

Лазерные свойства активной среды на основе сульфородамина 101, внедренного в промышленный полиуретановый компаунд

С.В.Николаев, В.В.Пожар, М.И.Дзюбенко

Изучены лазерные свойства полимерных матриц на основе промышленного полиуретанового компаунда, активированного красителем сульфородамин 101. При использовании поперечной микросекундной накачки с длиной волны 587 нм получена лазерная генерация с эффективностью 26% и энергией в импульсе 76 мДж. Ресурс работы до снижения выходной энергии на 50% при плотности энергии возбуждающих импульсов 0.3 Дж/см² составил 2500 импульсов. Особое внимание уделено исследованиям бихроматических спектров генерации испытанных образцов. На основании экспериментальных данных предложена и обсуждена модель, объясняющая причины возникновения двухполосного спектра излучения.

Ключевые слова: краситель, лазер, твердотельный лазер на красителях, полимерная матрица.

1. Введение

Создание новых активных сред для твердотельных лазеров на красителях (ТЛК) – одно из актуальных направлений исследований в лазерной физике. Основными требованиями, которые предъявляются к таким средам, являются, прежде всего, высокий коэффициент преобразования излучения накачки в лазерное излучение и большой ресурс работы активного элемента. Значительное число работ в данной области посвящено синтезу и совершенствованию новых полимерных и гибридных материалов для твердой основы лазерных элементов, которые обладали бы необходимыми оптическими и теплофизическими свойствами, а также поиску наиболее эффективных и стойких красителей, пригодных для активации этих сред [1–8]. При этом большое внимание уделяется разработке методик изготовления лазерных активных элементов необходимой конфигурации, исследованию их оптических и спектрально-люминесцентных свойств, а также изучению энергетических, спектральных и ресурсных характеристик созданных активных элементов при различных условиях возбуждения. Следует подчеркнуть, что именно условия возбуждения, зависящие от таких параметров импульсов накачки, как длительность, энергия и спектральный состав излучения, в значительной мере определяют требования к теплофизическим и оптическим свойствам материалов твердых матриц. В частности, для создания активных элементов ТЛК, способных эффективно генерировать мощные импульсы излучения микросекундной длительности, необходимо использовать полимеры, обладающие значительной эластичностью и в то же время позволяющие изготовить матрицы достаточно хорошего оптического качества. Проведенные ранее исследо-

вания показали, что этим требованиям отвечают полиуретан и его производные, например полиуретанакрилаты [9].

Настоящая работа является продолжением наших предыдущих исследований, направленных на создание новых активных сред на основе полиуретана для мощных ТЛК с микросекундной длительностью импульсов генерации [10]. Главными задачами этих исследований являются поиск наиболее эффективных сочетаний красителя с полиуретаном, а также совершенствование методик изготовления работоспособных лазерных матриц и изучение их генерационных характеристик. Поскольку заранее трудно предсказать, как тот или иной краситель будет вести себя в полиуретановой матрице, то при выборе красителя приходится использовать чисто экспериментальный подход. Тем не менее круг поисков можно значительно сузить, испытывая красители, которые ранее уже успешно применялись для активации других полимеров. Одним из таких красителей является родамин 640. При внедрении этого красителя в удачно подобранные полимерные среды авторам работы [11] удалось создать высокоэффективные и фотостабильные лазерные матрицы. Это послужило основанием для выбора аналогичного красителя в качестве активатора полиуретановой среды, исследованиям лазерных свойств которой и посвящена настоящая работа.

2. Характеристики активной среды и методика эксперимента

Исследуемая активная среда была изготовлена на основе промышленно производимой прозрачной полиуретановой смолы Т-809 (Италия) с внедренным в нее красителем сульфородамин 101 (Sigma-Aldrich), сульфопроизводной родамина 640. В процессе изготовления матриц компоненты смолы подвергались тщательной фильтрации и дегазации, что предотвращало появление в активной среде микровключений и пузырьков. Подготовленная смесь заливалась в кварцевые цилиндрические кюветы с плоскопараллельными торцами, в которых и происходила полимери-

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

Поступила в редакцию 16 сентября 2010 г.

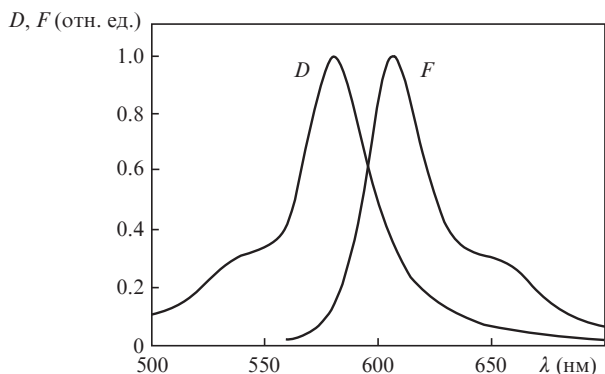


Рис.1. Нормированные спектры поглощения (D) и флуоресценции (F) сульфородамина 101 в полиуретане.

зация. Для достижения наилучшего оптического качества процесс проводился при постоянной температуре, оптимальное значение которой подбиралось опытным путем.

Нормированные спектры поглощения и флуоресценции сульфородамина 101 в полиуретановом компаунде приведены на рис.1. Можно отметить, что эти спектры подобны спектрам данного красителя в этаноле [12], отличаясь лишь некоторым сдвигом максимумов полос поглощения и флуоресценции. В обоих случаях спектральные контуры обладают выраженной колебательной структурой в коротковолновой части полосы поглощения и в длинноволновой части спектра флуоресценции. Максимальный коэффициент поглощения для сульфородамина 101 в полиуретане ϵ_{\max} составил 1.31×10^5 моль $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$, что лишь немного меньше, чем в этанольном растворе (по данным работы [12] для этанольного раствора $\epsilon_{\max} = 1.39 \times 10^5$ моль $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$).

Активные элементы имели радиус 10 мм, а их длины составляли 10 и 20 мм. При этом в матрицы длиной 10 мм вводилась активная среда с концентрацией красителя $C = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, а в матрицы длиной 20 мм – активная среда с $C = 2.5 \times 10^{-4}$ моль/л. Резонатор ТЛК был образован плоскими диэлектрическими широкополосными зеркалами. Полностью отражающее зеркало имело коэффициент отражения $R \sim 99\%$, а пропускание выходного зеркала варьировалось. Матрицы возбуждались поперечным способом. В качестве источников возбуждения использовались два импульсно-периодических жидкостных лазера на красителе (ЖЛК) с ламповой накачкой, различавшиеся диаметрами кювет. Матрицы длиной 10 мм возбуждались излучением ЖЛК с кюветой диаметром 7 мм, а для накачки 20-миллиметровых матриц применялся ЖЛК с диаметром кюветы 16 мм. Рабочим веществом лазеров накачки служил этанольный раствор красителя родамин 6G. Эти лазеры генерировали импульсы излучения длительностью ~ 4 мкс по основанию с длиной волны вблизи 587 нм и энергиями до 350 и 800 мДж в соответствии с диаметром кюветы. Пучок накачки фокусировался на исследуемую матрицу с помощью цилиндрической линзы с фокусным расстоянием 60 мм. Оптимальное положение линзы относительно матриц подбиралось по максимальной энергии генерации ТЛК.

В ходе эксперимента проводились измерения энергетических и спектральных характеристик излучения матриц, а также ресурса их работы при изменении плотности энергии накачки и варьировании параметров резонатора ТЛК. Энергии накачки и генерации ТЛК измерялись calorиметрическими измерителями энергии ИМО-2Н. Инте-

гральные спектры регистрировались спектрографом на базе камеры УФ-90 с дифракционной решеткой 1200 штр./мм, а для изучения эволюции спектров использовался скоростной фоторегистратор СФР в комбинации с дифракционной решеткой 300 штр./мм.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для оценки эффективности лазерной генерации исследуемой активной среды были проведены измерения энергии E_c и КПД η генерации для полиуретановых матриц при варьировании в широких пределах плотности энергии возбуждающего излучения и добротности резонатора ТЛК. Наилучшие результаты для матриц длиной $l = 10$ и 20 мм, полученные в режиме одиночных импульсов, приведены в табл.1. Там же указаны средние плотности энергии накачки E_p и коэффициенты отражения выходного зеркала R .

Следует отметить, что дальнейшее повышение плотности энергии излучения накачки приводило к появлению локальных точек термического разрушения матриц, возникающих в области максимальной концентрации энергии возбуждающего излучения. Измерения показали, что в зависимости от расходимости пучка накачки и степени его фокусировки максимальная плотность энергии накачки на поверхности матрицы может превышать среднее значение в 1.5–2.5 раза. Отсюда можно сделать вывод о том, что в режиме одиночных микросекундных импульсов данная среда способна выдерживать облучение с плотностью энергии, не превышающей 1 Дж/см 2 .

Практически важной характеристикой любой твердой матрицы является ресурс ее работы. Он определяется совокупным влиянием лучевой стойкости полимерной основы и скорости фотораспада красителя. Учитывая, что оба этих фактора зависят от плотности энергии накачки, мы измерили зависимости энергии генерации для матрицы с концентрацией красителя $C = 5 \times 10^{-4}$ моль/л от числа импульсов возбуждения n при разных плотностях энергии накачки. Чтобы уменьшить влияние объемного нагрева матрицы, частота следования импульсов была ограничена значением 0.2 Гц. На рис.2 показаны ресурсные зависимости для трех средних плотностей энергии накачки.

Эти данные показывают, что при плотности энергии накачки 0.3 Дж/см 2 , составляющей примерно половину предельной, снижение энергии генерации до 50% от первоначальной происходит после 2500 импульсов. Увеличение плотности энергии возбуждения приводит к значительному снижению ресурса генерации. При этом для плотностей энергии накачки до 0.5 Дж/см 2 единственной причиной снижения энергии генерации является фотообесцвечивание красителя, а при энергиях, превышающих это значение, в возбуждаемой области появляются признаки теплового разрушения матрицы.

Наряду с энергетическими и ресурсными характеристиками были исследованы и спектры генерации сульфородамина 101 в полиуретане. Главная особенность этих спектров заключалась в том, что они состояли из двух по-

Табл.1.

l (мм)	R (%)	E_p (Дж/см 2)	E_c (мДж)	η (%)
10	50	0.6	23.5	20
20	16	0.7	76	26

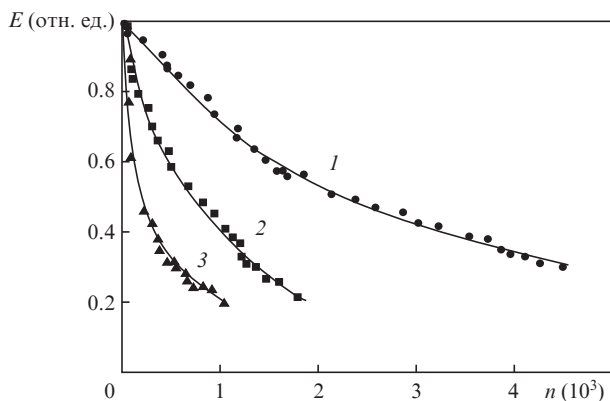


Рис.2. Нормированные зависимости энергии генерации E_e от числа импульсов n при плотностях энергии импульсов накачки $E_p = 0.3$ (1), 0.45 (2) и 0.55 Дж/см² (3).

лос. Необходимо отметить, что подобные бихроматические спектры генерации наблюдались ранее для целого ряда красителей, относящихся к разным классам, но обладающих структурными спектрами люминесценции [10, 13, 14]. В наших экспериментах длинноволновая полоса излучалась в области 645–657 нм, а коротковолновая – в диапазоне 612–627 нм. При изменении интенсивности накачки и добротности резонатора относительная интенсивность полос менялась, но двухполосный характер спектра сохранялся. Только при самых малых плотностях энергии возбуждения и самой низкой добротности резонатора в спектре присутствовало лишь коротковолновое излучение. Развернув с помощью камеры СФР спектры излучения во времени, мы обнаружили, что обе полосы генерируются практически одновременно, сосуществуя в течение всего импульса. Это демонстрирует типичная спектрохронограмма, приведенная на рис.3. Отметим, что аналогичная закономерность формирования спектров генерации наблюдалась в работе [13] для этанольных растворов бензопирановых красителей.

Одновременная генерация двух спектральных полос в одном и том же объеме активной среды может быть вызвана двумя причинами. Первая – это присутствие в активной среде двух видов излучающих центров с разными спектральными характеристиками. Такими центрами могут быть, например, различные ассоциированные формы красителей, взаимодействие между которыми и определяет спектральные характеристики излучения. В целом

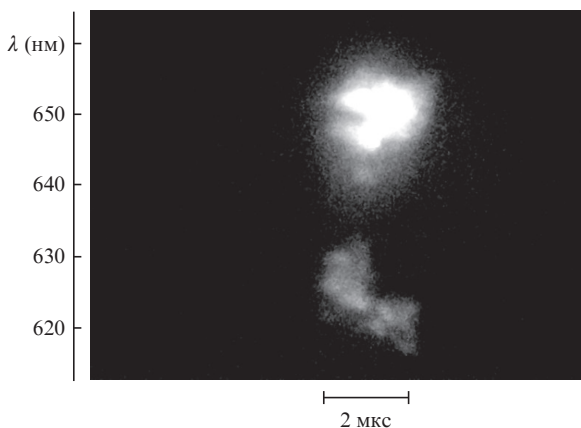


Рис.3. Временная развертка спектра генерации сульфородамина 101 в полиуретане.

ряде работ именно такой механизм рассматривается в качестве основного для объяснения эффекта бихроматической генерации [14]. Вторая причина – существование в неоднородно возбуждаемом объеме пространственно разнесенных зон генерации с различными потерями, а значит и с разными спектральными контурами усиления. Для активных сред на красителях с частично перекрывающимися структурными полосами поглощения и люминесценции эти контуры имеют специфический вид, характеризующийся наличием двух локальных максимумов, относительная интенсивность которых зависит от пороговой инверсии в данной зоне [10]. Не отрицая возможного влияния парных взаимодействий молекул на спектральные характеристики активной среды, мы, тем не менее, полагаем, что вторая причина является более вероятной.

При поперечной лазерной накачке возникновение пространственно разнесенных зон генерации с разной степенью пороговой инверсии обусловлено неравномерностью распределения интенсивности излучения как по сечению возбуждающего пучка, так и по глубине активной среды. Интенсивность на оси пучка, как правило, максимальна и уменьшается к периферии. Это приводит к такому же неравномерному распределению интенсивности накачки вдоль длинной оси фокального пятна цилиндрической линзы. В результате области вблизи торцов активного элемента накачиваются менее интенсивно, чем зона, расположенная на оси пучка. По мере прохождения внутрь активной среды излучение накачки ослабляется и возникает ситуация, когда на определенной глубине интенсивность накачки вблизи торцов становится меньше пороговой и длина активной зоны в данном слое уменьшается. Соответственно, коэффициент потерь в этой зоне возрастает и спектральный контур усиления смещается в коротковолновую сторону. Тенденция к уменьшению длины активной зоны по мере продвижения в глубь активной среды будет сохраняться вплоть до слоев, где интенсивность накачки уже не может компенсировать возросшие потери. Заметим, что для активных сред на красителях с «бесструктурными» спектрами это будет приводить к уширению спектров излучения, а в случае красителей с выраженной колебательной структурой спектра флуоресценции – к возникновению двухполосной генерации.

Из сказанного выше следует, что в неравномерно возбужденной активной среде длинноволновое излучение должно генерироваться преимущественно в наружных слоях, а коротковолновая часть спектра формируется в более глубоко расположенных слоях области генерации. С целью подтверждения этого был проведен соответствующий эксперимент, в котором регистрировались спектры излучения, формирующегося в различных зонах области возбуждения матрицы длиной 10 мм с концентрацией красителя $C = 5 \times 10^{-4}$ моль/л. Для выделения определенной области генерации в резонатор ТЛК помещалась подвижная щелевая диафрагма шириной 0.5 мм. Перемещение диафрагмы от наружной стенки матрицы к ее центру осуществлялось с помощью микрометрического винта. Нормированные интегральные спектры генерации, зафиксированные при последовательном перемещении диафрагмы на расстояние d в глубь зоны генерации с шагом 0.05 мм, показаны на рис.4. Там же для наглядности приведен спектр генерации, наблюдавшийся в отсутствие диафрагмы.

Полученные результаты показывают, что вблизи передней стенки матрицы имеет место только длинноволно-

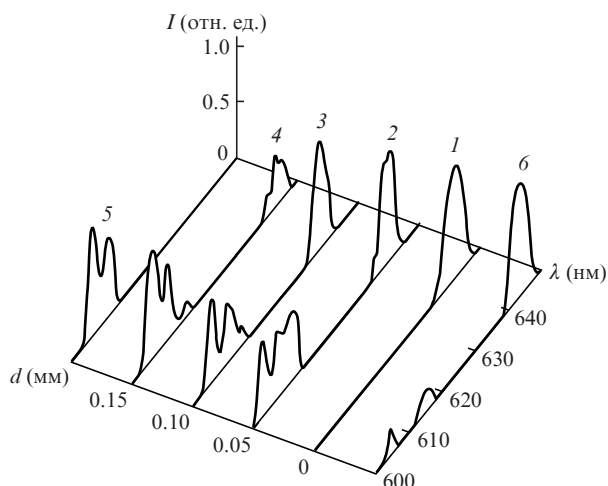


Рис.4. Интегральные спектры генерации для зон, выделенных щелью на расстоянии d от передней стенки матрицы (1–5), и спектр излучения в отсутствие диафрагмы (6).

вое излучение (спектр 1), а по мере продвижения в глубь возбуждаемого объема возрастает доля коротковолновой составляющей в спектре генерации (кривые 2–4). И наконец, в самой глубокой зоне наблюдается только коротковолновое излучение (спектр 5). Форма спектра излучения, генерируемого всем объемом, зависит от суммарного вклада всех зон. Чем глубже расположена излучающая зона, тем меньше ее энергетический вклад. В условиях данного эксперимента в результирующем спектре преобладает длинноволновая составляющая (кривая 6). Таким образом, можно полагать, что этот эксперимент подтверждает решающую роль неоднородности возбуждения в возникновении двухполосной генерации в активных средах на красителях со структурными спектрами флуоресценции.

4. Заключение

В результате проведенной работы создана и испытана твердая лазерно-активная полиуретановая среда с внедренным в нее красителем сульфородамин 101. Исследованы энергетические, ресурсные и спектральные характеристики излучения цилиндрических твердых матриц, изготовленных на основе этой среды.

При поперечной лазерной накачке импульсами длительностью ~ 4 мкс для матрицы длиной 20 мм достигну-

та энергия генерации 76 мДж с эффективностью преобразования 26%. Оценен ресурс работы матриц при различных плотностях энергии возбуждения. Установлено, что для плотности энергии накачки ~ 0.3 Дж/см² снижение энергии генерации до 50% от первоначальной происходит после 2500 импульсов.

Изучены особенности формирования двухполосных спектров генерации сульфородамина 101 в полиуретане. Показано, что обе спектральные полосы могут возникать практически одновременно и сосуществовать в течение всего импульса генерации. Высказано и экспериментально подтверждено предположение о том, что главной причиной формирования двухполосного спектра является наличие пространственно разнесенных зон генерации с различными спектральными контурами усиления, образующихся в результате неравномерности возбуждения активной среды. Это позволяет объяснить возникновение бихроматической генерации в любых активных средах на красителях различных классов, обладающих частично перекрывающимися структурными спектрами поглощения и флуоресценции.

Авторы благодарны В.В.Маслову за содействие в выполнении настоящей работы.

- Costela A., Garcia-Moreno I., del-Agua D., et al. *Opt. J.*, **1**, 1 (2007).
- Алимов О.К., Басиев Т.Т., Орловский Ю.В. и др. *Квантовая электроника*, **38**, 665 (2008).
- Копылова Т.Н., Майер Г.В., Солодова Т.А. и др. *Квантовая электроника*, **38**, 109 (2008).
- Garcia-Moreno I., Costela A., Martin V., et al. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2547 (2009).
- Fan Rong, Li Xiao, Xia Yuan, et al. *Chin. Phys. Lett.*, **25**, 1881 (2008).
- Chen D.Y., Jiang Y.G., Fan R.W., et al. *Laser Phys.*, **19**, 1877 (2009).
- Al-Shamiri Hamdan A.S., Kana Maram T.H., Abou Azzouz I.M. *Opt. Commun.*, **283**, 1438 (2010).
- Garcia-Moreno I., Zhang D., Costela A., et al. *J. Appl. Phys.*, **107**, 073105 (2010).
- Ishchenko A.A. *Pure Appl. Chem.*, **80**, 1525 (2008).
- Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И., Дорошенко А.О. *Квантовая электроника*, **39**, 789 (2009).
- Garcia-Moreno I., Costela A., Pintado-Sierra V., et al. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10611 (2009).
- Du H., Fuh R.A., Li J., et al. *Photochem. Photobiol.*, **68**, 141 (1998).
- Маслов В.В., Никитченко В.М. *ЖПС*, **73**, 401 (2006).
- Alvarez M., Costela A., Garcia-Moreno I., et al. *J. Appl. Phys.*, **101**, 113110 (2007).