

Композит микропористое стекло – полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях.

I. Свойства материала

Г.Р.Алдэг*, С.М.Долотов**, М.Ф.Колдунов***, Я.В.Кравченко****, А.А.Маненков****,
Д.П.Пачико*, Е.П.Пономаренко**, А.В.Резниченко**, Г.П.Роскова*****, Т.С.Цехомская*****

Исследованы механические, оптические и термооптические свойства композита микропористое стекло – полимер (МПС – П) как матрицы твердотельных лазеров на красителях. Показано, что композит обладает высокой механической твердостью, хорошей прозрачностью, отличными термооптическими характеристиками и высокой лазерной прочностью, а также легко активируется красителями различных типов. Проведен физический анализ характеристик композита МПС – П и показаны преимущества его применения по сравнению с использованием других твердотельных матриц (объемные полимеры, золь-гельные стекла) для эффективных твердотельных лазеров на красителях.

Ключевые слова: активные среды, лазерные среды, микропористое стекло.

Введение

Оптические элементы на основе органических красителей широко используются в лазерной технике. Они применяются для генерации лазерного излучения, пассивной модуляции добротности и синхронизации мод. Наиболее распространенными являются жидкостные лазерные элементы (ЛЭ) с растворами красителей. Им, однако, присущ ряд очевидных недостатков: плохие термооптические характеристики, токсичность ряда растворов и др. В связи с этим предпринимались неоднократные попытки создания ЛЭ на основе твердотельных матриц с внедренными в них красителями.

Основными требованиями, предъявляемыми к твердотельным материалам, используемым для ЛЭ, являются возможность введения красителей при большой концентрации без деструкции и образования агрегатов, механическая прочность, легкость оптической обработки, высокая лазерная стойкость в режиме как однократного, так и многократного облучения, хорошие термооптические характеристики.

В качестве твердотельных матриц до настоящего времени применялись полимерные материалы [1], золь-гельные стекла [2 – 4] и материалы на основе микропористого стекла (МПС) с введенными в него полимерами (композит МПС – П) [5 – 7]. Исследовались также ЛЭ из МПС с

красителями, адсорбированными в его порах, а также из МПС, пропитанного растворами красителей [8 – 10].

Наиболее изученными являются полимерные материалы, на основе которых созданы высокоэффективные лазеры на красителях различных классов (ксантены, пиррометены и др.), оптические модуляторы и т. д. [1, 11, 12]. Однако полимерным ЛЭ присущ ряд недостатков, среди которых низкая механическая твердость, плохая теплопроводность, большой температурный коэффициент показателя преломления и др. Эти недостатки ограничивают область применения полимерных ЛЭ (в частности, при высоких частотах повторения импульсов и большой мощности излучения).

Другой тип материала, активно исследуемый в последнее время, – золь-гельные стекла. Однако, несмотря на значительные усилия, направленные на их изучение (см. [2 – 4]), преимущества этого материала к настоящему времени не выявлены.

Что касается ЛЭ из МПС, активированного красителем, то он имеет существенный недостаток – низкую стабильность красителя в порах стекла [8 – 10]. По этой причине данное направление в последнее время не развивается.

Наиболее полно перечисленным выше требованиям, предъявляемым к твердотельным лазерным материалам с красителями, удовлетворяет композит МПС – П [5 – 7]. Его привлекательность обусловлена, в первую очередь, сочетанием высоких термооптических свойств стеклянного компонента с хорошей растворимостью и стабильностью красителя в полимере. Уже первые исследования показали, что для этого материала характерны высокая лазерная прочность в режиме как однократного [5, 13], так и многократного воздействия [5] и хорошие механические свойства [5, 13].

Целью настоящей работы является всестороннее исследование важных для создания ЛЭ характеристик композита МПС – П. Эти исследования включали изучение

*Physical Sciences Inc., 20 New England Business Center, Andover, MA, 01810 USA

**НПФ «Альфа-Аконис», Россия, 141700 Долгопрудный Моск. обл., Лихачевский проезд, 5

***НПО «Оптроника», Россия, 141700 Долгопрудный Моск. обл., д/я 3

****Институт общей физики РАН, Россия, 117769 Москва, ул. Вавилова, 38

*****Институт химии силикатов РАН, Россия, 199155 С.-Петербург, ул. Одоевского, 24, корп. 2

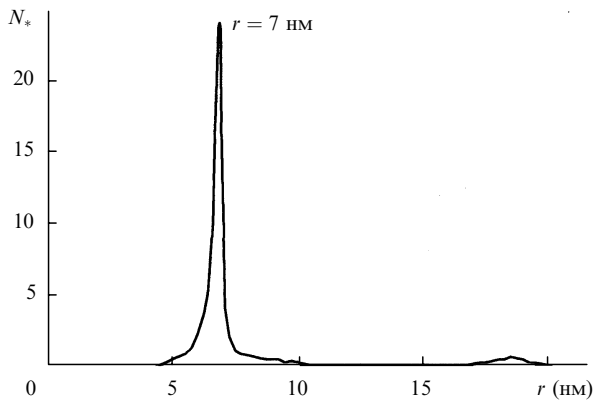


Рис.1. Распределение числа пор N_s по размерам в образцах МПС второго типа.

механических, термооптических и оптических характеристик композита МПС–П, а также генерационных характеристик изготовленных из него ЛЭ.

1. Изготовление композита МПС–П

1.1. Микропористое стекло

Основа композитного материала – микропористые пластины – изготавливалась из щелочно-боросиликатного стекла методом кислотного выщелачивания. Применялись стекла двух различных составов (типов): $6.8\text{Na}_2\text{O} : 20.9\text{B}_2\text{O}_3 : 0.3\text{Al}_2\text{O}_3 : 72.0\text{SiO}_2$ (тип 1) и $4.0\text{Na}_2\text{O} : 3.8\text{K}_2\text{O} : 33.2\text{B}_2\text{O}_3 : 59.0\text{SiO}_2$ (тип 2). Перед выщелачиванием стекла подвергались термообработке, в результате которой их можно было рассматривать как состоящие из двух фаз – химически-стойкой обогащенной SiO_2 фазы и нестойкой щелочно-боратной фазы.

После термообработки стекло разрезалось на пластины размером $20 \times 15 \times 4$ мм и обрабатывалось в кипящем трехмольном растворе HCl в течение времени, необходимого для полного выщелачивания. Полученные образцы МПС имели объемную пористость 27–30 % для стекла типа 1 и 37–40 % для стекла типа 2. Радиус пор стекла типа 1 составлял 3.25 нм, а типа 2 – 7 нм. Распределение пор по размерам во всех образцах было одномодальным и узким. Пример этого распределения для одного из образцов, полученный методом ртутной порометрии [14], показан на рис.1.

1.2. Композитный материал

Для формирования полимерного компонента композита приготавливалась смесь мономера (метилметакрилата – ММА) и низкомолекулярной модифицирующей добавки, в которой растворялся краситель. Перед приготовлением смеси мономер перегонялся, а весь состав фильтровался через фильтр с порами 0.1 мкм.

Поскольку МПС является сильным адсорбентом, то для удаления адсорбированных веществ образцы МПС

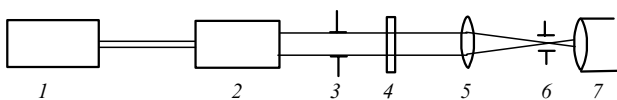


Рис.2. Схема установки для определения потерь на рассеяние: 1 – He–Ne-лазер ($\lambda = 633$ нм); 2 – коллиматор; 3 – выходная диафрагма; 4 – образец МПС–П; 5 – собирающая линза; 6 – ограничивающая диафрагма; 7 – фотодетектор.

отжигались при температуре 550 °С. После отжига образец МПС пропитывался приготовленным составом и проводилась свободно-радикальная полимеризация при температуре 30–100 °С с последующим отжигом. После полимеризации образец извлекался из полимерного блока и подвергался оптической обработке.

2. Свойства композита МПС–П

2.1. Механические характеристики

Исследование микротвердости проводилось по схеме Викерса с выдержкой образцов под нагрузкой 1 Н в течение 40–50 с. Микротвердости композита и модифицированного полиметилметакрилата (МПММА), полученного совместно с ним, измерялись одновременно. Микротвердость композита находилась в пределах 1500–2000 Н/мм² и в 15–20 раз превышала микротвердость МПММА. Отметим, что микротвердость композита, в отличие от МПММА, не зависит от состава полимерного компонента, введенного в МПС, и определяется лишь типом стекла.

ЛЭ из композита полировались до 4 класса чистоты ($N = 1$, $\Delta N = 0.2$), неплоскопараллельность их поверхностей была в пределах 30". Высокая микротвердость позволяла выполнять обработку по технологии, принятой для оптического стекла.

2.2. Рассеяние излучения

Композит представляет собой гетерогенную среду, что может приводить к значительным оптическим потерям, связанным с рассеянием излучения. Исследование рассеяния выполнялось на установке, схема которой показана на рис.2. В качестве источника излучения применялся He–Ne-лазер с длиной волны $\lambda = 633$ нм, пучок которого расширялся коллиматором и ограничивался выходной диафрагмой диаметром 1 см. После конденсора излучение проходило через образец, фокусировалось на диафрагму малого диаметра ϕ и регистрировалось детектором. Зависимость прошедшей интенсивности излучения от ϕ , полученная для ряда образцов композита и контрольного образца из МПММА, показана на рис.3.

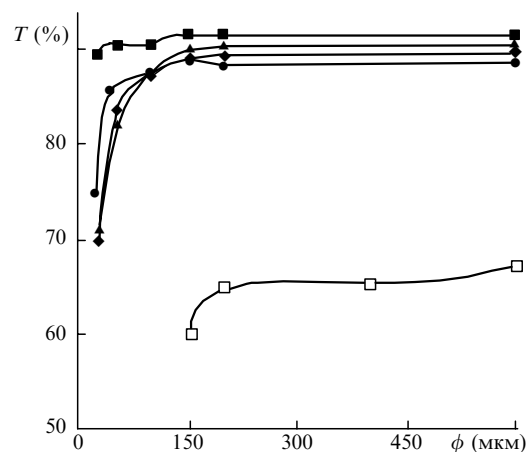


Рис.3. Зависимости пропускания лазерных элементов T от диаметра ограничивающей диафрагмы ϕ (■ – контрольный образец МПММА с красителем РМ 597; ◆ – образец МПС–П с РМ 580; ● – образец МПС–П с РМ 597; ▲ – образец МПС–П с Rh 11B; □ – образец, изготовленный по несовершенной технологии).

Пропускание МПММА составляло 91–92 % для всех размеров диафрагмы, что объясняется френелевскими потерями на поверхностях образца. В случае композита пропускание уменьшается при $\phi \leq 150$ мкм, что может ограничить коэффициент преобразования излучения в условиях сильной фокусировки лазерной накачки. Отметим, что тщательная отработка технологии изготовления композита должна, по-видимому, привести к устранению этого недостатка. Это видно из рис.3: катастрофически сильное рассеяние излучения имело место для первых образцов, полученных при несовершенной технологии изготовления.

2.3. Заполнение МПС полимером и красителем

Для контроля заполнения микропор полимером и красителем были выполнены спектроскопические исследования: у образцов, не активированных красителем, измерялось поглощение на длине волны 1150 нм, у активированных – спектры поглощения и флуоресценции.

Длина волны 1150 нм соответствует второму обертону колебаний связи С—Н в ПММА [15] и находится в области прозрачности МПС. Интенсивность поглощения на этой длине волны позволяет оценить степень заполнения МПС полимером. Результаты исследования образцов МПС как первого, так и второго типа не дают оснований полагать, что после формирования полимера в объеме МПС остались микропустоты.

Исследование спектров поглощения и флуоресценции красителей выявило существенные особенности насыщения красителем объема микропор.

Спектры поглощения и флуоресценции для красителя пиррометен 650 (РМ 650) в композите МПС–П показаны на рис.4. Концентрация красителя C (РМ 650) в исходной мономерной композиции для данного образца составляла 0.5 ммоль/л. Максимумы поглощения и флуоресценции РМ 650 в композите совпадают с таковыми для раствора красителя в этаноле (максимум поглощения – на $\lambda = 590$ нм, флуоресценции – на $\lambda = 612$ нм). Коэффициент экстинкции при $\lambda = 590$ нм для РМ 650 в этаноле равен 40500 л/(моль·см).

Полагая, что экстинкция РМ 650 в композите та же, что и в этаноле, получим C (РМ 650) = 0.05 ммоль/л. Поскольку в исходной мономерной композиции C (РМ 650) = 0.5 ммоль/л, а пористость МПС равна 30 %, то, при полном заполнении микропор концентрация РМ 650 дол-

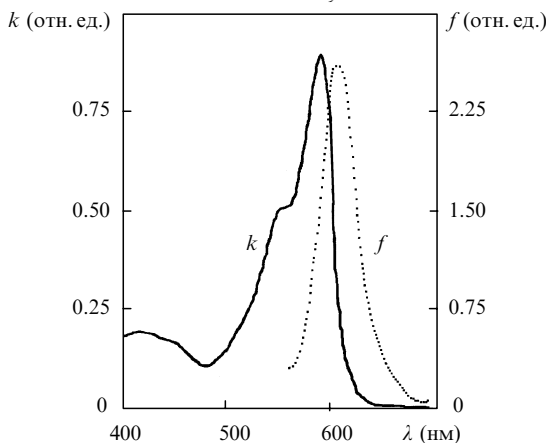


Рис.4. Спектры поглощения (k) и флуоресценции (f) красителя РМ 650 с концентрацией 0.5 ммоль/л в композите МПС–П.

жна составлять 0.18 ммоль/л. Значительно меньшая концентрация этого красителя в композите по сравнению с исходной концентрацией в мономере означает, что в процессе пропитки МПС мономером краситель не заполняет поры полностью. Аналогичная картина заполнения композита МПС–П наблюдалась и для других красителей пиррометенового ряда (РМ 580, РМ 597).

В противоположность пиррометеновым красителям, концентрация родамина 11В в композите МПС–П, как правило, больше, чем в исходной мономерной композиции. Более того, при большой длительности выдержки МПС в мономерном составе с красителем 11В наблюдается практически полный его переход из мономера в объем МПС. Причины различного вхождения красителей в микропоры стекла требуют специального исследования.

2.4. Распределение концентрации красителя в образцах

С целью изучения распределения красителя в образце композита МПС–П было исследовано поглощение излучения He–Ne-лазера. При измерениях выполнялось сканирование поверхности образца пучком диаметром 2 мм. Исследования показали, что красители равномерно распределяются по всему сечению образцов.

2.5. Термооптические эффекты

Для количественного исследования термооптических эффектов и сравнения их в композите и объемном МПММА было измерено фокусное расстояние термически наведенной линзы f_1 . Схема экспериментальной установки показана на рис.5. Пробный пучок He–Ne-лазера с $\lambda = 633$ нм расширялся конденсором, состоящим из рассеивающей линзы с фокусным расстоянием $f_1 = -25$ мм и собирающей линзы с $f_2 = 300$ мм. Сечение пучка ограничивалось диафрагмой диаметром 5 мм. На эту же диафрагму направлялось излучение накачки с $\lambda = 532$ нм. Оба пучка падали на исследуемый ЛЭ, после которого излучение накачки отсекалось фильтром, а пробный пучок фокусировался линзой с $f_3 = 1000$ мм на приемник излучения. Линза с f_1 перемещалась таким образом, чтобы в отсутствие накачки сигнал на приемнике был максимальным.

При наличии излучения накачки сигнал уменьшался из-за дефокусировки излучения термически наведенной линзой. При смещении линзы с f_1 на некоторое расстоя-

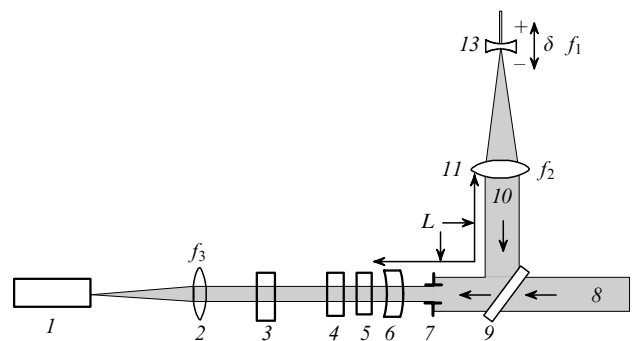


Рис.5. Схема установки для определения фокусного расстояния тепловой линзы:

1 – фотодетектор; 2 – линза с $f_3 = 1000$ мм; 3 – светофильтры; 4 – выходное зеркало резонатора; 5 – исследуемый элемент; 6 – дихроичное зеркало; 7 – диафрагма; 8 – пучок накачки ($\lambda = 532$ нм); 9 – расщепитель пучка; 10 – коллимированный пучок; 11 – линза с $f_2 = 300$ мм; 12 – пробный пучок He–Ne-лазера; 13 – линза с $f_1 = -25$ мм.

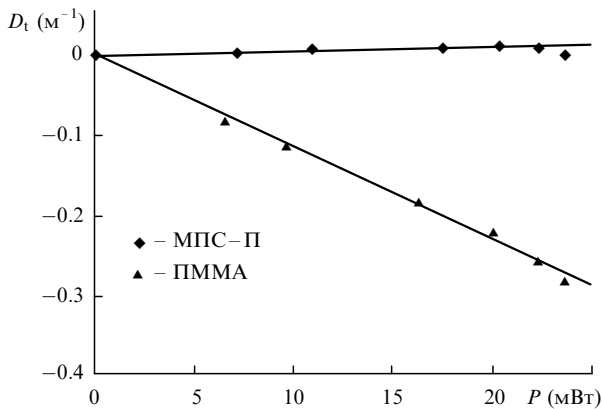


Рис. 6. Зависимость оптической силы наведенной тепловой линзы $D_t = 1/f_t$ от средней поглощенной мощности P для образцов из МПС-П и ПММА.

ние δ сигнал увеличивался до максимума. Величина f_t связана с δ простым соотношением, следующим из геометрической оптики:

$$f_t = (L - f_2) - f_2^2/\delta, \quad (1)$$

где L – расстояние от линзы с f_2 до ЛЭ.

Изучение термооптических эффектов проводилось на ЛЭ, активированных красителем РМ 597, хорошо поглощающим излучение с $\lambda = 532$ нм. Измерялась зависимость f_t от средней поглощенной мощности накачки как в ЛЭ из композита, так и в тестовом образце из МПММА. Результаты исследования показали (рис. 6), что термооптические эффекты в композите значительно слабее, чем в МПММА.

2.6. Лазерная прочность

При исследовании лазерной прочности применялся многомодовый YAG : Nd³⁺-лазер ($\lambda = 1063$ нм) с модулирующей добротности ($\tau_{1/2} = 15$ нс). Излучение фокусировалось в образцы линзой с $f = 100$ мм. Диаметр каустики в воздухе (по уровню интенсивности e^{-1}) составлял 500 мкм. Наличие разрушения фиксировалось визуально по появлению искры. Лазерная прочность исследовалась в режиме как однократного, так и многократного воздействия. За порог разрушения принималась плотность энергии, при которой разрушение возникало с вероятностью 0.5. Результаты исследования порогов разрушения композита и объемного МПММА, синтезированного одновременно с композитом, представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, пороги разрушения в режиме как однократного, так и 200-кратного воздействия увеличи-

Табл. 1. Лазерная прочность материалов.

| Образец | Фильтрация мономера | Низкомолекулярная добавка | Порог разрушения при однократном воздействии (Дж/см ²) | Порог разрушения при 200-кратном воздействии (Дж/см ²) |
|----------|---------------------|---------------------------|--|--|
| ПММА | – | – | 17 | 1.6–1.9 |
| ПММА | + | – | 63 | 2.2–2.6 |
| МПММА | – | + | 15 | 5.4–6.3 |
| Композит | – | – | 58 | 31–38 |
| Композит | + | – | 76 | 35–43 |
| Композит | – | + | 56 | 25–28 |

ваются при введении полимера в МПС по сравнению с объемным МПММА. Наибольшее возрастание (более чем на порядок) наблюдается для порога в режиме 200-кратного облучения. При этом предварительная очистка мономера не оказывает существенного влияния на порог разрушения композита, тогда как при очистке объемного полимера такое влияние наблюдается [1].

3. Обсуждение

3.1. Прозрачность материала

Различие показателей преломления кварцеидного каркаса МПС и введенного в него МПММА составляет значительную величину: $\Delta n \approx (2 - 3) \cdot 10^{-2}$. Поскольку, однако, размер пор d , заполненных полимером, удовлетворяет неравенству $d \ll \lambda$ (в наших условиях $\lambda \sim 500$ нм, $d \sim 5$ нм), нет ничего удивительного в том, что в соответствии с экспериментальными данными экстинкция композита МПС-П мала, несмотря на значительное Δn .

Говоря об экстинкции оптического излучения в композите МПС-П важно учитывать возможное различие оптических свойств полимера, внедренного в поры композита, и объемных полимеров. На это указывает тот факт, что прозрачность композита МПС-П существенно зависит от технологии полимеризации внедренного в МПС полимера. Это не удивительно, т. к. полимеризация в объеме микропор малого размера существенно отличается от традиционной блочной полимеризации в макрообъемах.

Два наиболее важных отличия состоят в следующем. В микропорах сильно затруднен доступ мономера к области реакции. Мономер ММА в процессе полимеризации дает сильную усадку, что может приводить к возникновению напряжений и отслаиванию полимера от поверхности пор. Кроме того, формирование полимерной цепи в узком канале также обладает определенной спецификой. Один кубический сантиметр микропористого стекла, использованного нами при получении композита, имеет суммарную поверхность пор порядка 500 м². В этот объем с сильно развитой поверхностью входит менее 0.4 см³ мономерного состава, т. е. он, по существу, распределен по поверхности тонким слоем.

Важную роль в оптической однородности композита играет выбор оптимального режима термической обработки исходного стекла. Этот режим определяет распределение и размеры микропор в МПС, полученном в результате выщелачивания.

Исследования композитов МПС-П для двух типов стекол не выявили существенного влияния соотношения объема и площади поверхности пор на оптическое качество материала, поскольку существуют более сильные факторы, связанные с полимеризацией.

3.2. Термооптические свойства

Термооптические эффекты в материале определяются параметром $\mu = \chi(dn/dT)^{-1}$ (где χ – коэффициент теплопроводности материала; dn/dT – скорость изменения показателя преломления n с температурой T).

Существует ряд факторов, обуславливающих преимущества композита по сравнению с объемным ПММА. Главный из них – значительно более низкая величина dn/dT . Действительно, согласно соотношению Лоренца – Лоренца [15] коэффициент преломления

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}, \quad (2)$$

где M – молярная масса; ρ – плотность материала.

Дифференцируя (2) по температуре и учитывая, что M и R не зависят от нее, получаем

$$\frac{dn}{dT} = -\alpha \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{2n}, \quad (3)$$

где α – коэффициент линейного расширения материала.

Для ПММА $\alpha \approx 7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [16]. Будучи внедренным в микропоры стекла, ПММА не может свободно расширяться: он ограничен жестким каркасом микропор. Поскольку упругие константы кварца значительно превышают константы ПММА, то это означает, что ПММА, внедренный в микропористое стекло, расширяется с увеличением температуры так же, как и микропоры. В этом случае для оценки dn/dT компонента ПММА, внедренного в МПС, в (3) следует в качестве α использовать коэффициент линейного расширения плавленого кварца, т.е. положить $\alpha \approx 0.51 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16]. Таким образом, dn/dT для композита МПС–П в 100–130 раз меньше, чем для объемного ПММА.

Вторым важным фактором, понижающим термооптические эффекты в композите МПС–П по сравнению с ПММА, является высокая теплопроводность кварцевого каркаса композита. Для кварца $\chi = 1.3 \text{ ккал}/(\text{ч}\cdot\text{м}\cdot\text{К})$, а для ПММА – $0.16 \text{ ккал}/(\text{ч}\cdot\text{м}\cdot\text{К})$ [17]: их отношение приблизительно равно восьми. С учетом 40 %-ной пористости стекла это соотношение должно обуславливать ослабление термооптических эффектов в 4–5 раз.

Таким образом, параметр μ , определяющий термооптические свойства материала, для композита МПС–П в 500–600 раз больше, чем для ПММА.

3.3. Лазерная прочность

Результаты исследования лазерной прочности композита МПС–П допускают простое объяснение. В процессе выщелачивания стекло обрабатывается соляной кислотой, так что включения, попавшие в стекло при варке, будут, по-видимому, удалены из него. Микропоры имеют размер 5–10 нм, и по этой причине находящиеся в мономерной смеси включения, размер которых превышает 10 нм, не могут попасть в композит. При насыщении МПС полученной смесью происходит эффективная фильтрация состава, что приводит, в частности, к слабой зависимости порога разрушения композита от степени предварительной очистки мономерной смеси. Перечи-

сленные факторы повышают порог разрушения композита, обусловленный поглощающими включениями.

Выводы

Таким образом, результаты исследования свойств композита МПС–П показывают, что он является перспективным материалом для создания твердотельных лазерных элементов, активированных органическими красителями.

1. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслоков А.А. и др. *Труды ИОФАН*, **33**, 144 (1991).
2. Faloss M., Cava M. et al. *Appl. Optics*, **36**, 6760 (1997).
3. Ye C., Lam K.S., Lam A.K., Lo L. *Appl. Phys. B*, **65**, 109 (1977).
4. Rahn M.D., King T.A., Garman A.A., Hamblitt I. *Appl. Optics*, **36**, 5868 (1997).
5. Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Маненков А.А. и др. *Квантовая электроника*, **19**, 1134 (1992).
6. Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Ситников Н.М. и др. *Тезисы докл. конф. «Оптика лазеров '93»* (С. Петербург, 1993, т.1, с.246).
7. Koldunov M.F., Manenkov A.A. et al. *Proc. SPIE*, **2114**, 101 (1993).
8. Дульнев Г.Н., Земский В.И., Крынецкий Б.Б. и др. *Письма в ЖТФ*, **4**, 1041 (1978).
9. Альтшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Крылов К.И. *Квантовая электроника*, **10**, 1222 (1983).
10. Efendiev T.S., Kostenich Y.V., Rubinov A.N. et al. *Appl. Phys. B*, **33**, 167 (1984).
11. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслоков А.П. и др. *Квантовая электроника*, **10**, 810 (1983).
12. Kravchenko Ya.V., Manenkov A.A., Matushin G.A. et al. *Proc. SPIE*, **2986**, 124 (1997).
13. Шелехов Н.С., Шатилов А.В., Гусев Г.П. и др. *Опт.-мех.пром.*, **10**, 46 (1991).
14. Жданов С.П. *Физика и химия силикатов* (Л., Химия, 1987, с. 195).
15. Вукс М.Ф. *Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред* (Л., изд-во ЛГУ, 1984, с. 334).
16. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. *Физические величины* (М., Энергоатомиздат, 1991, с. 1232).
17. Эберт Г. *Краткий справочник по физике* (М., Физматлит, 1963, с. 552).

H.R.Aldag, S.M.Dolotov, M.F.Koldunov, Ya.V.Kravchenko, A.A.Manenkov, D.P.Pacheco, E.P.Ponomarenko, A.V.Reznichenko, G.P.Roskova, T.S.Tsekhomskaya. Microporous glass-polymer composite as a new material for solid-state dye lasers. I. Material properties.

The mechanical, optical, and thermo-optical properties of a microporous glass-polymer (MPG–P) composite used as a matrix for solid-state dye lasers are studied. It is shown that the composite has a high mechanical hardness, good transparency, excellent thermo-optical parameters, and a high laser strength, and can be also readily doped with various dyes. The analysis of physical properties of the MPG–P composite showed its advantages over other solid matrices (bulk polymers and sol-gel glasses) for applications in efficient solid-state dye lasers.