

# Активные полимерные волокна с органическими красителями. Генерация и усиление когерентного излучения

Г.В.Майер, Т.Н.Копылова, В.А.Светличный, В.М.Подгаецкий,  
С.М.Долотов, О.В.Пономарева, А.Е.Монич, Е.А.Монич

*Разработана технология получения активных полимерных оптических волокон, допированных органическими красителями. Исследовано вынужденное излучение и усиление в длинноволновой части видимого спектра красителей родамина 11В, феналемина 512 и замещенного тирана ДСМ в полимерных оптических волокнах. Генерация осуществлялась в поперечной и продольной схемах возбуждения излучением второй гармоники Nd:ИАГ-лазера. Коэффициент усиления полимерной оптоволоконной среды оценивался по измерению отношения интенсивностей излучения задающего генератора (лазера на красителе), прошедшего через возбужденный (с накачкой) и невозбужденный (в отсутствие накачки) отрезки оптоволокна, допированного органическими красителями. Показано, что эффективность генерации родамина 11В в полимерном оптическом волокне при поперечной накачке может достигать 36%. Максимальный коэффициент усиления получен для активной среды с феналемином 512 (25 дБ/м).*

**Ключевые слова:** лазер, оптическое волокно, краситель, спектры, генерация усиления.

## 1. Введение

Одной из важных вех в создании перестраиваемых лазеров явилось получение вынужденного излучения органических молекул в растворах (1966 г.). Первые твердотельные лазеры на красителях были продемонстрированы в 1967 г. авторами работы [1] и в 1968 г. авторами [2]. Они, несомненно, имели преимущества перед жидкостными лазерами вследствие того, что были более компактными и удобными в эксплуатации, в них не использовались пожароопасные и токсичные растворители. Однако энергетические параметры и фотостабильность твердотельных активных сред уступали аналогичным характеристикам, достигнутым для растворов, и потребовалось много усилий химиков и физиков для того, чтобы создать твердотельные активные среды перестраиваемых лазеров с параметрами, не уступающими параметрам растворов. В настоящее время можно считать, что эта проблема решена для видимого диапазона спектра: синтезированы красители, эффективно излучающие в различных матрицах (полиметилметакрилате (ПММА), золь-гельных матрицах, гибридных органических матрицах) [3–9].

Долгое время основное внимание исследователей было сконцентрировано на создании блочных полимерных материалов. Значительно меньше внимания уделялось

созданию полимерных активных оптоволоконных сред на основе органических соединений, хотя волоконные перестраиваемые лазеры и усилители оказались весьма перспективными для применений в оптических сетях [10, 11]. Однако в последние годы интерес к разработкам полимерных активных оптических волокон с органическими красителями (ПАВК) и устройств на их основе значительно возрос.

Это объясняется тем, что ПАВК имеют ряд преимуществ перед активными средами на основе кварцевых оптических волокон. Так, с использованием световодов на основе эрбиевого стекла  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2:\text{Er}^{3+}$  достигается генерация только в ближней ИК области спектра. В то же время для ПАВК существует возможность усиления и генерации излучения с перестройкой длины волны в широкой видимой области спектра, при этом сечения поглощения и люминесценции органических соединений существенно (на 4–5 порядков) превышают аналогичные величины для ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

Помимо этого, важна высокая механическая прочность полимерных материалов, определяющая устойчивость полимерных волоконных световодов к многократному скручиванию: их критический диаметр изгиба гораздо меньше, чем у кварцевых световодов, и может достигать нескольких миллиметров. Технология изготовления полимерных световодов проще, чем световодов из кварцевого стекла, а стоимость исходных материалов заметно ниже.

Основная проблема в изготовлении ПАВК заключается в необходимости создания оптических волокон особых типов, при получении которых органические соединения не подвергаются большим тепловым нагрузкам, инициирующим их распад [12–20].

В 1996 г. авторы [21] сообщили о создании золь-гельного стеклянного оптического волокна, допированного родамином 6Ж (Р6Ж). В качестве источника накачки волоконного лазера использовалось излучение второй гармоники Nd:ИАГ-лазера ( $\lambda = 532$  нм) с частотой повто-

Г.В.Майер, Т.Н.Копылова, В.А.Светличный. Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д.Кузнецова при Томском государственном университете, Россия, 634050 Томск, пл. Ново-Соборная, 1; e-mail: kopylova@phys.tsu.ru

В.М.Подгаецкий. Московский государственный институт электронной техники (технический университет), Россия, 124498 Москва, Зеленоград, пр. 4806, 5; e-mail: bms@miee.ru

С.М.Долотов, О.В.Пономарева. ООО "НПФ «Делтакор»", Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, ул. Первомайская, 44  
А.Е.Монич, Е.А.Монич. НТЦ «Импульс», Россия, Краснодарский край, 352690 Апшеронск, ул. Профсоюзная, 156

Поступила в редакцию 20 апреля 2006 г., после доработки – 19 июля 2006 г.

рения импульсов 1 Гц. Была достигнута эффективность преобразования  $\xi \sim 3\%$ . В лазере со ступенчатым профилем показателя преломления в волокне из ПММА с Р6Ж при накачке излучением азотного лазера с частотой повторения 1 Гц было получено  $\xi \sim 10\%$ .

Группой американских и японских исследователей [22, 23] была разработана технология получения ПАВК из модифицированного ПММА с плавным изменением показателя преломления в полимерном волокне (graded-index polymer optical fiber – GIPOF). Основным преимуществом таких волокон (не допированных люминофорами) являлось низкое затухание излучения ( $\sim 0.13$  дБ/м на  $\lambda = 650$  нм) [24].

В GIPOF-ПАВК на основе ПММА и его модификаций, допированных Р6Ж, родамином В (РВ), оксазином 4 перхлоратом (О4ПХ) и 4-дицианометилен-2-метил-6-(4-диэтиламиностирил)-4Н-пираном (ДЦМ), при накачке излучением второй гармоники Nd:ИАГ-лазера с длительностью импульса генерации  $\tau = 10$  нс были получены достаточно высокие коэффициенты усиления мощности  $\theta$  лазерных импульсов: примерно 33 дБ/м в Р6Ж ( $\lambda = 572$  нм),  $\sim 27$  дБ/м в РВ ( $\lambda = 580$  нм),  $\sim 20$  дБ/м в О4ПХ ( $\lambda = 649$  нм) и  $\sim 3$  дБ/м в ДЦМ ( $\lambda = 560$  нм) [14, 17, 25].

В [26] были выполнены сравнительные исследования генерационных характеристик GIPOF-ПАВК на основе ПММА с Р6Ж и блочных лазерных элементов, полученных вытяжкой из акрилового сополимера, допированного Р6Ж. Диаметр блочных элементов составлял 0.6 мм, а длина была равна 5 см (эти размеры близки к размерам образцов GIPOF-ПАВК). Торцы лазерных элементов были отполированы, а резонатор образован диэлектрическим зеркалом, нанесенным на одну из обработанных плоскостей, и торцом элемента. В качестве источника поперечной накачки волокон и блочных элементов использовалось излучение второй гармоники Nd:ИАГ-лазера.

Для волоконного лазера с Р6Ж получена эффективность  $\xi \approx 43\%$  при пороговой энергии накачки  $E_{th} \approx 100$  мкДж, в то время как для «блочного» лазера  $\xi \approx 8\%$ , а  $E_{th} \approx 375$  мкДж. Исследование временных характеристик излучения показало, что длительность импульса генерации «блочного» лазера меньше длительности импульса накачки, что, скорее всего, было обусловлено большими потерями на рассеяние (на границе раздела материал – воздух). Значительно меньшим оказался и ресурс работы такого лазера.

Все вышесказанное свидетельствует о возможности широкого применения генерирующих и усиливающих ПАВК, а также о перспективности работ по усовершенствованию таких волокон и волоконных перестраиваемых лазеров и усилителей на их основе. Настоящая работа посвящена созданию нового метода и усовершенствованию технологии изготовления ПАВК с различными генерирующими красителями. Основная цель работы – определение оптимальных параметров ПАВК по результатам исследования их генерационных и усилительных свойств для создания перестраиваемых лазеров и волоконных усилителей света.

## 2. Образцы и методы их получения

### 2.1. Обоснование подхода и общие сведения

Типичный полимерный волоконный световод представляет собой длинную нить диаметром  $\sim 1$  мм, состоящую из цилиндрической сердцевины, покрытой светоот-

ражающей оболочкой из материала с меньшим, чем у сердцевины, показателем преломления  $n$ . Полимерные оптические волокна (ПОВ) практически всегда являются многомодовыми световодами с большой числовой апертурой, типичной для ПОВ, и большим диаметром сердцевины. Обычно ПОВ характеризуются ступенчатым или градиентным (GIPOF) распределением  $n$  по диаметру волокна. Возможны также варианты конструкции с многослойной светоотражающей оболочкой и послойным ступенчатым изменением  $n$ . Для выполнения функции отражателя света толщина светоотражающей оболочки должна быть не менее  $(3 \div 5)\lambda$ , т. к. при полном внутреннем отражении свет экспоненциально затухает в материале с меньшим показателем преломления. Практически достаточно, чтобы толщина оболочки (или толщина каждого слоя многослойной оболочки) составляла несколько микрон. В процессе выполнения работы была создана технология, позволяющая получать оптоволокна всех указанных типов.

Наиболее известны и широко применяются полимеры с высоким светопропусканием – ПММА и полистирол (ПС). Они термопластичны и могут использоваться для изготовления ПОВ. В результате проведенной работы было установлено, что на первом этапе для нас наиболее приемлемы и доступны следующие материалы, образующие пару светопроводная сердцевина – светоотражающая оболочка: ПС – ПММА, ПС – сополимер бутилметилметакрилата, ПС – фторзамещенные производные метакриловой кислоты, ПММА – фторзамещенные производные метакриловой кислоты, ПММА – сополимер бутилметилметакрилата (БМА) и некоторые другие пары материалов. Почти все полимеры указанных пар имеют сравнительно большие разности показателей преломления сердцевины и оболочки  $\Delta n$  ( $\sim 0.1 - 0.2$ ), что обеспечивает высокие значения числовой апертуры ПОВ.

По технологическим и конструктивным соображениям для получения первых образцов полимерных волоконных активных сред была выбрана следующая пара: ПММА (сердцевина) – сополимер БМА (светоотражающая оболочка). Несмотря на то что для выбранной пары  $\Delta n \approx 0.05 - 0.06$ , она является перспективной для практического применения. Кроме того, может использоваться и самая простая конструкция волокна с однослойной оболочкой и ступенчатым профилем  $n$ . Это объясняется тем, что при генерации и усилении света применяются пучки с малой расходимостью, так что большая числовая апертура не требуется. Качество оптического волокна для таких потоков света сказывается на образцах, имеющих длину порядка метра и более. Поэтому в дальнейшем мы планируем использовать более сложные конструкции волокон, а также другие перспективные материалы.

К настоящему времени синтез ПММА и его аналогов подробно изучен, однако получение высококачественного ПММА для ПОВ все же является сложной задачей. Для изготовления ПММА с большой прозрачностью необходимо использовать мономер ММА, удовлетворяющий определенным требованиям по содержанию основного вещества (величина показателя преломления) и высокому пропусканию в УФ и видимой областях спектра.

Полимеризацию проводили в массе (предварительно тщательно очистив мономер от механических примесей, отмыв от ингибитора полимеризации и проведя окончательную очистку перегонкой под вакуумом в стеклянной

аппаратуре) с использованием химических инициаторов и регуляторов молекулярной массы. Очистка мономеров от ингибиторов и других подобных примесей осуществлялась фильтрацией через слой окиси алюминия и затем двукратной перегонкой при атмосферном давлении. В качестве инициатора полимеризации использовался динитрил изомаасляной кислоты (ДИК), а в качестве регулятора молекулярной массы – *n*-додецилмеркаптан (ДМК). На предварительном этапе были изготовлены образцы с различным содержанием регулятора ДМК и проведены контрольные технологические вытяжки волокон из этих образцов с целью определения оптимальной концентрации регулятора, обеспечивающей требуемые реологические свойства полимерной матрицы. Для обеспечения этих свойств молекулярная масса полученного ПММА должна составлять  $\sim (6 - 8) \times 10^4$  а. е. В результате подготовительных работ была определена оптимальная концентрация ДМК и получены образцы с заданными свойствами.

Для использования в качестве светоотражающей оболочки ПОВ был разработан сополимер с показателем преломления  $n = 1.45$ , состоящий из 20 % ПММА и 80 % ПБМА (полибутилметакрилата). Сополимер имеет хорошую адгезию к ПММА и ПС, а также согласованные с этими полимерами реологические свойства. Методы полимеризации сополимера аналогичны рассмотренным выше методам получения ПММА.

## 2.2. Изготовление преформ активных полимерных волокон

При выбранном способе получения ПОВ сначала изготавливают заготовку волокна, состоящую из сердцевинки и нанесенной на нее оболочки – так называемую преформу волокна. Сердцевинку получали полимеризацией мономера в запаянных ампулах. При изготовлении ПАВК полимерную сердцевинку нужно было допировать органическим красителем. Последний должен иметь высокий квантовый выход флуоресценции в данной полимерной матрице и высокую растворимость в соответствующем мономере, а также обладать достаточной термо- и фотостабильностью. Выбранный органический люминофор растворяли при перемешивании в ММА при температуре  $T = 30 - 40$  °С. Далее в раствор вводили регулятор молекулярной массы ДМК с объемной концентрацией 0.25 % и инициатор полимеризации ДИК с массовой концентрацией 0.1 %. Полученный раствор помещали в цилиндрические стеклянные ампулы, откачивали кислород методом замораживания-размораживания, после чего ампулы отпайвали. Для уменьшения адгезии поверхность стеклянных ампул обрабатывали 5 % -ным раствором диметилдихлорсилана (ДДХС) в гексане. Полимеризацию образцов ПС проводили при повышенной температуре. После окончания процесса ампулы вскрывали, а полученные стержни использовали в последующих технологических операциях. Стержни имели диаметр 15 мм при длине 150 мм.

Была изготовлена экспериментальная партия из 15 стержней ПММА, допированных родамином 11Б (Р11Б), феналемином 512 (Ф512) и замещенным пираном DCM в различных концентрациях. Нанесение оболочки на стержни осуществлялось осаждением полимера из раствора. Использовался раствор сополимера БМА в этилацетате. Слой сополимера наращивался до получения требуемой толщины ( $\sim 0.3$  мм). Полученные преформы высушива-

лись при повышенной температуре. Несмотря на принятые меры, некоторые полимерные стержни имели дефекты боковой поверхности, которые проявились в дальнейшем в виде дефектов волокон. В основном дефекты состояли в отличии поперечного сечения от круглой формы.

## 2.3. Изготовление волокон

Для изготовления оптоволокон был выбран метод, заключающийся в контролируемом вытягивании волокна из преформы (заготовки), структура которой полностью повторяет структуру будущего оптоволоконка. Способ получения ПОВ путем вытягивания заготовки выбран нами в качестве основного ввиду его технологической «гибкости», позволяющей изготавливать волокна практически любой конструкции, а также изменять геометрические размеры волокон в широком диапазоне при сохранении чистоты исходных материалов в течение всего технологического процесса переработки полимеров. Указанный способ позволяет также получать ПОВ с сердцевиной, допированной органическими красителями.

В основу метода вытягивания заложен принцип «уменьшения в подобии». Преформа разогревалась в узкой зоне (зоне вытягивания) до температуры размягчения и вытягивалась в виде нити из зоны разогрева со скоростью, превышающей скорость введения преформы в эту зону в  $(D/d)^2$  раз, где  $D$  – диаметр преформы,  $d$  – диаметр волокна.

При разработке установки, технологической оснастки и приспособлений для получения ПОВ способом вытягивания особое внимание было уделено кинематическим узлам, задающим скорость перемещения заготовки в технологическую зону вытяжки и скорость приемки волокна после прохождения этой зоны. Погрешность задания скорости и поддержания ее постоянной на протяжении всего технологического процесса должна быть не менее  $\pm 0.05$  %. Погрешность обеспечения температурного режима в зоне вытяжки должна быть не менее  $\pm 0.05$  °С. Установка была оснащена системой диагностики и контроля технологических параметров. В частности, осуществлялись постоянный контроль температуры не менее чем в трех точках зоны вытяжки, контроль температуры заготовки в зоне «луковицы» с погрешностью  $\pm 1$  °С (бесконтактным методом с использованием ИК датчика температуры), а также скорости подачи заготовки и скорости удаления волокна из зоны вытяжки при непрерывном контроле диаметра полученного волокна.

В соответствии с числом преформ экспериментальной партии были получены 15 образцов волокон, различающихся типом красителя и его концентрацией. В связи с тем что мы имели только теоретические оценки оптимальной концентрации красителя, а необходимо было экспериментально определить оптимум, для каждого из красителей изготавливались образцы с различной концентрацией, перекрывающей интервал почти в два порядка. По той же причине диаметр волокон каждого типа сознательно варьировался в диапазоне 0.5 – 1.2 мм.

## 2.4. Изготовление активных элементов

Полученные ПАВК использовались для изготовления активных элементов, которые применялись в качестве объектов исследований. Были изготовлены активные элементы диаметром от 0.5 до 1.2 мм и длиной 50 мм каждый практически из всех типов полученных волокон.

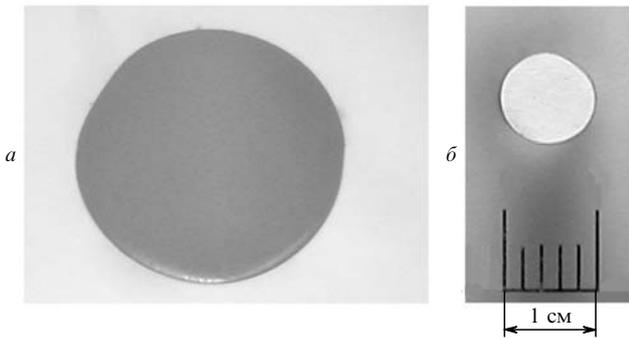


Рис.1. Фотография поперечного сечения оптоволоконного элемента, допированного Р11Б с концентрациями 0.2 ммоль/л (увеличение в 100 раз) (а) и 1 ммоль/л (увеличение в 10 раз) (б).

Для этого вырезался соответствующий участок оптоволоконного элемента. Торцы оптоволоконных лазерных элементов были отполированы вручную. На рис.1 представлена фотография торца типичного оптоволоконного элемента.

### 3. Результаты и их обсуждение

Нами были проведены следующие спектроскопические исследования оптоволоконных лазерных элементов.

1. Спектры флуоресценции образцов снимались на спектрофлуориметре СМ2203 при возбуждении в продольном и поперечном (на отражение) вариантах (рис.2). Результаты измерений представлены на рис.3 и в табл.1, в которой приведены длины волн, соответствующие максимумам полос флуоресценции при продольной ( $\lambda_{long}^{max}$ ) и поперечной ( $\lambda_{cross}^{max}$ ) накачке, и полуширины этих полос.

Видно, что спектры, снятые при продольном возбуждении, сдвинуты батохромно (в длинноволновую сторону) на 15–40 нм по сравнению со спектрами, снятыми

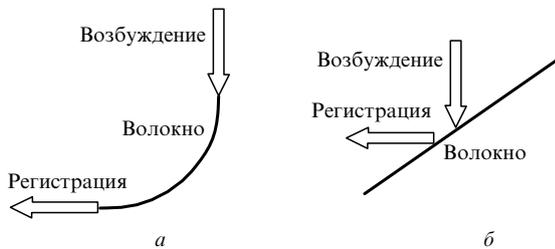


Рис.2. Схемы возбуждения флуоресценции активных полимерных волокон: продольная (а) и поперечная (б).

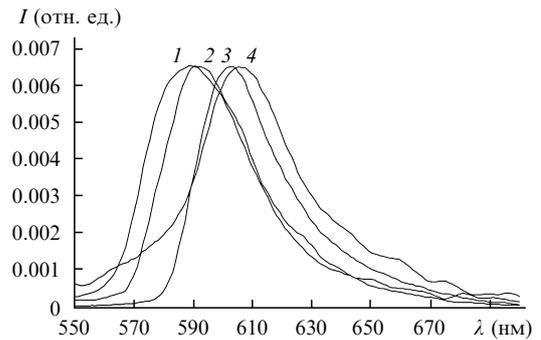


Рис.3. Спектры флуоресценции Р11Б при продольном возбуждении и концентрациях красителя 0.1 (1), 0.2 (2), 1 (3) и 2 ммоль/л (4).

при поперечном возбуждении, для одного и того же образца. Это наблюдается как для волокон с красителями Р11Б и Ф512, имеющими сильную реабсорбцию, так и для волокон с красителем DCM, спектры поглощения и флуоресценции которого практически не перекрываются. Спектры флуоресценции красителей представляют собой широкие полосы, которые смещаются батохромно с увеличением концентрации красителя  $C_d$  на 20–40 нм, что также иллюстрируется данными рис.3, где показаны спектры флуоресценции образцов с Р11Б при продольном возбуждении.

2. Исследование генерации ПАВК проводилось при возбуждении излучением второй гармоники Nd:ИАГ-лазера ( $\tau = 15$  нс, энергия моноимпульса генерации  $W = 1 - 100$  мДж). Использовались поперечная и продольная схемы накачки (рис.4). При продольном возбуждении плотность мощности излучения  $P$ , падающего на торцевую грань волокна, составляла 40 МВт/см<sup>2</sup>, причем однородно возбуждалась вся поверхность грани. При по-

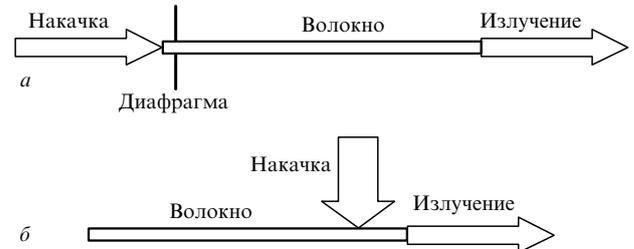


Рис.4. Схемы накачки активных полимерных волокон: продольная (а) и поперечная (б).

Табл.1. Спектральные характеристики образцов активных полимерных волокон при различных концентрациях исследованных красителей  $C_d$ .

Краситель	Диаметр волокна (мм)	$C_d$ (ммоль/л)	$\lambda_{long}^{max}$ (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	$\lambda_{cross}^{max}$ (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	$\lambda_{long}^{max} - \lambda_{cross}^{max}$ (нм)
Р11Б	0.85	0.05	585	42	561	55	24
	0.95	0.1	589	40	560	55	29
	0.87	0.2	591	39	566	55	27
	0.80	1.0	602	35	579	45	23
	1.00	1.0	602	35	579	45	23
	0.82	2.0	605	35	589	42	16
Ф512	0.80	0.1	599	55	581	65	18
	0.80	1.0	621	43	589	55	32
	1.05	3.6	641	38	601	55	40
DCM	0.85	0.1	585	56	565	84	20
	0.95	0.5	594	49	579	70	15
	0.85	1.0	597	43	581	63	16
	0.64	5.0	609	48	588	55	21

Табл.2. Генерационные характеристики образцов активных полимерных волокон при различных концентрациях красителей  $C_d$ .

Краситель	$C_d$ (ммоль/л)	$\lambda_{\text{long}}^{\text{max}}$ (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	$\xi$ (%)	$\lambda_{\text{cross}}^{\text{max}}$ (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	$\xi$ (%)
P11B	0.05	570	11	0.8	561	25	–
	0.1	568	11	0.4	562	17	0.4
	0.2	579	20	0.5	559	20	0.5
	1.0	581	2	–	566	3	12
		596	30	–	579	3	12
	1.0	590	21	–	571	3	18
		590	21	–	590	3	18
	2.0	593	2	–	576	42	14
		602	30	–	580	42	14
					594	42	14
Ф512	0.1	587	27	2.0	575	55	–
	1.0	612	27	0.2	598	5	1.5
		580	35	1.5			
	3.6	610	2	–	615	7	9
641		38	–	593	16	9	
DCM	0.1	590	60	0.6	570	85	–
	0.5	597	42	0.4	582	65	0.2
	1.0	600	32	0.4	592	65	0.2
	5.0	604	18	2.5	606	15	3.0

перечном возбуждении излучение накачки фокусировалось цилиндрической линзой в прямоугольник размером  $4 \times 0.4$  мм. Значение  $P$  для сфокусированного излучения составляло  $50 \text{ МВт/см}^2$ . Возбуждался участок волокна на расстоянии 3 мм от края, излучение регистрировалось с ближнего к области возбуждения торца волокна.

Результаты исследования генерационных характеристик представлены в табл.2, где приведены длины волн, соответствующие максимумам полос вынужденного излучения при продольном и поперечном возбуждении, полуширины полос  $\Delta\lambda$  и КПД генерации  $\xi$  для ПОВ. Из табл.2 видно, что при продольной схеме накачки волокна с красителем DCM увеличение  $C_d$  приводит к росту эффективности  $\xi$  до 2.5 % и сужению полосы излучения до 18 нм. Это вызвано двумя факторами: малой реабсорбцией и увеличением эффективности возбуждения волокна, т. к. спектр поглощения DCM в ПАВК на основе ПММА находится в области 460–470 нм и излучение второй гармоники Nd:ИАГ-лазера возбуждает краситель на длинноволновом крае полосы поглощения.

Для ПАВК с красителями P11B и Ф512 при увеличении  $C_d$  в продольной схеме накачки также наблюдается сужение полос вынужденного излучения, однако эффек-

тивность преобразования излучения накачки падает, что связано с потерями при прохождении излучения через невозбужденное волокно (за счет реабсорбции) и уменьшением глубины проникновения излучения накачки в волокно. Максимальные значения  $\xi$  для образцов с красителями Ф512 и P11B составляют 2 % и 0.8 % соответственно. При поперечной схеме накачки увеличение  $C_d$  сопровождается увеличением эффективности преобразования излучения и сужением полосы вынужденного излучения, что свидетельствует об эффективном возбуждении и значительном усилении в возбужденном волокне. Максимальные значения  $\xi$  гораздо выше, чем в случае менее эффективной продольной схемы накачки. Они составляют  $\sim 3$  % для DCM,  $\sim 9$  % для Ф512 и  $\sim 18$  % для P11B.

Необходимо учесть, что излучение регистрировалось только с одного торца волокна, в то время как при однопроходной генерации излучение распространяется по волокну симметрично в обе стороны. Ввиду этого суммарная величина  $\xi$  при поперечной схеме накачки может быть в два раза выше, чем указано в табл.2. Меньшие значения  $\xi$  для образцов с DCM объясняются, как говорилось выше, слабым поглощением излучения накачки. Для ПАВК с P11B при увеличении  $C_d$  наблюдаются несколько полос генерации, причем длинноволновая полоса связана с двухпроходным усилением при отражении от противоположного конца волокна. Спектры генерации исследованных полимерных оптоволоконных лазерных элементов приведены на рис.5 и 6.

Таким образом, эффективность преобразования излучения накачки созданными ПАВК для оптимального набора параметров оптоволоконного элемента (концентрации красителя, отсутствия дефектов, добротности резонатора) при поперечном возбуждении всей длины элемента может быть сравнима с эффективностью преобразования оптоволоконными лазерными элементами, созданными по более сложной технологии GIPOF (для P11B имеем  $\xi = 18$  %, при нанесении глухого зеркала на один из торцов элемента  $\xi$  должно увеличиться до 36 %).

Полученный результат указывает на то, что определяющими для получения высокой эффективности (КПД) преобразования излучения накачки является не конструкция волокна, а степень упорядоченности структуры полимерной матрицы. В противном случае КПД образцов самой простой конструкции, исследованных в настоящей работе, был бы значительно меньше полученного. Используемая в настоящей работе технология изготовления волокон методом вытягивания из преформы является однотипной с конечной операцией технологии получения GIPOF-волокон, а именно эта технологиче-

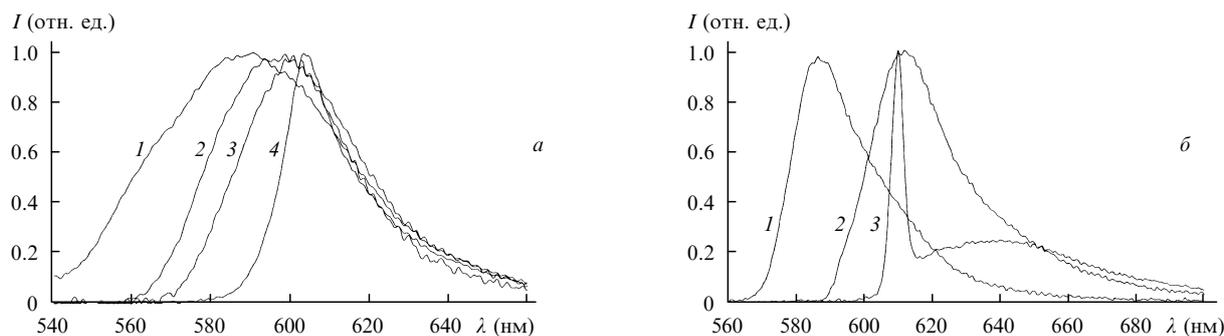


Рис.5. Спектры излучения при продольной накачке активных полимерных волокон с DCM при концентрациях 0.1 (1), 0.5 (2), 1 (3) и 5 ммоль/л (4) (а) и с Ф512 при концентрациях 0.1 (1), 1 (2) и 3.6 ммоль/л (3) (б).

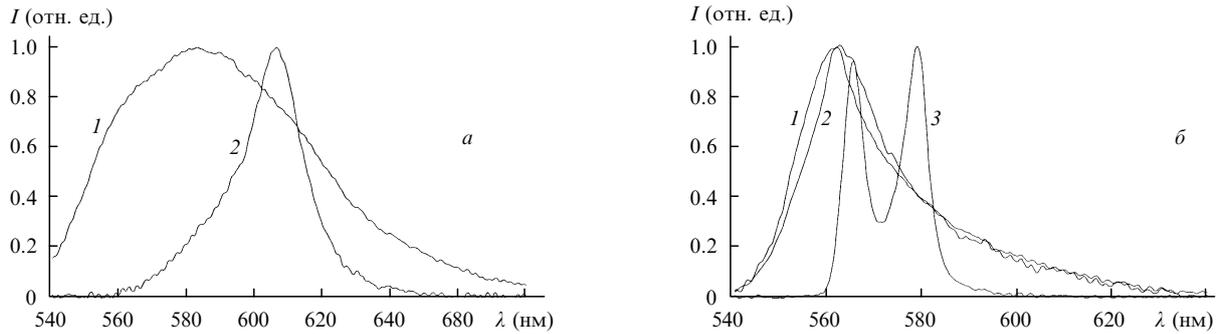


Рис.6. Спектры излучения при поперечной накачке активных полимерных волокон с DCM при концентрациях 0.1 (1) и 5 ммоль/л (2) (а) и с P11B при концентрациях 0.05 (1), 0.1 (2) и 1 ммоль/л (3) (б).

ская операция при определенных условиях обеспечивает высокую степень ориентированности получаемого полимера. Такое соответствие позволяет надеяться на то, что полученные нами ПАВК будут иметь значительный ресурс работы.

В отличие от механических свойств, влияющих на ресурс работы, высокая эффективность преобразования в ориентированных образцах полимеров определяется степенью ориентированности полимерной матрицы лишь косвенно. При вытягивании волокон в процессе ориентирования макромолекул полимерной матрицы вдоль оси волокна ориентируются и несимметричные вытянутые молекулы органических красителей, допированные в эту матрицу. По-видимому, ориентированные молекулы красителя в полимерной матрице и обеспечивают более высокий КПД преобразования по сравнению с неориентированными (или слабо ориентированными) образцами, полученными из блочных полимерных матриц. Возможно, по этой же причине поперечное возбуждение более эффективно по сравнению с продольным. Поглощение и эмиссия излучения органическими красителями, как правило, имеют дипольный характер, и наличие направлений, более эффективных для поглощения практически полностью поляризованного излучения возбуждающего лазера в ориентированных волокнах, вполне реально. Для решения этого вопроса требуются специальные исследования, которые будут выполнены в дальнейшем. Планируется также исследовать фотостабильность лазерных элементов на основе ПАВК.

3. Исследования волоконного усилителя на основе ПАВК проводились по схеме, представленной на рис.7. Излучение лазера на растворе красителя Ф512 в этаноле ( $\lambda = 617$  нм,  $\tau = 15$  нс,  $W = 70$  мкДж) фокусировалось на торцевую грань волокна. Возбуждение волокна осуществлялось по поперечной схеме второй гармоникой излучения Nd:ИАГ-лазера. Излучение фокусировалось ци-

линдрической линзой в прямоугольник размером  $5 \times 0.4$  мм на расстоянии 17 мм от торцевой грани волокна, через которую заводилось излучение задающего генератора (лазера на красителе).

Результаты исследований усиления излучения в образцах ПОВ представлены в табл.3. Коэффициент усиления  $\theta$  определялся как отношение интенсивностей излучения лазера на красителе, прошедшего через возбужденный (с накачкой) и невозбужденный (в отсутствие накачки) отрезки волокна.

Из табл.3 видно, что для ПАВК с P11B получено незначительное усиление ( $\theta = 5 - 6$  дБ/м), что вызвано слабым перекрытием спектра излучения задающего генератора с полосой излучения красителя. При увеличении концентрации P11B начинает эффективно генерироваться вынужденное излучение на  $\lambda \sim 570$  нм (рис.8,в), срывая инверсию в возбужденном объеме. Поэтому ПАВК с P11B целесообразно использовать для усиления более коротковолнового излучения ( $\lambda = 580 - 600$  нм).

Лучшие результаты были получены для ПАВК с Ф512. Максимальное значение  $\theta$  достигало  $\sim 25$  дБ/м. Для ПАВК с DCM оно было несколько ниже ( $\sim 20$  дБ/м), что связано, как указывалось выше, с недостаточным поглощением излучения накачки.

На рис.8 приведены типичные спектры излучения волоконного усилителя при наличии сигнала от задающего генератора и в его отсутствие. Из этих спектров видно, что все красители усиливают зондирующее излучение с  $\lambda = 617$  нм. При этом для красителей Ф512 и DCM наблюдается полная перекачка энергии излучения в область вблизи  $\lambda = 617$  нм (широкополосное излучение, наблюдаемое в волоконном усилителе, который возбуждается без задающего импульса, отсутствует). Для ПАВК с P11B, который имеет более коротковолновый, чем другие исследованные красители, спектр излучения, не происходит полной перекачки энергии в спектральную по-

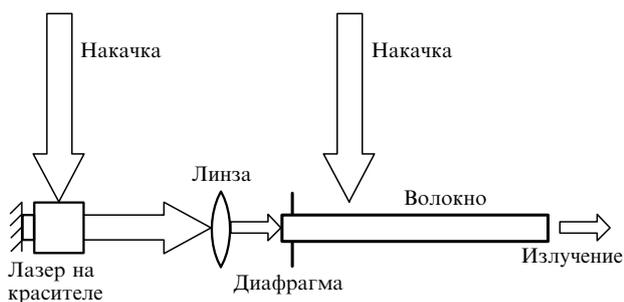


Рис.7. Схема возбуждения волоконного усилителя.

Табл.3. Характеристики волоконного усилителя.

Краситель	$C_d$ (ммоль/л)	Коэффициент усиления (дБ/м)
P11B	0.05	5
	0.1	6
Ф512	0.1	8
	1.0	21
DCM	3.6	25
	0.1	3
DCM	0.5	6
	1.0	12
	5.0	19

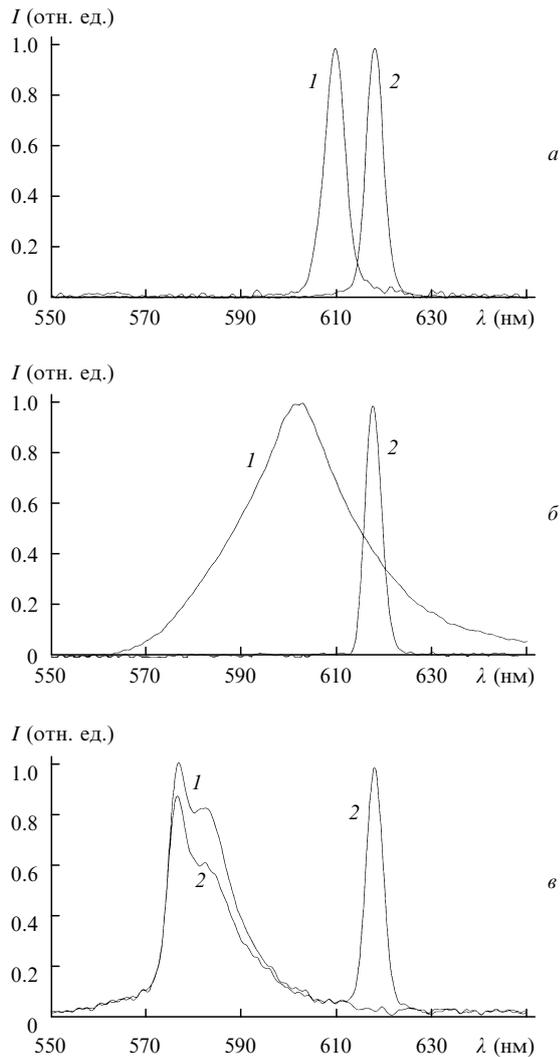


Рис.8. Спектры излучения усилителя в отсутствие сигнала от задающего генератора (1) и при его наличии (2) для Ф512 (3.6 ммоль/л) (а), DCM (1 ммоль/л) (б) и P11B (0.2 ммоль/л) (в).

лосу излучения задающего генератора. Поэтому одновременно наблюдается и усиленное излучение зондирующего сигнала на  $\lambda = 617$  нм, и собственное вынужденное излучение, развившееся в волоконном усилителе на  $\lambda = 580$  нм. Волокна с P11B более эффективно будут усиливать излучение в диапазоне  $\lambda = 580 - 600$  нм.

Таким образом, полученные параметры усиления в исследованных ПАВК показывают, что созданные материалы являются перспективными для их практического использования.

#### 4. Заключение

Сформулируем основные результаты работы.

1. Разработана технология получения активных полимерных оптических волокон, допированных органическими красителями.

2. Исследовано вынужденное излучение в длинноволновой части видимой области спектра органических красителей P11B, Ф512 и DCM в полимерных оптических

волокнах при накачке излучением второй гармоники Nd:ИАГ-лазера. Показано, что в поперечной схеме возбуждения для P11B, допированного в оптическое волокно, КПД преобразования может достичь 36 %.

3. Максимальное усиление (25 дБ/м) на длине волны 617 нм получено для красителя Ф512.

4. По результатам исследований генерационных характеристик образцов при поперечной накачке найдено оптимальное значение концентрации P11B, близкое к 1 ммоль/л; при использовании феналемина и DCM оптимальные концентрации, возможно, не были достигнуты. Поэтому необходимо изготовить и исследовать новые образцы с более высокими концентрациями красителей. Для диаметра волокна оптимальными являются значения 0.8–1.0 мм.

5. Полученные результаты показывают, что созданные активные полимерные оптические волокна перспективны для практического использования в перестраиваемых лазерах и волоконных усилителях света.

Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 05-02-98005-р-об, 06-02-96907-р-офи и 06-08-00624) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (госконтракт № 2900р/3642).

- McFarland B.B. *Appl. Phys. Lett.*, **10**, 208 (1967).
- Peterson O.G., Snaveley B.B. *Appl. Phys. Lett.*, **12**, 238 (1968).
- Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Garcia O., Sastre R. *Appl. Phys. B*, **75**, 827 (2002).
- Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Garcia O., Sastre R. *Appl. Phys. B*, **78**, 629 (2004).
- Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Garcia O., Sastre R., Roig A., Molins E. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4475 (2005).
- Garcia-Moreno I., Costela A., Cuesta A., Garcia O., Agua D., Sastre R. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21618 (2005).
- Duarte F.J., James R.O. *Opt. Lett.*, **28**, 2088 (2003).
- Duarte F.J., James R.O. United States Patent 6,888,862 (2005).
- Duarte F.J., James R.O. *Appl. Opt.*, **43**, 4088 (2004).
- Koike Y., Ishigure T., Nihei E. *J. Lightwave Technol.*, **13**, 1475 (1995).
- Van den Boom H.P.A., Li W., Van Bennekom P.K., Monroy I.T., Khoe G.-D. *IEEE J. Select. Top. Quantum Electron.*, **7**, 461 (2001).
- Stone J. *J. Quantum Electron.*, **8**, 386 (1972).
- Tagaya A., Teramoto S., Yamamoto T., Fujii K., Nihei E., Koike Y., Sasaki K. *J. Quantum Electron.*, **31**, 2215 (1995).
- Tagaya A., Koike Y., Nihei E., Teramoto S., Fujii K., Yamamoto T., Sasaki K. *Appl. Opt.*, **34**, 988 (1995).
- He G.S., Bhawalkar J.D., Zhao C.F., Park C.-K., Prasad P.N. *Opt. Lett.*, **20**, 2393 (1995).
- Peng G.D., Chu P.L., Xiong Z., Whitebread T.W., Chapin R.P. *J. Lightwave Technol.*, **14**, 2215 (1996).
- Tagaya A., Teramoto S., Nihei E., Sasaki K., Koike Y. *Appl. Opt.*, **36**, 572 (1997).
- Vigil S.R., Zhou Z., Canfield B.K., Tostenrude J., Kuzyk M.G. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 895 (1998).
- Kobayashi T., Blau W.J. *Electron. Lett.*, **38**, 67 (2002).
- Saito M., Honda A., Uchida K. *J. Lightwave Technol.*, **21**, 2255 (2003).
- Gvishi R., Ruland G., Prasad P.N. *Opt. Commun.*, **126**, 66 (1996).
- Ohtsuka Y., Nihei E., Koike Y. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 120 (1990).
- Koike Y., Nihei E., Tamio N., Ohtsuka Y. *Appl. Opt.*, **29**, 2686 (1990).
- Ishigure T., Nihei E., Koike Y. *Appl. Opt.*, **33**, 4261 (1994).
- Kuriki K., Kobayashi T., Imai N., Tamura T., Nishihara S., Nishisawa Y., Tagaya A., Koike Y. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 331 (2000).
- Jiang C., Kuzuk M.G., Ding J.-L., Johns W.E., Welker D.J. *J. Appl. Phys.*, **92**, 4 (2002).