

# Твердотельный полиуретановый лазер на красителе, излучающий в дальней красной области спектра

С.В.Николаев, В.В.Пожар, М.И.Дзюбенко, А.О.Дорошенко

*Исследованы энергетические и спектральные характеристики излучения твердотельного лазера на красителе на основе полиуретановых матриц, активированных красителем оксазин 1. При микросекундной длительности возбуждения получена эффективная лазерная генерация в спектральном диапазоне 700–745 нм. Наибольшие значения коэффициента преобразования и энергии генерации, достигнутые при этом, составляли соответственно 23 % и 127 мДж.*

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

## 1. Введение

В последнее время значительно возрос интерес к исследованиям, направленным на создание эффективных твердотельных лазеров на красителях (ТЛК). Это обусловлено тем, что ТЛК рассматриваются как удачная альтернатива традиционным жидкостным лазерам на красителях (ЖЛК) с точки зрения компактности конструкций и, самое главное, экологической и пожарной безопасности [1, 2].

Чаще всего для создания твердых активных сред лазеров на красителях используются полимеры. При этом активные элементы ТЛК могут представлять собой как целиком полимерные матрицы, так и матрицы, изготовленные из нанопористых материалов с внедренным в них полимером [3–6]. К настоящему времени наиболее полно продемонстрированы возможности эффективной работы полимерных лазеров на красителях (ПЛК) с возбуждением лазерными импульсами наносекундной длительности [7–11]. Вместе с тем для многих практических целей, в которых могли бы применяться ТЛК, требуются импульсы излучения большей длительности, в частности микросекундные.

Для создания полимерных активных элементов, способных работать в условиях мощной микросекундной накачки, необходимы вещества, обладающие значительной эластичностью. Ранее было показано, что одними из перспективных полимеров, пригодных для использования в подобных условиях, могут служить полиуретан и его производные [12–14]. На основании подробного изучения химических, теплофизических и оптических свойств полиуретановых сред было установлено, что они обладают высокой лучевой стойкостью, в том числе и к

УФ излучению, допускают внедрение различных красителей и позволяют изготавливать на их основе как пассивные внутрирезонаторные затворы, так и активные элементы ПЛК. Главными недостатками полиуретана являются его невысокая формостойкость, довольно большая усадка в процессе полимеризации и значительный коэффициент температурного расширения. Кроме того, полиуретановые матрицы обладают более низкой оптической однородностью по сравнению с другими полимерами. Эти свойства затрудняют создание протяженных активных элементов. С целью преодоления данного недостатка нами была выполнена работа [15], в ходе которой удалось изготовить и испытать работоспособные полиуретановые матрицы цилиндрической формы длиной более 1 см, пригодные для поперечного способа возбуждения. При этом получена генерация на красителях родамин 6G и оксазин 17 при микросекундной накачке и осуществлено сужение и перестройка спектра генерации ПЛК. Результаты проделанной работы побудили нас продолжить исследования в этом направлении, уделив основное внимание повышению эффективности генерации лазера с цилиндрическим полиуретановым активным элементом. Решению этой задачи и посвящена данная статья.

Для достижения поставленной цели нужно было усовершенствовать технологию изготовления полиуретановых матриц и подобрать краситель, который будет иметь хорошие генерационные характеристики в данной среде. В этом плане наше внимание привлекли результаты работ [16, 17], в которых сообщалось об успешном использовании красителя оксазин 725 (оксазин 1) для активирования матриц из модифицированного полиметилметакрилата и о наблюдении низкого порога генерации при их возбуждении импульсами микросекундной длительности. Характерной особенностью оксазина 1 является возрастание квантового выхода флуоресценции при его внедрении в вязкие растворители, поэтому можно было ожидать, что и в полиуретановой матрице этот краситель окажется эффективным. Все вышесказанное послужило основанием для выбора оксазина 1 в качестве активатора полиуретановых матриц, генерационные характеристики которых изучались в данной работе.

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: svn@ire.kharkov.ua  
А.О.Дорошенко. НИИ химии Харьковского национального университета им. В.Н.Каразина, Украина, 61077 Харьков, пл. Свободы, 4; e-mail: andrey.o.doroshenko@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 10 февраля 2009 г., после доработки – 15 апреля 2009 г.

## 2. Характеристики полиуретановых матриц и методика эксперимента

Для исследований был изготовлен набор полиуретановых матриц с различным содержанием красителя оксазин 1: от  $10^{-3}$  до  $1.25 \times 10^{-4}$  моль/л. Матрицы представляли собой кварцевые цилиндры длиной 2 см с радиусом 1 см и плоскопараллельными торцами, заполненные активированным полиуретаном. Оксазин 1 хорошо внедрялся в полиуретан, не обесцвечиваясь в процессе полимеризации. Спектральные характеристики полученной активной среды показаны на рис.1, где приведены нормированные спектры поглощения  $D(\lambda)$  и флуоресценции  $F(\lambda)$ .

Отметим, что соотношение продольных и поперечных размеров кварцевой кюветы в значительной степени определяет оптическое качество получаемых полиуретановых матриц. Это связано со свойствами полиуретана, который при полимеризации в закрытом объеме не только дает усадку, но и проявляет тенденцию к возникновению внутренних напряжений. Опытным путем мы установили, что возникающие напряжения наименьшим образом сказываются на оптическом качестве активной среды, если матрицы имеют цилиндрическую форму и указанные выше размеры.

Исследование генерационных характеристик полиуретановых матриц проводилось на такой же установке, как и в работе [15]. Использовался поперечный вариант накачки цилиндрических полиуретановых матриц. В качестве источника возбуждения применялся ЖЛК на этанольном растворе красителя оксазин 17. Лазер накачки генерировал импульсы излучения с длительностью  $\sim 5$  мкс и энергией до 1.5 Дж в спектральном диапазоне 660–670 нм, близком к длине волны максимума полосы поглощения оксазина 1 (рис.1).

В ходе экспериментов измерялась энергия  $E_e$  и регистрировался спектр излучения полиуретановых матриц в резонаторе с различными коэффициентами отражения выходного зеркала  $R$  при варьировании энергии возбуждения  $E_p$ . Для сохранения неизменной формы импульса накачки возбуждающий ЖЛК работал при постоянном напряжении на емкостном накопителе, а энергия возбуждения регулировалась отражающей пластиной.

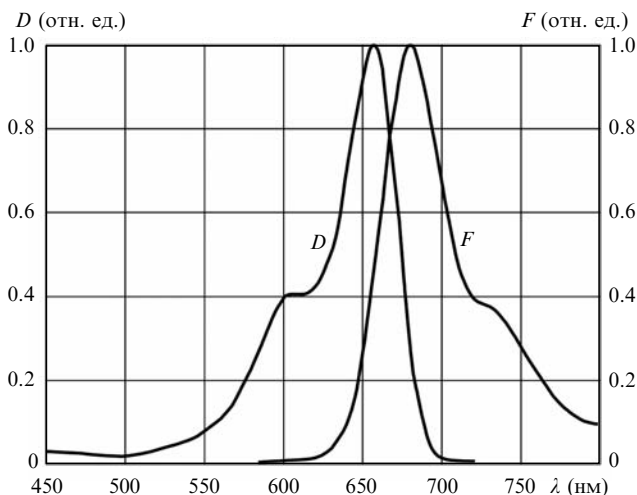


Рис.1. Нормированные спектры поглощения  $D(\lambda)$  и флуоресценции  $F(\lambda)$  оксазина 1 в полиуретане.

## 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Наиболее показательные данные, характеризующие энергетическую эффективность четырех матриц с различной концентрацией красителя  $C$ , представлены на рис.2 в виде зависимостей энергии генерации (кривые 1–4) и КПД (кривые 1'–4') от энергии накачки. При этом КПД оценивался как процентное отношение энергии генерации ПЛК к энергии возбуждающего излучения, прошедшего через фокусирующую линзу. Зависимости 1, 1' и 2, 2' получены в резонаторе с  $R = 0.04$  на матрицах с концентрациями  $C = 10^{-3}$  и  $5 \times 10^{-4}$  моль/л соответственно. Эти матрицы наиболее эффективно генерировали при использовании стеклянной подложки в качестве выходного зеркала резонатора практически во всем диапазоне изменения энергии накачки, кроме самых малых энергий. Кривые 3, 3' характеризуют матрицу с концентрацией  $C = 2.5 \times 10^{-4}$  моль/л при  $R = 0.22$ . В таком резонаторе на данной матрице при энергии накачки 560 мДж была получена наибольшая энергия генерации, равная 127 мДж. Кривые 4, 4' относятся к матрице с концентрацией  $C = 1.25 \times 10^{-4}$  моль/л при  $R = 0.3$ . При использовании этой матрицы была достигнута наивысшая эффективность преобразования, которая составила  $\sim 23\%$ . Следует отметить, что все исследованные полиуретановые матрицы выдерживали высокие плотности энергии возбуждения без видимых следов деструкции.

При регистрации спектров генерации обнаружено, что на одной и той же матрице, в зависимости от условий эксперимента, возникала генерация либо в одной, либо в двух спектральных полосах. Это демонстрирует рис.3, на котором представлены спектры генерации матрицы с концентрацией  $C = 1.25 \times 10^{-4}$  моль/л при разных энергиях накачки для двух значений  $R$ . Здесь же, в нижней части снимка, показаны реперные линии ртути (Hg). Двухполосная генерация (верхний спектр) наблюдалась при использовании выходного зеркала с коэффициентом отражения  $R = 0.22$  и при энергии накачки 230 мДж. Видно, что коротковолновая полоса возникла в

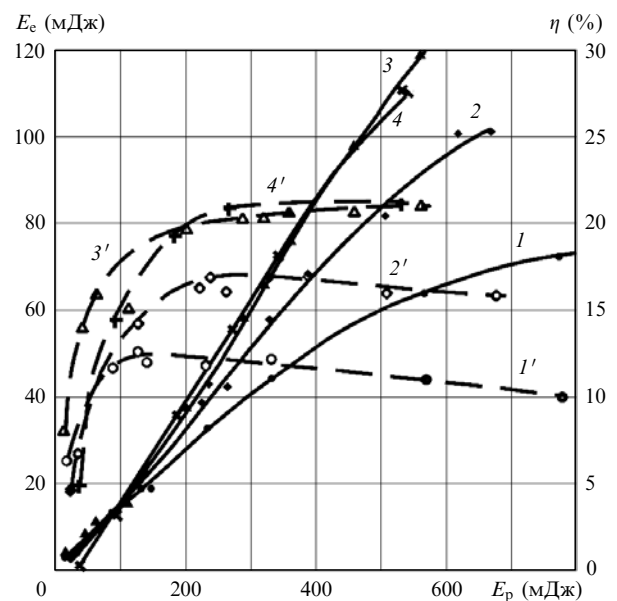


Рис.2. Зависимости энергии  $E_e$  (1–4) и КПД генерации  $\eta$  (1'–4') от энергии возбуждения  $E_p$  при концентрации оксазина 1, равной  $10^{-3}$  (1, 1'),  $5 \times 10^{-4}$  (2, 2'),  $2.5 \times 10^{-4}$  (3, 3') и  $1.25 \times 10^{-4}$  моль/л (4, 4').

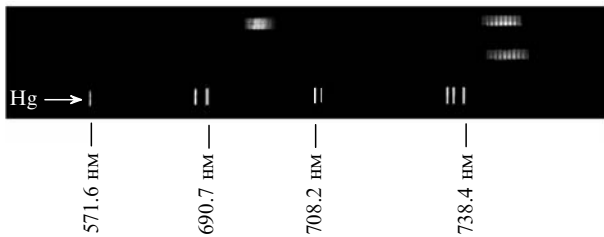


Рис.3. Интегральные спектры генерации оксазина 1.

области 700 нм, а длинноволновая – в районе 745 нм. Когда же добротность резонатора была увеличена ( $R = 0.65$ ), а энергия накачки уменьшена до 160 мДж, то возникла лишь однополосная длинноволновая генерация (нижний спектр). По нашему мнению, это можно объяснить влиянием на спектральный контур усиления активной среды наведенных термооптических потерь в активном элементе, характерных для несимметричной накачки микросекундной длительности. Оксазин 1 обладает выраженной колебательной структурой на длинноволновом крыле спектра флуоресценции и характеризуется значительным перекрытием полос поглощения и флуоресценции. Это должно приводить к появлению двух максимумов в спектральном контуре коэффициента усиления лазера, относительная величина которых будет изменяться при изменении общих потерь резонатора. Покажем это, рассчитав спектральное распределение относительного коэффициента усиления  $K(\nu)$  активной среды, реализующегося в режиме установившейся генерации, т. е. при выполнении условия  $K(\nu) = \rho$ , где  $\rho$  – коэффициент общих потерь резонатора, а  $\nu$  – частота излучения, связанная с длиной волны соотношением  $\nu = c/\lambda$ . Под общими потерями будем подразумевать сумму полезных потерь на выходном зеркале и вредных потерь, обусловленных термическими искажениями активного элемента. Термооптические потери имеют нестационарный характер и возрастают при увеличении интенсивности возбуждающего излучения.

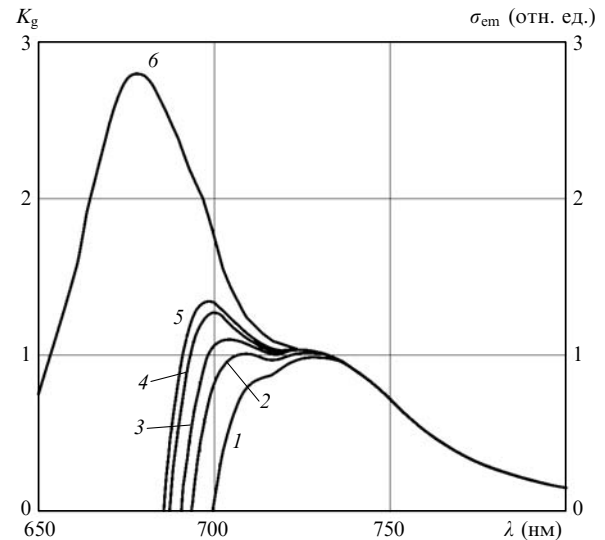
Для простоты будем полагать, что энергетический спектр молекулы красителя описывается системой двух уширенных синглетных электронных уровней: основного и первого возбужденного. Если населенности этих уровней обозначить  $N_0$  и  $N_1$  соответственно, а процессы поглощения и излучения в системе этих уровней характеризовать с помощью эффективных сечений поглощения  $\sigma_{ab}(\nu)$  и вынужденного излучения  $\sigma_{em}(\nu)$ , то выражение для  $K(\nu)$  можно представить в виде

$$K(\nu) = N_1 \sigma_{em}(\nu) - N_0 \sigma_{ab}(\nu). \quad (1)$$

Чтобы иметь представление о спектральном распределении коэффициента усиления, достаточно рассчитать относительную величину  $K(\nu)/K(\nu^*)$ , где  $\nu^*$  – какая-либо заданная частота. В нашем случае в качестве  $\nu^*$  удобно выбрать частоту, соответствующую длине волны  $\lambda^*$  второго (длинноволнового) максимума в спектре флуоресценции оксазина 1. Допустим также, что эффективные сечения поглощения и излучения связаны вытекающим из принципа детального равновесия соотношением [18]

$$\sigma_{ab}(\nu) = \sigma_{em}(\nu) \exp \left[ \frac{h}{kT} (\nu - \nu_{el}) \right],$$

где  $\nu_{el}$  – частота чисто электронного перехода. Обозначив  $f(\nu) \equiv \exp[h(\nu - \nu_{el})/(kT)]$  и введя в качестве параметра

Рис.4. Спектральные зависимости коэффициента усиления при степени инверсии  $\delta = 0.005$  (1), 0.009 (2), 0.012 (3), 0.017 (4) и 0.020 (5). Кривая 6 – спектр флуоресценции оксазина 1.

пороговую степень инверсии  $\delta = N_1/N_0$ , для  $K(\nu)/K(\nu^*)$  получим простое выражение:

$$\frac{K(\nu)}{K(\nu^*)} = \frac{\sigma_{em}(\nu)}{\sigma_{em}(\nu^*)} \left[ \frac{\delta - f(\nu)}{\delta - f(\nu^*)} \right]. \quad (2)$$

Входящее в формулу (2) отношение эффективных сечений излучения  $\sigma_{em}(\nu)/\sigma_{em}(\nu^*)$  можно определить из экспериментально полученной зависимости интенсивности флуоресценции  $F(\lambda)$ , поскольку сечение вынужденного излучения пропорционально интенсивности флуоресценции.

Результаты расчетов спектральных контуров коэффициента усиления  $K_g(\lambda) = K(\lambda)/K(\lambda^*)$  при различной пороговой степени инверсии  $\delta$ , выполненных с помощью формулы (2), представлены на рис.4. Частоты  $\nu^*$  и  $\nu_{el}$  задавались соответствующими длинами волн  $\lambda^* = 730$  нм и  $\lambda_{el} = 625$  нм. Здесь же для наглядности приведена экспериментальная зависимость от  $\lambda$  сечения вынужденного излучения оксазина 1, нормированного на сечение при  $\lambda^* = 730$  нм (кривая 6). Хорошо видно, что спектральные зависимости коэффициента усиления имеют два максимума различной величины. Если потери в резонаторе невелики, то генерация происходит при малой степени инверсии и максимум коэффициента усиления находится в длинноволновой полосе (кривая 1). Увеличение потерь, в том числе и термооптических, ведет к росту пороговой степени инверсии. В этом случае происходит возрастание амплитуды коротковолнового максимума и спад длинноволнового (кривые 2–5). Заметно, что при некоторых значениях  $\delta$  в спектре коэффициента усиления могут существовать два максимума с одинаковой амплитудой. При таких условиях, в зависимости от коэффициента отражения зеркал резонатора и интенсивности накачки, генерация может происходить либо на длине волны одного из максимумов коэффициента усиления, либо поочередно на каждой из них. Эффект поочередной генерации полус наблюдался, например, в работе [17].

#### 4. Выводы

В данной работе исследованы энергетические и спектральные характеристики излучения активированных кра-

сителем оксазин I полиуретановых матриц при возбуждении их лазерными импульсами микросекундной длительности. В случае поперечной схемы возбуждения получена эффективная генерация на полимерных матрицах с коэффициентом преобразования до 23 %. Продемонстрирована высокая лучевая стойкость полиуретановых матриц, позволившая использовать большие плотности возбуждающей энергии и получить при этом энергию генерации свыше 120 мДж. Обнаружено, что в зависимости от интенсивности накачки и коэффициента отражения зеркал резонатора в интегральном спектре генерации матрицы может наблюдаться как одна, так и две полосы. Результаты работы позволяют сделать вывод о том, что полиуретан является перспективным материалом для создания активных элементов ТЛК, работающих в условиях мощной микросекундной накачки.

1. Kranzeilbinder G., Leising G. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 729 (2000).
2. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. *Физика и техника импульсных лазеров на красителях* (СПб.: СПб ГУИТМО, 2005, с. 176).
3. Sunita Singh, Kanetkar V.R., Sridhara G., et al. *J. Luminesc.*, **101**, 285 (2003).
4. Громов Д.А., Дюмаев К.М., Маненков А.А. и др. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **48**, 1387 (1984).
5. Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5460**, 44 (2004).
6. Anufrikk S.S., Koldunov M.F., Kuznetsov Yu.M., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6054**, 60540V (2005).
7. Kopylova T.N., Mayer G.V., Reznichenko A.V., et al. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **73**, 25 (2001).
8. Kopylova T.N., Sukhanov V.B., Mayer G.V., et al. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **74**, 545 (2002).
9. Кравченко Я.В., Маненков А.А., Матюшин Г.А. *Квантовая электроника*, **23**, 1075 (1996).
10. Беличенко А.С., Матюшин Г.А., Матюшин Т.Г., Нечитайло В.С., Пикарелло С.К. *Лазерная медицина*, **4**, 25 (2000).
11. Costela A., Garcia-Moreno I., del Agua D., et al. *J. Appl. Phys.*, **101**, 731 (2007).
12. Безродный В.И., Ищенко А.А. *Квантовая электроника*, **30**, 1043 (2000).
13. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **73**, 283 (2001).
14. Безродный В.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Карабанова Л.В. *ЖТФ*, **71**, 72 (2001).
15. Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И. *Квантовая электроника*, **36**, 758 (2006).
16. Russell J.A., Pacheco D.P., Russell W.H., Aldag H.R., Manenkov A.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4630**, 24 (2002).
17. Russell J.A., Pacheco D.P., Aldag H.R. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5707**, 217 (2005).
18. Тихонов Е.А., Шпак М.Т. *Нелинейные оптические явления в органических соединениях* (Киев: Наукова думка, 1979, с. 138).