

Активные среды на основе силикатных матриц для перестраиваемых твердотельных лазеров

Р.Т.Кузнецова, Г.В.Майер, Ю.А.Манекина, Е.Н.Тельминов, С.М.Арабей, Т.А.Павич, К.Н.Соловьёв

Исследованы генерационные характеристики твердотельных активных сред на основе излучающих в видимой и УФ областях лазерных красителей (родамины, кумарин 2, паратерфенил), внедренных в силикатные объемные матрицы и тонкие пленки разного состава, при их оптическом возбуждении. Определены эффективность генерации, фотостабильность и спектроскопические характеристики лазерных сред в зависимости от длины волны и интенсивности возбуждения. Обсуждается изменение этих характеристик в результате взаимодействия органических люминофоров с силикатной матрицей и оптическим излучением.

Ключевые слова: твердотельные лазерные среды, тонкие гель-пленки, органические люминофоры, силикатные матрицы, фотостабильность, спектры, генерация, излучение.

1. Введение

Исследования последних лет показали, что переход от растворов органических люминофоров к твердым элементам на основе излучающих полимерных матриц наиболее перспективен для совершенствования технологий создания перестраиваемых лазеров и излучающих в широкой спектральной области устройств. Установлено, что использование для этих целей неорганических полимеров, изготовленных золь-гель-методом на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), с внедренными в них люминофорами имеет преимущества перед органическими полимерами, например полиметилметакрилатом, из-за их высокой механической прочности и прозрачности в УФ области [1]. Перспективы использования тонкопленочных светоизлучающих устройств при создании светящихся экранов большой площади и перестраиваемых в широкой области спектра лазеров с непосредственным электрическим возбуждением требуют увеличения выхода электролюминесценции в тонких ($d < 1$ мкм) пленках [2, 3]. Это, в свою очередь, невозможно без фундаментального изучения процессов взаимодействия таких элементов с оптическим излучением различных длин волн и интенсивностей, а также процессов взаимодействия входящих в твердотельный элемент компонентов друг с другом. Кроме того, существуют некоторые особенности спектрально-люминесцентных характеристик органических люминофоров, помещенных в тонкие пленки, по сравнению с объемными матрицами [1, 4, 5], поэтому необходимо изучать взаимодействие органических люминофоров с неорганическими матрицами разного состава и геометрической формы. В связи с этим в данной работе сообщается о создании твердотельных лазерных

элементов с оптическим возбуждением для видимого и УФ диапазонов спектра и о влиянии на их характеристики процессов взаимодействия внедренных люминофоров в основном и возбужденных состояниях с твердотельными силикатными матрицами и тонкими пленками на их основе.

2. Объекты и методы исследования

Твердотельные полимерные элементы, объемные ($V = 0.5 \times 0.5 \times 1.5$ см) и тонкопленочные ($d = 0.4 - 1$ мкм), изготовлены методом золь-гель-синтеза из реакционных смесей, включающих в себя ТЭОС, винилтриэтоксисилан (ВТЭОС), этанол и воду с добавлением в качестве катализатора золь-гель-синтеза минеральной кислоты и формамида; последующая сушка полученных гелей осуществлялась по методикам, описанным в [1, 5].

Введение, кроме ТЭОС, некоторого количества ВТЭОС уменьшает долю ОН-групп на поверхности пор готовой гель-матрицы и должно изменить взаимодействие с ней внедренных органических молекул. Изготовленные элементы различаются составом исходных реакционных компонентов – соотношениями ТЭОС и ВТЭОС и концентрациями внедряемых красителей, а также геометрической формой образца. Пленки наносились на кварцевые подложки методом центрифугирования [1], объемные элементы использовались далее без дополнительной механической обработки граней.

Органические молекулы представлены п-терфенилом (ПТФ), кумарином 2 (К2) и рядом родаминовых красителей: родамином 19 (Р19), родамином С (РС), родамином 101Т (Р101Т). Все родамины имеют одинаковый неэтерифицированный карбоксифенильный заместитель, но различные заместители на симметричных аминогруппах: NHC_2H_5 – в Р19, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – в РС, закрепленная на ксантеновом ядре $\text{NCH}_3\text{C}_3\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -группа – в Р101Т. Такое замещение приводит к длинноволновому смещению спектров поглощения и флуоресценции и изменяет эффективность их взаимодействия с матрицей. Выбор этих соединений обусловлен тем, что их этанольные растворы являются лазерно-активными средами для УФ, синей и красной областей спектра, характеристики которых хо-

Р.Т.Кузнецова, Г.В.Майер, Ю.А.Манекина, Е.Н.Тельминов. Сибирский физико-технический институт при Томском государственном университете, Россия, 634050 Томск, пл. Новособорная, 1; e-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

С.М.Арабей, Т.А.Павич, К.Н.Соловьёв. Институт молекулярной и атомной физики НАНБ, Белоруссия, 220072 Минск, просп. Независимости, 70; e-mail: arabei@imaph.bas-net.by

рошо изучены [6]. Для изучения влияния ионов редкоземельных элементов на физико-химические характеристики родаминовых молекул были дополнительно приготовлены гель-плёнки, окрашенные РС с добавлением соли $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с весовым содержанием 2 %.

Возбуждение твердотельных элементов осуществлялось излучением эксиплексного XeCl-лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 308$ нм, $\tau_p = 10$ нс, $E_p \leq 20$ мДж) и излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм, $\tau_p = 15$ нс, $E_p \leq 70$ мДж) в поперечном варианте. Резонатор длиной 1–1.5 см был образован глухим зеркалом и выходной гранью объемного элемента. В случае тонких пленок внешние зеркала отсутствовали, генерация формировалась в резонаторе типа «зигзаг» за счет многократных отражений суперизлучения от слоев воздуха и кварцевых подложек с меньшим, чем у окрашенной пленки, показателем преломления [1]. Все образцы накачивались в одинаковой геометрии возбуждения, без оптимизации для каждого красителя и возбуждающего лазера, а также без дополнительной механической обработки граней и поверхности пленок. Подобный подход позволяет проследить влияние состава матрицы на характеристики излучения внедренных в нее различных красителей, а использование такой обработки в дальнейшем может существенно уменьшить потери и повысить выходную энергию генерации. Измерялись энергетические (ИМО-2Н, КТП2, Gentec-E) и спектральные (стационарные спектрофотометры и спектрофлуориметры Specord M40, Solar CM2203, лазерный спектрометр Angstrom с шириной аппаратной функции 6 нм) характеристики возбуждающего и генерируемого излучения, на основании которых с погрешностью 30 % определялись КПД генерации, ресурс работы и квантовый выход фотопревращений органических молекул в силикатных матрицах. При этом ресурс P (Дж/см³) определялся величинами поглощенной в генерирующем объеме удельной энергии, приводящей к уменьшению КПД генерации от первоначального значения на 20 % (P_{80}) и на 50 % (P_{50}). Метод оценки генерирующего объема в твердотельном элементе основан на насыщении оптической плотности при уменьшении энергии накачки E_{pump} до порогового значения в результате ее поглощения и подробно описан в [7]. Толщина пленок измерена с помощью интерференционного микроскопа МИИ4М с погрешностью 20 %.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1–4 и в табл. 1 и 2 приведены спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики изученных соединений в гибридных силикатных матрицах и тонких пленках, из которых следует, что даже без дополнительной обработки такие матрицы перспективны для создания перестраиваемых минилазеров.

Впервые получено усиление вынужденного излучения ПТФ и К2 в твердотельной силикатной матрице при накачке излучением эксиплексного XeCl-лазера. В первом случае генерация развивается на самом интенсивном электронно-колебательном переходе полосы флуоресценции (рис.1) и ее параметры соответствуют результатам, приведенным в [8] для генерации ПТФ в другой матрице и при другом возбуждении. Ресурсные характеристики ПТФ в данном случае оценивались качественно: после трех-пяти импульсов генерация исчезает, остается только широкополосная флуоресценция, после чего для

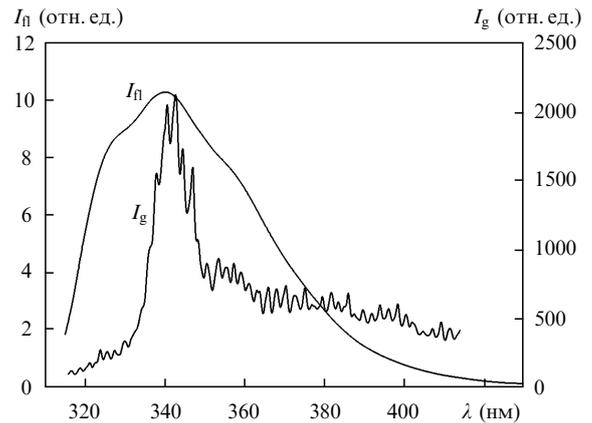


Рис.1. Спектры флуоресценции и генерации ПТФ в объемной матрице ТЭОС : ВТЭОС = 7 : 3 при $\lambda_{\text{ex}} = 308$ нм и плотности мощности возбуждающего излучения $W_{\text{ex}} = 40$ МВт/см².

получения узкополосной интенсивной генерации необходимо использовать новую область элемента. Это может быть обусловлено более низкой по сравнению с другими люминофорами концентрацией ПТФ в силикатной ТЭОС + ВТЭОС-матрице из-за плохой его растворимости в золь-растворе. Для увеличения ресурса лазера на ПТФ необходимы подбор и оптимизация структуры матрицы

В случае К2 генерация в тонкой пленке развивается на длинноволновом краю полосы флуоресценции (рис.2), что качественно соответствует генерационным характеристикам этих молекул в растворе [6]. Ресурс P_{50} для К2 в пленке ТЭОС : ВТЭОС = 7 : 3 составляет 1430 Дж/см³, что превышает ресурс кумаринов в этанольных и водно-этанольных растворах [6]. В результате фотопревращений энергия генерации в процессе работы лазера уменьшается, а ее спектр смещается в длинноволновую область (рис.2). Такой характер генерации также качественно согласуется с характеристиками генерации К2 в растворах [6]. С другой стороны, генерация К2 в пленках ТЭОС, где кумарин в результате взаимодействия с ОН-группами пор матрицы уменьшает эффективность излучения, не получена, как не получена и генерация К102 в силикатных матрицах разного состава [1]. Следует отметить, что в литературе также отмечаются трудности получения генерации кумариновых производных в полимерах, связанные с особенностями их излучательных свойств в твер-

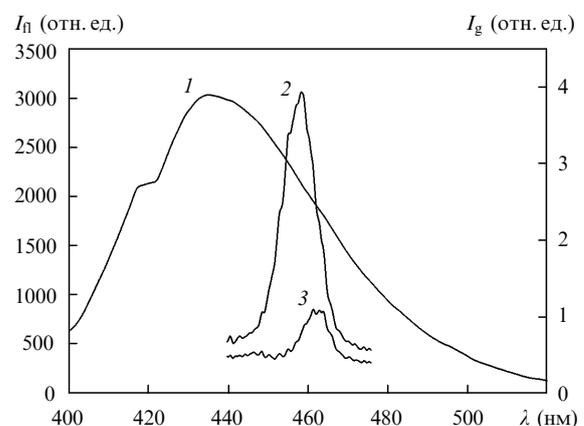


Рис.2. Спектры флуоресценции (1) и генерации (2, 3) К2 в гель-пленке ТЭОС : ВТЭОС = 7 : 3 ($d = 0.9$ мкм, $\lambda_{\text{ex}} = 308$ нм) до (2) и после облучения (поглощения активной средой энергии, соответствующей ресурсу P_{50}) (3); $W_{\text{ex}} = 40$ МВт/см².

Табл.1. Спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики твердотельных лазерных элементов на основе объемных силикатных матриц с родаминами при концентрациях красителя $C = 9 \times 10^{-3}$ моль/л.

Краситель	Матрица	λ_{ex} (нм)	λ_{fl}^{max} (нм)	W_{ex} (МВт/см ²)	λ_{las}^{max} (нм)	КПД (%)	W_{th} (МВт/см ²)	P_{50} (P_{80}) кДж/см ³
P19	ТЭОС: ВТЭОС = 7:3	532	553	10	589	7	0.8	1210
				40	593(592)	10-12		
P19	ТЭОС: ВТЭОС = 7:3	308	569	4	589	7.2	1	0.9
				30				
PC	ТЭОС: ВТЭОС = 7:3	532	587	15	620	8	0.8	480
				30	621	8.5		
PC	ТЭОС: ВТЭОС = 7:3	308	589	10	628	4.6	0.8	1.7
				100	625(619)			
PC	ТЭОС: ВТЭОС = 1:1	532	589	20	608+627	5.2	0.6	1025
				40	627(624)	6-8.5-3		
PC	ТЭОС: ВТЭОС = 1:1	308	593	40	627(619)	5	0.4	3
				80	628(625)	12		

Примечание. В скобках приведены значения λ_{las}^{max} после облучения (поглощения активной средой энергии, соответствующей ресурсу P_{50}); W_{ex} – плотность мощности возбуждающего излучения; W_{th} – пороговая плотность мощности.

дотельных матрицах [9–11]. Эти факты указывают на необходимость изучения влияния межмолекулярных взаимодействий люминофора с силикатной матрицей на излучательные характеристики.

Влияние таких взаимодействий на спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики на данном этапе исследований более подробно прослежено на примере родаминовых красителей (табл.1, 2), для которых хорошо изучены характеристики ионных форм молекул, образующихся при взаимодействии с донорами и акцепторами протонов [6]. Из таблиц следует, что КПД, ресурс и эффективность фотопревращений существенно уменьшаются при возбуждении в высокоэнергетичное S_3 -состояние по сравнению с возбуж-

дением в длинноволновую полосу поглощения, что характерно и для растворов родаминов [6]. Кроме того, спектр генерации и даже спектр флуоресценции смещаются в зависимости от длины волны, интенсивности возбуждающего излучения и геометрической формы образца (рис.3, табл.1, 2), что характерно для твердотельных элементов. Такая особенность объясняется возбуждением и излучением так называемых неоднородных сольватов, т.е. молекул люминофоров, находящихся в разном окружении и по-разному взаимодействующих с силикатной матрицей. В растворах неоднородные сольваты в результате столкновений тушатся, так что излучают, в основном, равновесные сольваты, поэтому зависимость параметров флуоресценции от параметров возбуждения

Табл.2. Спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики тонких пленок ТЭОС: ВТЭОС = 7:3 с родаминами.

Краситель	C (моль/л)	d (мкм)	λ_{ex} (нм)	λ_{abs}^{max} (нм)	λ_{fl}^{max} (нм)	W_{ex} (МВт/см ²)	λ_{las}^{max} (нм)	КПД (%)	W_{th} (МВт/см ²)	P_{50}, P_{80} (кДж/см ³)	$\varphi_{phot} \times 10^5$
P19	7×10^{-2}	1.05	532	532	558	10	587	2	0.5		23
						30	589(587)	2.5			
						75	590	6			
P19	7×10^{-2}	1.05	308	532	559	7	593	2.2	0.85	12.7	110
						30	595(597)				
PC	6×10^{-2}	0.56	532	549	586	8	615	3.3	0.4	(1620)	0.3
						20	616				
						30	617(607)	3			
PC	6×10^{-2}	0.56	308	549	586	7	616	0.5	0.7	13.1	50
						30	614				
PC+ Ce(NO ₃) ₃	1.4×10^{-1}	0.61	532	549	590	8	626+630	5	0.2	1543	7
						20	609+626				
						30	609+626 (600+619)				
PC+ Ce(NO ₃) ₃	1.4×10^{-1}	0.61	308	549	589	8	633	0.5	0.8	41.6	30
						15	632				
						30	632				
P101T	3×10^{-1}	0.44	532	583	604	30	634(617)	3	0.8	268	10
P101T	3×10^{-1}	0.44	308	583	614	30	632	3	0.8	5.1	62

Примечание. В скобках приведены значения λ_{las}^{max} после облучения (поглощения активной средой энергии, соответствующей ресурсу P_{50}).

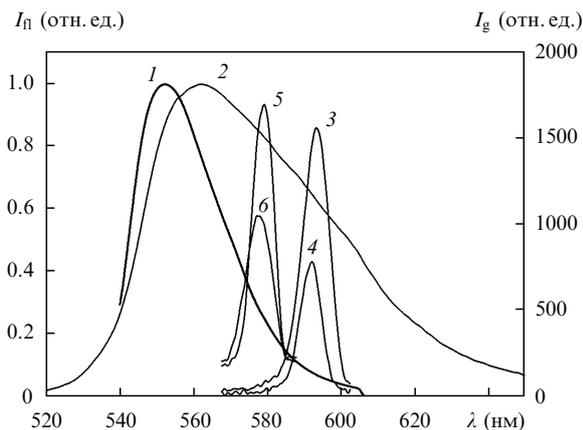


Рис.3. Спектры флуоресценции (1, 2) и генерации (3–6) P19 в объемной силикатной матрице ТЭОС:ВТЭОС = 7:3 (1, 3, 4) ($\lambda_{ex} = 532$ нм) и пленке ($d = 1.05$ мкм, $\lambda_{ex} = 308$ нм) (2, 5, 6); до облучения (1, 3, 5) и после облучения (поглощения активной средой энергии, соответствующей ресурсу P_{30}) (4, 6); $W_{ex} = 40$ МВт/см².

незначительна либо отсутствует совсем. Высокая эффективность флуоресценции и значения λ_{fl}^{max} совпадают с этими параметрами для разбавленных (10^{-6} моль/л) этанольных растворов: например, в этаноле для цвиттер-ионной и нейтральной форм P19 имеем $\lambda_{fl}^{max} = 555$ и 560 нм соответственно (ср. со значениями в табл.1, 2 и на рис.3: $\lambda_{fl}^{max} = 553 - 558$ нм при $\lambda_{ex} = 532$ нм).

Это свидетельствует о том, что в порах силикатных матриц даже родаминовые красители, способные к ассоциации при высоких концентрациях растворов, не образуют ассоциатов, что согласуется с результатами, приведенными в [4], и означает, что в порах органические молекулы более эффективно взаимодействуют с силикатной матрицей, чем друг с другом. В соответствии со спектроскопическими характеристиками красителей наблюдается специфическое взаимодействие карбокси-группы родаминов с протонноакцепторными силоксановыми ($\equiv Si-O-Si \equiv$) группами матрицы и замещенной аминогруппы с протоннодонорными силанольными ($\equiv Si-OH$) группами. В спектрах поглощения окрашенных родаминами пленок наряду с максимумами, соответствующими поглощению нейтральных и цвиттер-ионных форм мономерных молекул, заметно увеличение поглощения в коротковолновой области, характерного для взаимодействия родаминов с протоннодонорными центрами [6] (рис.4). Незначительное изменение спектральных характеристик флуоресценции и генерации при увеличении доли ВТЭОС в матрице (см. табл.1) возникает за счет относительного уменьшения доли силанольных групп, т. е. уменьшения взаимодействия по протонноакцепторным центрам родаминовых молекул.

Следует отметить общее смещение спектров генерации и спектров поглощения твердотельных образцов с родаминовыми красителями в коротковолновую сторону в результате фотопревращений в процессе генерации (рис.3, 4). Это связано с «выгоранием» низкопороговых сольватов в твердотельной матрице и с «включением» в вынужденное излучение высокопороговых, имеющих более коротковолновый спектр. Такими сольватами для изученных неэтерифицированных родаминов являются сольваты, образующиеся в результате специфических взаимодействий карбоксифенильных заместителей (низкопороговые) либо замещенных аминогрупп с ОН-

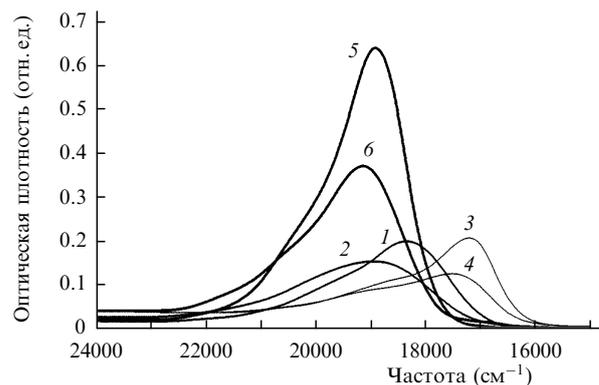


Рис.4. Спектры поглощения РС (1, 2), P101Т (3, 4) и P19 (5, 6) в пленке ТЭОС:ВТЭОС = 7:3 до (1, 3, 5) и после облучения (2, 4, 6) излучением ХеСл-лазера.

группами, «выстилающими» поры силикатных матриц (высокопороговые). В конечном итоге такое взаимодействие может приводить к образованию ионных форм молекул.

Эти выводы сделаны на основе изучения кислотно-основного взаимодействия родаминов в растворах [6], спектральных сдвигов и относительного увеличения поглощения на коротковолновом краю полосы поглощения облученных твердотельных образцов (см. рис.4). Поскольку доля высокопороговых сольватов РС в матрице ТЭОС:ВТЭОС = 1:1 уменьшается, ресурс таких элементов выше, чем в матрице ТЭОС:ВТЭОС = 7:3. Рост фотостабильности лазерных красителей в твердотельных элементах по сравнению с растворами объясняется рекомбинацией первичных фотопродуктов в неподвижных сольватах, которая в растворах пренебрежимо мала вследствие хаотичности движения.

Наряду с этим зависимость относительного изменения эффективности генерации от поглощенной в образце энергии, из которой определяется ресурс работы, при возбуждении в длинноволновую полосу обладает еще одной характерной особенностью, отсутствующей при УФ возбуждении твердотельных элементов, а также при любом возбуждении растворов изученных красителей. По мере увеличения поглощенной в генерирующем объеме энергии возбуждения КПД генерации вначале возрастает и только потом уменьшается, что приводит к росту ресурсных характеристик; аналогичные особенности отмечены для твердотельных элементов с красителями в [5, 7, 12]. При этом спектральные характеристики генерации также изменяются: например, КПД образца РС в матрице ТЭОС:ВТЭОС = 1:1 увеличивается от 6% до 8.5%, при этом максимум спектра смещается с 627 к 624 нм. После прохождения через максимум КПД максимум спектра возвращается к прежнему значению, и только после поглощения «ресурсной» энергии, когда КПД уменьшается до 3%, смещается до 621 нм. Это означает, что в процессе такого возбуждения вначале генерируют низкопороговые сольваты, состоящие из нейтральных и цвиттер-ионных форм молекул, после чего начинают преобладать высокопороговые, связанные со взаимодействием по аминогруппам. Существование двух- и даже трехполосной генерации родаминов в силикатных матрицах (табл.1, 2) объясняется возможностью одновременной генерации разных сольватов, что увеличивает ресурс работы лазеров и расширяет область их перестройки по

сравнению с лазерами на растворах органических люминофоров.

Добавки ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) в процессе золь-гель синтеза образцов с РС действуют неоднозначно. Фотостабильность при УФ возбуждении увеличивается (табл.2) за счет уменьшения доли сольватов, способствующих образованию необратимого фотопродукта через взаимодействие родаминов по аминогруппам в высоковозбужденном состоянии, из-за конкуренции введенных в матрицу положительно заряженных ионов РЗЭ. С другой стороны, эти добавки приводят к расширению области перестройки и к увеличению КПД при возбуждении в длинноволновую полосу родаминов вследствие большего выхода низкопороговых сольватов в виде нейтральных форм молекул, эффективность образования которых в S_1 -состоянии увеличивается по сравнению с основным и высоковозбужденным состояниями [6]. В данном случае РЗЭ не конкурируют с низкопороговыми сольватами, а напротив, способствуют их стабилизации. Фотостабильность при этом уменьшается, поскольку механизм фотопревращений родаминов при длинноволновом возбуждении связан, по-видимому, со взаимодействием по карбоксифенильному заместителю, т. е. отличается от такового при УФ возбуждении [6]. Эти эффекты требуют дальнейшего изучения.

Различие в генерационных фотостабильностях одного и того же красителя в объемных матрицах и тонких пленках может быть связано с неоднородностями объемных элементов, а также с разной концентрацией красителя: в пленках она выше – возможно, за счет большей их пористости по сравнению с объемными элементами [4].

Приведенные результаты показывают, что твердотельные элементы на основе силикатных матриц различного состава с внедренными в них молекулами органических люминофоров являются перспективными для создания миниатюрных активных сред перестраиваемых лазеров и светоизлучающих тонкопленочных устройств.

Наиболее фотостабильным при накачке второй гармоникой Nd : YAG-лазера является лазерный элемент с РС в матрице ТЭОС: ВТЭОС = 1 : 1. Этот же элемент более эффективно преобразует излучение ХеС1-лазера в красную область. Пленка с Р101Т генерирует лазерное излучение при УФ возбуждении менее эффективно, чем другие, возможно потому, что имеет самую малую толщину и высокое пропускание возбуждающего излучения, т. е. недостаточно поглощает излучение накачки. Кроме того, в дальнейшем необходимо оптимизировать силикатные матрицы с целью улучшения генерационных характеристик твердотельных сред для синей и УФ областей спектра с кумариновыми красителями и паратерфенилом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-81002) и ГКПНИ РБ «Электроника» (задание 1.34).

1. Шапошников А.А., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н., Майер Г.В., Арабей С.М., Павич Т.А. *Квантовая электроника*, **30**, 715 (2004).
2. Kalinowski J. *J. Phys D: Appl. Phys.*, **32**, R179 (1999).
3. Кухто А.В. *ЖПС*, **70**, 151 (2003).
4. Hungerfold G., Shulbing K., Ferreira J.A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **129**, 71 (1999).
5. Кузнецова Р.Т., Манекина Ю.А., Тельминов Е.Н., Майер Г.В., Арабей С.М., Павич Т.А., Соловьев К.Н. *Оптика атмосферы и океана*, **19**, 653 (2006).
6. Кузнецова Р.Т. Автореф. докт. дисс. (Томск, ТГУ, 2000).
7. Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Манекина Ю.А., Светличный В.А., Тельминов Е.Н., Арабей С.М., Павич Т.А., Соловьев К.Н. *Оптика и спектроскопия*, **102**, 234 (2007).
8. Lam K.S., Lo D. *Appl. Phys. B*, **66**, 427 (1998).
9. Кузнецова Р.Т., Павич Т.А. *Оптика атмосферы и океана*, **15**, 263 (2002).
10. Adzuma K., Suzuki S., Uchijima S., Khiro T., Santa T., Imai K. *Photochem. Photobiol. Science*, **2**, 443 (2003).
11. Gu G., Ong P.P., Li Qiu. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 2287 (1999).
12. Garcia-Moreno G., Costela A., Cuesta A., Garcia O., Auga D., Sastre R. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21618 (2005).