

## Лазерная генерация микросекундных импульсов на полиуретановых матрицах, активированных красителями

С.В.Николаев, В.В.Пожар, М.И.Дзюбенко

*Изготовлены и испытаны лазерные активные элементы на базе полиуретановых матриц, активированных красителями родамин 6G и оксазин 17. При возбуждении этих матриц излучением лазера на красителе с длиной волны 532 нм получена лазерная генерация в желто-зеленой и красной областях спектра. Исследованы спектральные и пространственно-угловые характеристики излучения. Отмечено принципиальное сходство этих характеристик для полимерных и жидкостных лазеров на красителях. Подтвержден тот факт, что излучение накачки вызывает сильные термические искажения полимерной активной среды. Экспериментально продемонстрирована степень влияния этих искажений на процесс генерации. Осуществлена перестройка длины волны генерации лазера с полимерной родаминовой матрицей в диапазоне 579–601 нм.*

**Ключевые слова:** лазер на красителях, полимерная матрица.

Для решения большого числа научных и прикладных задач необходимы эффективные источники перестраиваемого лазерного излучения, генерирующие во всем видимом диапазоне электромагнитного спектра. Именно такими лазерами являются лазеры на красителях (ЛК). Они обладают необычайно широкими возможностями, поскольку могут работать как в импульсном, так и в непрерывном режиме и способны генерировать как широкополосное, так и узкополосное перестраиваемое излучение, обеспечивая при этом высокую мощность и энергию [1–5]. Активной средой ЛК традиционно являлись жидкие растворы органических красителей. Перспективность использования жидких активных сред первоначально связывалась с их высоким оптическим качеством, возможностью быстро и эффективно менять активное вещество в лазерной кювете, а также произвольно выбирать геометрические размеры и конфигурацию самой кюветы [6–8]. Однако то, что было хорошо на этапе лабораторных экспериментов, оказалось весьма неудобным при создании ЛК, пригодных для использования в прикладных целях. Наличие систем прокачки активной жидкости неизбежно делает конструкции громоздкими, а зачастую и небезопасными при эксплуатации. Именно это обстоятельство в значительной мере тормозит более широкое внедрение ЛК в различные прикладные технологии.

Очевидным решением данной проблемы является создание ЛК с твердым активным элементом, который бы сочетал эксплуатационные качества твердотельных лазеров со спектральными характеристиками красителей. Поэтому исследования и разработки в этом направлении ведутся уже более тридцати лет [9–14]. В ходе этих исследований испытывались различные материалы, при-

годные для изготовления твердых матриц, активированных красителями, изучались их спектроскопические, фотохимические и оптические свойства. В результате было установлено, что наиболее перспективными для этих целей являются три группы материалов: полимеры (полиметилметакрилат, эпоксидные и полиуретановые смолы), натриевоборосиликатное пористое стекло и зольгельные композиции. Каждый из этих материалов имеет свои особенности, связанные с химическими, теплофизическими и механическими свойствами. Так, химические свойства определяют возможность введения в матрицу красителей тех или иных классов и их фотостойкость при воздействии излучения накачки. Теплофизические и механические свойства обуславливают лучевую стойкость и оптическое качество лазерных активных элементов, изготовленных из данного материала [15].

К настоящему времени наибольшие успехи достигнуты в использовании для изготовления полимерных матриц из органических стекол полиметилметакрилата (ПММА) и его производных. Это обусловлено относительной простотой изготовления активных элементов из ПММА, присущей, впрочем, всем полимерам, и достаточно хорошим оптическим качеством получаемых матриц. Основными недостатками ПММА является невысокая лучевая стойкость и жесткие условия полимеризации, приводящие к деструкции красителей. Тем не менее подбор красителей, выдерживающих такие условия, и введение различных пластифицирующих добавок, повышающих лучевую стойкость, позволяют создавать вполне работоспособные активные элементы. Ряд фирм, в том числе российских, освоили промышленный выпуск таких элементов, которые предлагаются в качестве эффективных приставок-преобразователей излучения лазеров других типов.

При обзоре работ, посвященных исследованиям и разработке ЛК на основе полимерных матриц, обращает на себя особое внимание тот факт, что в подавляющем большинстве случаев в качестве источников возбуждения использовались именно импульсные лазеры. При этом

С.В.Николаев, В.В.Пожар, М.И.Дзюбенко. Институт радиофизики и электроники им. А.Я.Усикова НАНУ, Украина, 61085 Харьков, ул. Акад. Проскуры, 12; e-mail: pozhar@ire.kharkov.ua

Поступила в редакцию 25 января 2006 г., после доработки – 17 апреля 2006 г.

длина активной зоны матриц составляет от десятков микрон в пленочных образцах до единиц сантиметров в матрицах-«таблетках», а длительности импульсов накачки, как правило, не превышают нескольких десятков наносекунд. Лишь в работе [11] сообщается о генерации излучения красителями в матрицах из эпоксиполимера при микросекундной накачке. Однако никаких данных об энергетической эффективности таких матриц не приводится. Попытки применить импульсные лампы для возбуждения полимерных активных элементов на основе ПММА обнадеживающих результатов не дали [16, 17]. Это объяснялось все теми же недостатками полимерных матриц, о которых мы уже упоминали: невысоким оптическим качеством среды, нестойкостью к ультрафиолетовой части излучения ламп как самого полимерного материала, так и внедренного красителя. К этому можно добавить эффекты, становящиеся заметными при больших (от единиц до нескольких десятков микросекунд) длительностях импульсов накачки, характерных для ламп. Речь идет о возрастании роли триплет-триплетного поглощения в красителях из-за увеличения времени жизни триплетного состояния, наблюдавшегося у красителей в твердых матрицах [18], а также об уменьшении пороговой мощности разрушения полимера при увеличении длительности импульса облучающего света [19].

В отличие от органических стекол большей лучевой стойкостью обладают эластомеры, такие как полиуретан и его производные. Недостатком полиуретановых матриц является еще меньшая, чем для ПММА, оптическая прозрачность и большие термоупругие искажения среды под действием излучения накачки. Чтобы обойти эти трудности, матрицы из полиуретана чаще всего изготавливались в виде многослойных структур, состоящих из достаточно тонких слоев полимера, помещенного между стеклянными подложками [15, 20]. Очевидно, что подобные активные элементы пригодны лишь для лазерной накачки и не могут служить альтернативой упомянутым выше матрицам из других полимеров, успешно работающим в тех же условиях. Однако полиуретаны весьма стойки к УФ излучению, хотя и обладают в этом диапазоне значительным поглощением. К достоинствам полиуретана можно отнести также «мягкие» условия полимеризации, что позволяет не только успешно внедрять в них красители многих классов, но и обеспечивает их хорошую фотостойкость в процессе облучения [15]. Поэтому, чтобы в полной мере использовать достоинства полиуретана, необходимо было исследовать возможность работы изготовленных из него матриц в условиях, близких к условиям ламповой накачки, с тем, чтобы определить перспективы создания ЛК с ламповой накачкой на основе эластомерных матриц. Эти исследования и являлись целью данной работы.

Активные элементы, предназначенные для работы с ламповой накачкой, должны, во-первых, соответствовать геометрическим размерам разрядного промежутка ламп, во-вторых – выдерживать без разрушения те плотности мощности падающего излучения, которые дают лампы, и, в-третьих, эффективно генерировать лазерное излучение при возбуждении импульсами длительностью в несколько микросекунд. Выполнение первых двух условий зависит от свойств самого полимера и от технологии изготовления матриц. Причем можно с уверенностью утверждать, что как бы ни была совершенна технология, возможность изготовления монолитных мат-

риц с большой длиной активного слоя всегда будет затрудняться оптическими свойствами полиуретана. Поэтому целесообразно было сразу ограничиться задачей изготовления матриц максимально допустимой длины, т. е. такой длины, при которой потери за счет рассеяния излучения на неоднородностях еще не препятствуют возникновению генерации. Это не противоречит решению поставленной задачи в целом, т. к. в дальнейшем такие матрицы могли бы служить отдельными модулями в протяженных составных активных элементах [21]. Более принципиальным, на наш взгляд, вопросом был вопрос о способности внедренных в полиуретан красителей генерировать при микросекундной накачке, что и явилось основным предметом исследований.

Для решения поставленной задачи был изготовлен ряд полиуретановых матриц с длинами активного слоя 1–2 см. Матрицы представляли собой кварцевые цилиндры с внутренним диаметром 7 мм, ограниченные плоскопараллельными торцами и заполненные полиуретаном с внедренным красителем. Тем самым они напоминали кюветы обычного жидкостного лазера на красителе. Эксперименты проводились на красителях родамин 6G и оксазин 17, которые хорошо внедрялись в полиуретан и не испытывали деструкции в процессе полимеризации. Компоненты полимерного компаунда до смешивания тщательно дегазировались, смесь заливалась в кварцевые кюветы, где и происходила сама полимеризация. Время полной полимеризации всего объема зависело от температурного режима и составляло от нескольких суток до нескольких недель. Концентрации родамина 6G в исследованных образцах составляли 0.025, 0.05 и 0.1 мг/см<sup>3</sup>, а оксазина 17 – 0.02, 0.04 и 0.08 мг/см<sup>3</sup>.

На рис.1 приведены измеренные при помощи спектрофотометра СФ-8 нормированные спектры поглощения  $D/D_{\max}$  родамина 6G и оксазина 17 в полиуретане (сплошные кривые). Там же для сравнения даны спектры поглощения этих красителей в этаноле (штриховые кривые). Видно, что существенных изменений в спектрах поглощения красителей, внедренных в полиуретан, по сравнению с их спектрами в этаноле не произошло, хотя и наблюдаются некоторые смещения максимумов полос поглощения. Причем для родамина 6G спектр сместился на 6 нм в длинноволновую сторону, тогда как для оксазина 17 произошло коротковолновое смещение на 10 нм.

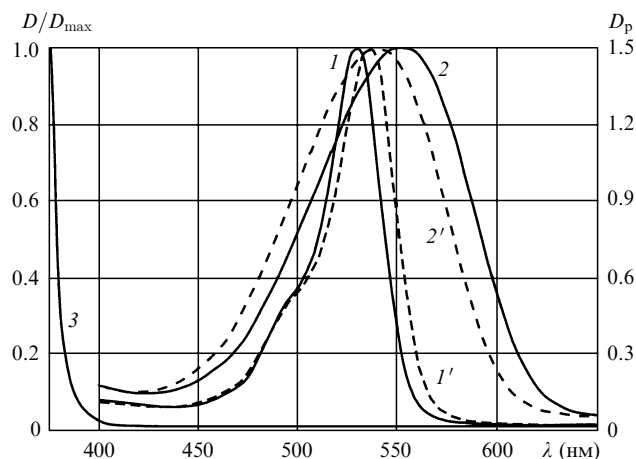


Рис.1. Нормированные спектры поглощения  $D/D_{\max}$  родамина 6G (1, 1') и оксазина 17 (2, 2') в полиуретане (1, 2) и этаноле (1', 2'), а также спектр поглощения  $D_p$  чистого полиуретана  $D_p$  (3) толщиной 2 мм.

Важной характеристикой среды является спектр поглощения самой матрицы, т. е. полиуретана. Измеренная спектральная зависимость оптической плотности  $D_p$  образца из неокрашенного полиуретана толщиной 2 мм приведена на рис.1, кривая 3. Видно, что в области длин волн менее 400 нм полиуретан обладает сильным поглощением, а значит, эта область непригодна для возбуждения матрицы с красителем. Зато в области длин волн от 420 нм и более полиуретан практически прозрачен для света и не должен поглощать излучение накачки.

Сопоставление спектров на рис.1 позволяет сделать вывод, что для накачки выбранных красителей в полиуретановой матрице наиболее подходящим является излучение зеленой области спектра в диапазоне 500–550 нм. Поэтому в качестве источника возбуждения использовался лазер на красителе кумарин 289, генерирующий излучение с длиной волны 530 нм. Он был собран на базе коаксиальной лампы 13/150А. Длина кюветы составляла 150 мм, а ее диаметр – 13 мм. Этот лазер позволял генерировать импульсы длительностью 3 мкс по половине интенсивности при энергии излучения до 800 мДж.

Схема экспериментальной установки показана на рис.2. В ней применялся вариант поперечной накачки матрицы с красителем, единственно возможный при длинах матрицы  $\sim 2$  см. Излучение лазера накачки 1 фокусировалось при помощи цилиндрической линзы 2 на матрицу с красителем 3. Резонатор лазера на красителе был образован глухим зеркалом 7 с коэффициентом отражения  $\sim 0.99$  и выходным зеркалом 8, коэффициент отражения которого варьировался. Кроме того, в резонатор мог помещаться дисперсионный элемент – интерференционно-поляризационный фильтр 4, который применялся для сужения и перестройки спектра излучения лазера на красителе. Энергия генерации измерялась калориметрическим измерителем ИМО-2М, а спектр излучения регистрировался на фотопластинах при помощи камеры УФ-90.

В широкополосном резонаторе длиной 10 см в режиме одиночных импульсов была получена устойчивая генерация на всех испытанных матрицах. В зависимости от интенсивности накачки длительность наблюдавшихся импульсов составляла 1.5–2 мкс. Следует отметить, что полиуретановые матрицы хорошо выдерживали воздействие возбуждающего света при плотности энергии до 1 Дж/см<sup>2</sup>, не испытывая при этом деструкции. Превышение указанной плотности накачки приводило к появле-

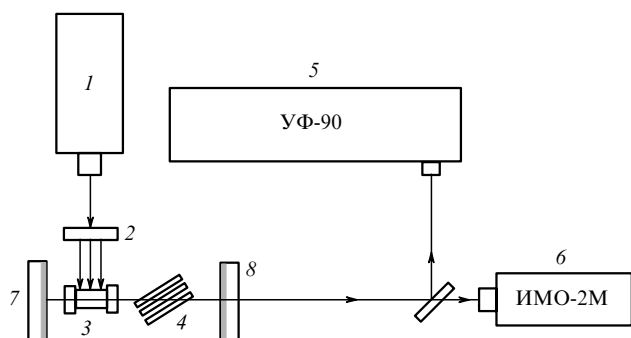


Рис.2. Схема экспериментальной установки: 1 – лазер накачки; 2 – цилиндрическая линза; 3 – полиуретановая матрица; 4 – интерференционно-поляризационный фильтр; 5 – камера УФ-90; 6 – измеритель энергии ИМО-2М; 7, 8 – зеркала резонатора.

нию в некоторых образцах точечных областей разрушения, которые возникали вокруг имевшихся в среде микровключений. Однако такие высокие плотности энергии возбуждающего излучения были необязательны, поскольку, например, при плотностях возбуждения 0.6–1 Дж/см<sup>2</sup> родаминовые матрицы с концентрациями красителя 0.05 и 0.1 мг/см<sup>3</sup> при длинах 1.5 и 2 см эффективно генерировали даже тогда, когда выходным зеркалом резонатора служил торец матрицы. Наибольшая энергия генерации для родамина 6G была получена как раз в таком режиме на матрице длиной 2 см с концентрацией красителя 0.1 мг/см<sup>3</sup> и составила 12 мДж. Коэффициент преобразования энергии накачки при этом был равен  $\sim 6\%$ . Такой небольшой коэффициент преобразования можно объяснить тем, что вся система в целом не оптимизировалась с целью получения максимальной эффективности. Повышение коэффициента преобразования излучения накачки в полиуретановых матрицах при микросекундной накачке будет предметом дальнейших исследований. Предпосылкой для этого могут стать результаты работы [15], в которой сообщается о достижении коэффициента преобразования  $\sim 30\%$  на матрице из полиуретана, активированного родамином 6G. Правда, в этом случае генерация осуществлялась при квазипродольном возбуждении матрицы толщиной 2 мм излучением второй гармоники YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера с длительностью импульса 18 нс. Однако можно надеяться, что и при микросекундной накачке коэффициент преобразования удастся повысить путем улучшения оптического качества матриц и соответствующей оптимизации системы в целом.

Матрицы с оксазином 17 генерировали несколько менее эффективно. Так, на матрице длиной 1.6 см с концентрацией красителя 0.08 мг/см<sup>3</sup> удалось получить генерацию с энергией, равной 8 мДж. При этом коэффициент отражения выходного зеркала 8 резонатора был равен 0.35.

Спектры генерации, зарегистрированные при указанных выше условиях, показаны на рис.3. Помимо спектров излучения красителей, на рисунке приведены реперные линии спектра ртути. Видно, что в выбранном примере лазер на родамине 6G генерировал излучение в области 579 нм, а на оксазине 17 – вблизи 625 нм. Следует подчеркнуть, что ширина и положение наблюдавшихся спектров широкополосной генерации красителей в полиуретановых матрицах зависят от концентрации красителя, плотности зеркал резонатора и интенсивности накачки. В этом отношении лазеры на основе полимерных матриц совершенно идентичны жидкостным лазерам на красителях.

Сходство между жидкостными и полимерными лазерами на красителях обнаружилось и при изучении про-

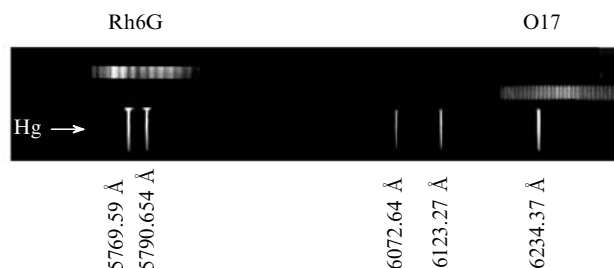


Рис.3. Спектры генерации родамина 6G и оксазина 17 в широкополосном резонаторе.

пространственно-угловых характеристик их излучения. Как показали эксперименты, излучению лазеров на полиуретановых матрицах присуща высокая угловая расходимость. Типичное распределение интенсивности излучения в дальней зоне показано на рис.4. В этом распределении можно наблюдать центральное пятно, в которое фокусируются лучи с наименьшей расходимостью, а также большое число колец, образованных группами лучей, распространяющихся под большими углами к оси резонатора. Приведем численные оценки углов распространения лучей на основании представленной на рис.4 картины дальнего поля. В пределах центрального пятна расходимость составила  $\sim 5$  мрад, в пределах первого широкого кольца  $\sim 18$  мрад, в пределах второго кольца  $\sim 29$  мрад, для следующих колец соответственно  $\sim 36$ ,  $\sim 42$ ,  $\sim 47$  и т. д. вплоть до  $\sim 70$  мрад.

Аналогичные распределения поля в дальней зоне наблюдались для излучения жидкостных ЛК, при этом характерные особенности этих распределений однозначно связывались с термооптическими искажениями в активной среде лазеров, возникающими под действием излучения накачки [22]. По всей вероятности, подобные искажения имеют место и в активной среде полимерных лазеров. Особенно наглядно влияние термических искажений полиуретанового активного элемента проявилось в эксперименте с частотно-периодическим режимом возбуждения. При повышении частоты следования импульсов накачки до 6–10 Гц генерация на полимерной матрице после 15–20 импульсов прекращалась, а через несколько минут после отключения накачки возобновлялась. Это свидетельствует о том, что при такой частоте следования импульсов накачки термические напряжения в матрице нарастают, не успевая релаксировать, и настолько искажают резонатор, что генерация прекращается. После остывания активного элемента его оптические свойства восстанавливаются и генерация возможна вновь. Следовательно, наши эксперименты подтвердили тот факт, что полимерные матрицы подвержены значительным термическим искажениям, которые могут существенно влиять на процесс генерации. Поэтому при разработке ЛК с полимерными активными элементами необходимо стремиться к минимизации термооптических искажений матрицы путем подбора условий возбуждения и эффективного охлаждения.

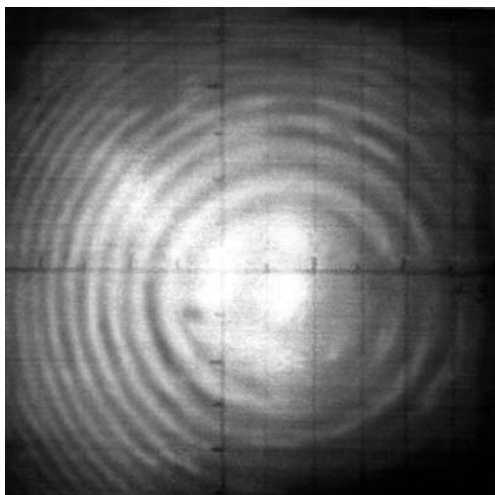


Рис.4. Картина дальнего поля излучения лазера на основе полиуретановой матрицы, активированной родамином 6G.

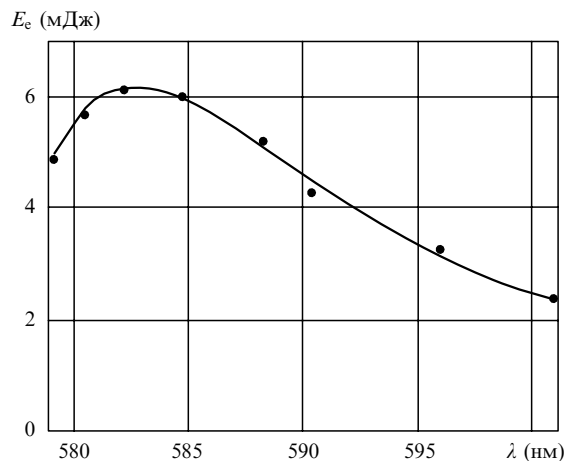


Рис.5. Перестроечная кривая  $E_c(\lambda)$  лазера на основе полиуретановой матрицы, активированной родамином 6G.

Главным достоинством ЛК является возможность плавной перестройки спектра излучения. Поэтому было естественным осуществить эксперимент по перестройке длины волны генерируемого полимерной матрицей излучения. Для этого была выбрана наиболее эффективно работающая матрица с родамином 6G, а в качестве дисперсионного элемента использовался интерференционно-поляризационный фильтр, представляющий собой три кварцевые пластины толщиной 1 мм. Такой фильтр обладает фоновым пропусканием  $\sim 0.57$  и обеспечивает полуширину линии пропускания резонатора  $\sim 1.87$  нм при области свободной дисперсии  $\sim 40.6$  нм. Фильтр устанавливался под углом Брюстера к оси резонатора. При этом длина резонатора составляла 36 см, а выходное зеркало имело коэффициент отражения 0.55. В таких условиях удалось осуществить перестройку длины волны генерации в диапазоне 579–601 нм. Результаты измерений энергии генерации в зависимости от длины волны представлены на рис.5. Следует отметить, что расширение диапазона перестройки, особенно в коротковолновую сторону, препятствовала возникающая широкополосная генерация в «паразитном» коротком резонаторе, образованном глухим зеркалом и торцом матрицы, добротность которого становилась выше, чем основного длинного резонатора, настроенного на склон кривой усиления. Этого можно избежать, если использовать матрицы со скошенными торцами, как это обычно делают при работе с перестраиваемыми ЛК.

Таким образом, в ходе работы изготовлены и испытаны при микросекундной монохроматической накачке цилиндрические активные элементы на основе полиуретана с внедренными в него красителями родамин 6G и оксазин 17. В результате на этих матрицах получена лазерная генерация в желто-зеленой и красной областях спектра с длительностями импульсов до 2 мкс по половине интенсивности. Зафиксированы интегральные спектры генерации и распределения излучения в дальней зоне, которые позволили говорить о принципиальном сходстве твердотельных полимерных и жидкостных ЛК с точки зрения закономерностей формирования их спектральных и пространственно-угловых характеристик. Подтвержден тот факт, что полимерная активная среда подвержена сильным термическим искажениям под действием излучения накачки и продемонстрирована степень влияния этих искажений на процесс генерации. Осуществлена пе-

рестройка длины волны генерации лазера с полимерной родаминовой матрицей в пределах 579–601 нм. Результаты проведенных исследований позволяют говорить о возможности использования полиуретана для создания твердотельных ЛК с микросекундными длительностями импульсов излучения.

1. Sorokin P.P., Lankard J.R. *IBM J. Res. Dev.*, **11**, 148 (1967).
2. Ewart P., Meacher D.R. *Opt. Commun.*, **71**, 197 (1989).
3. Балтаков Ф.Н., Барихин Б.А., Суханов Л.В. *Письма в ЖЭТФ*, **19**, 300 (1974).
4. Алексеев В.А., Белоусов Н.Н., Никифоров В.Г. и др. *Электронная техника. Сер.11. Лазерная техника и оптоэлектроника*, **3** (43), 163 (1987).
5. Tuccio S.A., Drexhage K.H., Reynolds G.A. *Opt. Commun.*, **7**, 248 (1973).
6. Стрижнев В.С. *Квантовая электроника*, **2**, 191 (1975).
7. Drake G.M., Morse R.J. *Opt. Commun.*, **12**, 132 (1974).
8. Коробов А.М., Николаев С.В. *ПТЭ*, **32** (1988).
9. Громов Д.А., Дюмаев К.М., Маненков А.А. и др. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **48**, 1387 (1984).
10. Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А., Федоткина Н.М. *ЖЛС*, **52**, 554 (1990).
11. Асимов М.М., Бермас Т.Б., Варпахович А.Г. и др. *ЖЛС*, **49**, 127 (1988).
12. Шефер Ф.П. *Лазеры на красителях* (М.: Мир, 1976).
13. Катаркевич В.М., Рубинов А.Н., Рыжечкин С.А., Эфендиев Т.Ш. *Квантовая электроника*, **23**, 916 (1996).
14. Шапошников А.А., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н. и др. *Квантовая электроника*, **34**, 715 (2004).
15. Безродный В.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Карabanова Л.В. *ЖТФ*, **71**, 72 (2001).
16. Peterson O.G., Snavely V.V. *Appl. Phys. Lett.*, **10**, 266 (1967).
17. Drake J.M., Tam E.M., Morse R.I. *IEEE J. Quantum Electron.*, **8**, 92 (1972).
18. Vamashita M., Kashiwagi H. *Jap. J. Appl. Phys.*, **14**, 421 (1975).
19. Ковалев А.А., Макшанцев Б.И., Пилипецкий Н.Ф. и др. *Квантовая электроника*, **7**, 1287 (1980).
20. Безродный В.И., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. и др. *Квантовая электроника*, **9**, 2455 (1982).
21. Ананьев Ю.А. *Оптические резонаторы и проблема расходимости лазерного излучения* (М.: Наука, 1979).
22. Науменко И.Г., Пелипенко В.П., Шевченко В.В., Дзюбенко М.И. В сб.: *Квантовая электроника* (Киев: Наукова думка, 1987, т. 43, с. 3).