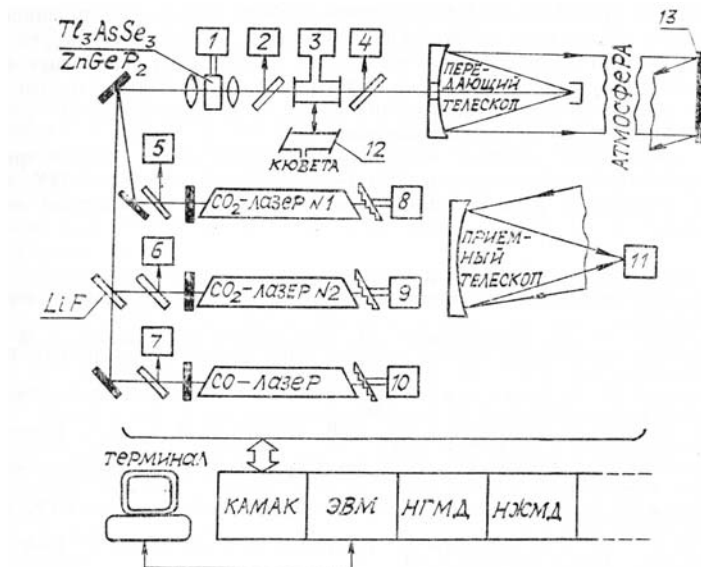


Рис. 4. Блок-схема трассового газоанализатора с набором различных преобразователей частоты из Tl_3AsSe_3 и $ZnGeP_2$: 1, 8, 9, 10 — шаговые двигатели; 2, 4, 5, 6, 7, 11 — приемники; 3 — оптико-акустический детектор; 12 — газовая кювета; 13 — отражатель

На рис. 4 показана блок-схема усовершенствованного газоанализатора, состоящая из двух пере-страиваемых импульсно-периодических CO_2 -лазеров и CO -лазера низкого давления с набором преобразователей частоты, включающим удвоитель частоты из Tl_3AsSe_3 и генераторы комбинационных частот из $ZnGeP_2$. Перестройка длин волн лазеров с помощью дифракционных решеток, автоматическая перестройка частот генерации, настройка преобразователя под направление синхронизма, а также оцифровка и обработка сигналов фотоприемников производится программно-автоматизированным вычислительным комплексом «КАМАК-МЕРА-60». Возможности комплекса расширены установкой накопителя на жестких магнитных дисках. Результаты обработки данных выводятся на магнитные носители. В настоящее время проводятся полевые испытания этого газоанализатора с целью выяснения возможностей зондирования N_2O , NO , CO_2 и других газов, а также увеличения точности измерения CO .

В заключение отметим, что разработанные нами параметрические преобразователи частоты излучения лазеров среднего ИК диапазона позволяют решать многочисленные задачи прикладной спектроскопии.

1. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И. и др. — В кн.: Спектроскопические методы зондирования атмосферы. — Новосибирск: Наука, с. 113.
2. Андреев Ю.М., Баранов В.Ю., Воеводин В.Г. и др. — В кн.: Всесоюзная конференция «Оптика лазеров». (Тез. докладов). — Л.: Изд. ГОИ, с. 121.
3. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И. и др. — Квантовая электроника, 1984, т. 11, № 8, с. 1511.
4. Андреев Ю.М., Ведерникова Т.В., Бетин А.А. и др. — Квантовая электроника, 1985, т. 12, № 7, с. 1535.
5. Солодухин А.С., Степанов Б.И., Трушин А.С. — Квантовая электроника, 1986, т. 13, № 4, с. 845.
6. Басиев А.Г., Голубев А.А., Гурашвили В.А. и др. — ЖТФ, 1980, т. 50, № 8, с. 1740.
7. Белых А.Д., Гурашвили В.А., Изюмов С.В. и др. — Квантовая электроника, 1985, т. 12, № 11, с. 21.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР,
Специальное конструкторское бюро
научного приборостроения
«Оптика» СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
26 октября 1987 г.

Yu.M. Andreev, P.P. Geiko, A.I. Gribenyukov, V.V. Zиеv, O.A. Romanovskii. **The IR Parametric Frequency Converters in the Problems of Atmospheric Laser Spectroscopy.**

The low pressure molecular lasers supplied with nonthreshold parametric frequency converters with nonlinear crystals $ZnGeP_2$, $CdGeAs_2$ and Tl_3AsSe_3 are suggested for application as sources of coherent radiation for solving the problems of atmospheric spectroscopy. The efficiency of the developed frequency doublers and combination frequency generators was from some tenths percent to tens percent versus the pumping laser parameters. The results of evaluation of possibilities of sounding CO , NO , N_2O , CO_2 and OCS are presented. A highly automated gas analyzer using a CO_2 laser radiation frequency doubler with Tl_3AsSe_3 and combination frequency generators with $ZnGeP_2$ is described. The paper presents the results of the field measurements of carbon monoxide concentrations.