

Полимерный лазер на красителях с накачкой зелеными полупроводниковыми лазерами

О.А.Бурдукова, С.М.Долотов, В.А.Петухов, М.А.Семенов

Представлены результаты экспериментов по импульсной квазипродольной накачке полимерного лазера на красителях излучением двух зеленых ($\lambda = 513$ нм) полупроводниковых лазеров. Определены пороги генерации, КПД, а также фотостойкость пиррометенов в различных полимерных матрицах. Для лазеров на красителях пиррометен 567 и пиррометен 580 с трехзеркальным резонатором с частичной компенсацией астигматизма достигнуты КПД, превышающие 20%.

Ключевые слова: полимерный лазер на красителе, диодная накачка, пиррометены, фотостойкость.

1. Введение

Мировым трендом последних лет стало использование полупроводниковых лазерных диодов для накачки лазеров разного типа. Эта тенденция коснулась и перестраиваемых по длинам волн лазеров. Осуществлены успешные эксперименты по накачке диодами лазеров на кольквиридах [1] и Ti:сапфире [2]. Этому способствовал прогресс в разработке мощных диодных лазеров видимого диапазона на нитриде галлия. Попытки применить лазерные диоды для накачки лазеров на красителях (ЛК) предпринимались в течение многих лет, однако эффективность таких лазеров была крайне низкой [3–9]. Появление голубых диодов с паспортной мощностью 1.7 Вт в непрерывном режиме позволило достичь КПД полимерного ЛК, равного 9% [10]. В работе [10] накачка ЛК осуществлялась импульсами излучения (длительностью 100 нс) двух таких диодов с превышением их допустимого тока на порядок.

В 2013 г. фирма Nichia выпустила мощные зеленые лазерные диоды ($\lambda = 520$ нм, $P = 1$ Вт), что дало возможность значительно продвинуться в исследованиях по диодной накачке лазеров на Ti:сапфире, т.к. излучение с длиной волны $\lambda = 520$ нм больше подходит для накачки этих кристаллов [2, 11]. С использованием нескольких таких диодов в работах [11, 12] был получен КПД более 15% как в непрерывном режиме, так и в режиме синхронизации мод. Во многих случаях зеленые диоды ($\lambda = 520$ нм) также больше подходят для накачки ЛК, чем голубые ($\lambda = 445$ нм). Это связано в первую очередь с тем, что наиболее эффективные лазерные красители, такие как родамины и пиррометены (ПМ), имеют максимумы

полос поглощения на длинах волн, близких к $\lambda = 520$ нм, но почти не поглощают излучение на $\lambda = 445$ нм. Использование двух многомодовых зеленых диодов позволило нам осуществить перестройку длины волны в диапазоне $\Delta\lambda = 145$ нм и достичь рекордных для диодно-накачиваемых лазеров на растворах красителей КПД, превышающих 25% [13]. Однако для практических применений гораздо более удобны твердотельные ЛК, не требующие систем прокачки жидкости.

К настоящему времени известно несколько твердотельных матриц для лазерных красителей: полимеры разных составов [14], золь-гельные стекла [15], композиты микропористое стекло–полимер [16]. При этом эффективность генерации и фотостойкость активного элемента (АЭ) сильно зависят от состава матрицы и красителя-активатора. Как правило, требуется оптимизация состава матрицы для конкретного красителя. Накачка лазерными диодами красителей требует достаточно острой фокусировки излучения диодов с большой угловой апертурой для превышения порога генерации, поэтому АЭ должен быть тонким. В работе [13] при квазипродольной накачке и фокусировке линзой с фокусным расстоянием $f = 18$ мм мы использовали жидкость с толщиной слоя 0.2 мм, при больших толщинах эффективность заметно снижалась. С этой точки зрения наиболее подходящими матрицами являются полимеры, поскольку они позволяют различными способами изготавливать АЭ с разными толщинами: от 150 нм [17, 18] до 25 см [19].

В настоящей работе изложены результаты экспериментов по накачке зелеными полупроводниковыми лазерами полимерных образцов разного состава, допированных различными лазерными красителями.

2. Эксперимент

Ранее в [13] нами был исследован ряд красителей в нескольких растворителях с низкими порогами генерации и высокой эффективностью при накачке зелеными диодами. В настоящей работе мы исследовали генерационные свойства этих красителей в различных полимерных матрицах.

Активные элементы для полимерного ЛК с диодной накачкой представляют собой триплексы стекло–поли-

О.А.Бурдукова. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Первый МГМУ им. И.М.Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет), Россия, 119991 Москва, ул. Большая Пироговская, 2, стр.4; e-mail: burdukova_olga@mail.ru

С.М.Долотов. Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9

В.А.Петухов, М.А.Семенов. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53 e-mail: petuhovva@lebedev.ru

Поступила в редакцию 26 февраля 2019 г.

мер–стекло толщиной 2,6, 0,07–0,11 и 2,6 мм соответственно. Процесс изготовления каждого образца состоял из следующих этапов. Приготавливались 5%-ные растворы поливинилбутирала (ПВБ), полибутилметакрилата (ПБМА) и сополимера бутилметакрилата (БМА) с метакриловой кислотой (МАК) (количественное соотношение БМА:МАК составляло 9:1) в смесях растворителей этанол:толуол (4:1) для ПВБ и этилацетат:толуол (4:1) для ПБМА и БМА:МАК. В растворы полимеров вносили пластификатор – дибутилсебацат (ДБС) с концентрацией 25 об.%–30 об.% в расчете на высушенную полимерную пленку. Количество красителя выбиралось таким, чтобы оптическая плотность АЭ на длине волны накачки 513 нм была равна 2.0 ± 0.2 . Растворы тщательно перемешивались до полного растворения красителей и фильтровались через стеклянный фильтр Шотта.

Отфильтрованный раствор с помощью дозатора наносился в центр горизонтально расположенного оптического стекла размером $20 \times 20 \times 2.6$ мм. Пленка высушивалась сначала при температуре $50^\circ\text{C}–60^\circ\text{C}$, а затем – при $105^\circ\text{C}–110^\circ\text{C}$. На высушенную пленку накладывалось второе оптическое стекло триплекса с предварительно закрепленными по его углам калибрующими прокладками толщиной 100 мкм. Заготовка помещалась в пресс-форму, потом устанавливалась в сушильный шкаф и формовалась при температуре $100^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. После окончания формования пресс-форма медленно охлаждалась до комнатной температуры, и затем извлекался триплексный элемент.

Преимущество триплексов состоит в том, что они просты в изготовлении (не требуют таких техник нанесения, как spin coating [20]), полимер защищен от воздействия окружающей среды, а оптическое качество поверхностей АЭ определяется используемыми стеклами.

Схема полимерного ЛК с импульсной накачкой двумя зелеными лазерными диодами представлена на рис.1. Накачка исследуемых полимерных образцов осуществлялась квазипродольно (мимо одного из сферических зеркал, угол падения на АЭ составлял $\sim 43^\circ$) излучением двух многомодовых полупроводниковых лазеров марки NDG7475 при длительности импульса 200 нс. Частота следования импульсов накачки была равна 2 Гц. При этих условиях средняя длина волны излучения полупроводниковых лазеров составляла 513 нм. Спектры их излучения приведены на рис.2.

Триплекс располагался в области перетяжки резонатора под углом Брюстера к оси резонатора, который состоял из двух глухих сферических зеркал с радиусами кривизны $R = 50$ и 100 мм и коэффициентами отражения

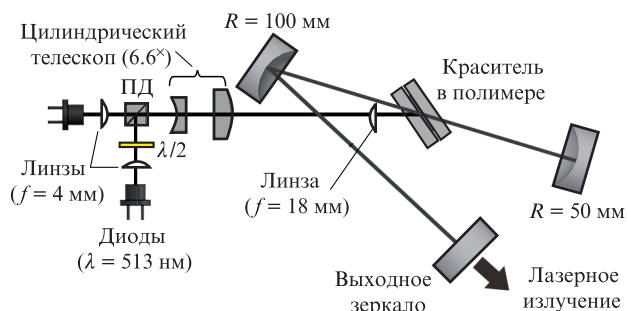


Рис.1. Схема полимерного ЛК с диодной накачкой; ПД – поляризаторный делитель.

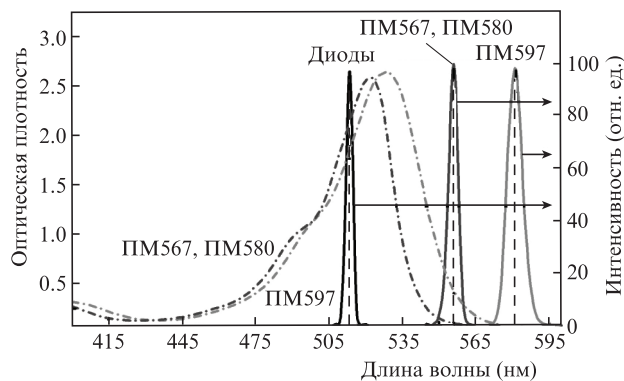


Рис.2. Спектры поглощения ПМ567, ПМ580 и ПМ597, а также спектры излучения лазеров накачки (диодов) и полимерного ЛК.

$r > 0.99$ в спектральном диапазоне $400–750$ нм, а также из плоского выходного зеркала с $r \approx 0.87$ на длине волны генерации. Такой резонатор имеет небольшие внутррезонаторные потери, малый размер моды в области перетяжки ($\sim 30 \times 30$ мкм) и позволяет использовать дисперсионные элементы в компенсирующем плече. Длина резонатора составляла ~ 30 см. Для коллимации излучения каждого диода применялись асферические линзы типа G2 ($f = 4$ мм). С помощью полуволновой пластины ($\lambda/2$) плоскость поляризации излучения одного из диодов поворачивалась на 90° , а затем пучки сводились вместе поляризационным делителем. Суммарный пучок расширялся вдоль «медленной» оси цилиндрическим телескопом, после чего излучение накачки фокусировалось асферической линзой с $f = 18$ мм в область размером $\sim 20 \times 40$ мкм. Максимальная энергия поглощенного излучения накачки равнялась 0.75 мкДж, плотность мощности на АЭ не превышала $\sim 6 \times 10^5$ Вт/см². Энергия генерации измерялась с помощью калиброванного фотодиода с интегрирующей цепочкой и цифрового осциллографа. Сравнение генерационных характеристик красителей в полимерах с соответствующими характеристиками в этанольных (метанольных) растворах тех же красителей проводилось при одинаковых параметрах резонатора и излучения накачки.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты исследований для лучших пар краситель–полимер представлены в табл.1. На рис.3,а, в и д показаны зависимости энергии генерации от энергии поглощенного в АЭ излучения диодной накачки для лазеров на красителях ПМ567, ПМ580 и ПМ597 в полимерных матрицах ПБМА, БМА:МАК, ПВБ и для жидкостных ЛК с использованием этанольных или метанольных растворов.

Такие известные красители, как ДСМ, родамин 6Ж и родамин 110, в исследованных нами полимерных матрицах продемонстрировали меньшую фотостойкость, более высокие пороги лазерной генерации или более низкую эффективность по сравнению с растворами этих красителей в этаноле, метаноле, ДМСО или бензиловом спирте (их характеристики в табл.1 не приведены). Однако лазерные красители ПМ567, ПМ580 и ПМ597 в полимерных матрицах продемонстрировали генерационные характеристики, практически не уступающие их характеристикам в растворах. Фотостойкость АЭ оценивалась как число импульсов накачки, поглощенных в одной точке полимера, приводящее к уменьшению энергии генерации

Табл.1. Результаты исследования полимерных образцов с диодной накачкой.

Краситель	Полимерная матрица		Толщина образца (мкм)	Пороговая энергия накачки (мкДж)	Дифференциальный КПД (%)	КПД (%)	Фотостойкость (10 ³ имп.)
	полимер	пластификатор ДБС (об.%)					
ПМ567	этанол (EtOH)		200	0.28	43.3	26.7	–
ПМ567	ПВБ	30	80	0.33	36.9	20.3	3.5
ПМ567	ПБМА	30	98	0.29	36.5	22.7	10
ПМ567	сополимер БМА:МАК	25	73	0.32	41.8	22.9	1.3
ПМ580	этанол (EtOH)		200	0.32	46.3	26.8	–
ПМ580	ПВБ	30	116	0.30	41.4	25.0	4.7
ПМ580	сополимер БМА:МАК	30	110	0.30	38.2	23.4	2
ПМ597	метанол (MeOH)		200	0.38	34.6	17.4	–
ПМ597	ПВБ	30	100	0.37	30.7	15.5	17
ПМ597	сополимер БМА:МАК	30	102	0.35	25.0	13.5	100

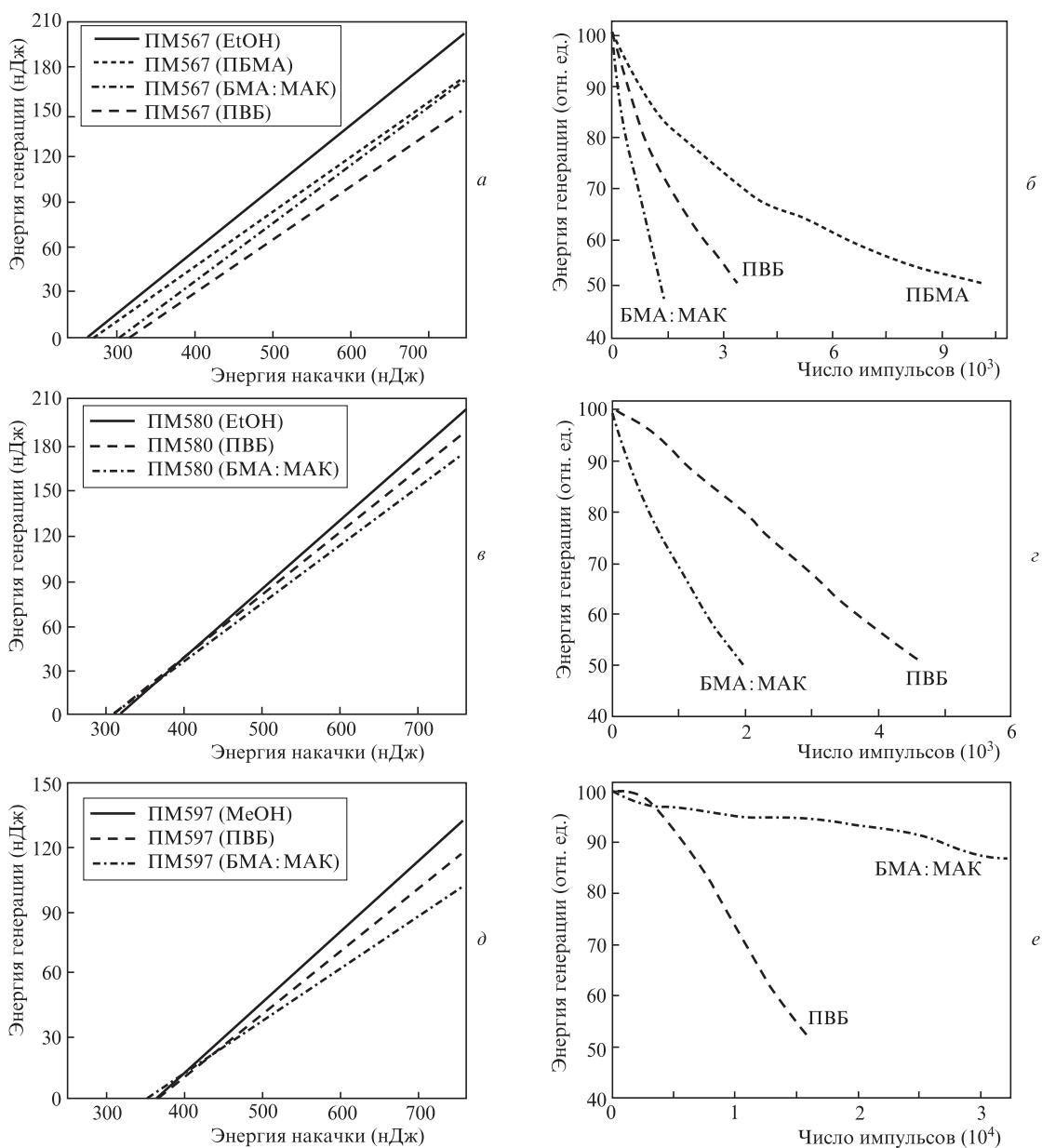


Рис.3. Зависимости от энергии накачки энергии генерации лазеров на красителях ПМ567 (а), ПМ580 (в) и ПМ597 (д) в растворах (EtOH, MeOH) и в полимерных матрицах (ПБМА, БМА:МАК, ПВБ), а также энергия генерации как функция числа импульсов генерации для различных полимерных матриц, активированных красителями ПМ567 (б), ПМ580 (з) и ПМ597 (е).

в два раза относительно начальной. Для полимерных образцов с ПМ фотостойкость достаточно высока: 10^3 – 10^5 имп. при максимальной энергии накачки 0.75 мкДж.

Результаты измерений фотостойкости исследуемых полимерных образцов представлены на рис.3,б, г и е. Во всех случаях фотостойкость измерялась в одинаковых условиях – при энергии поглощенного излучения накачки 0.75 мкДж и частоте следования импульсов 2 Гц. Важно отметить, что уменьшение энергии накачки, как и увеличение оптической плотности образцов, приводит к значительному увеличению фотостойкости, тогда как увеличение частоты следования импульсов ее снижает.

Для ПМ567 фотостойкость лежит в диапазоне 1.3×10^3 – 10^4 имп. и сильно зависит от выбора полимерной матрицы. Эффективности и пороги генерации для ПМ567 в полимерах и этанольном растворе различаются незначительно и слабо зависят от выбора полимерной матрицы. Исходя из полученных результатов, наиболее подходящей полимерной матрицей для диодной накачки красителя ПМ567 является ПБМА.

Краситель ПМ580 показал отличные результаты для исследуемых полимеров: генерационные характеристики для полимерных образцов и этанольного раствора почти совпадают. Лучший результат по КПД продемонстрировал образец ПМ580 в ПВБ: эффективность генерации составила 25%, а дифференциальный КПД был равен 41.4%. Фотостойкость этого красителя в ПВБ составила $\sim 5 \times 10^3$.

Наибольшую фотостойкость из исследованных нами образцов имеет образец ПМ597 в полимерной матрице БМА:МАК – около 10^5 имп., при этом более высокую эффективность удалось получить для триплекса с ПВБ.

4. Заключение

Исследованы генерационные характеристики полимерного ЛК с импульсной диодной накачкой. В качестве АЭ использовались триплексы стекло–полимер–стекло с внедренным в полимер лазерным красителем. Определены наиболее эффективные пары краситель–полимер для импульсной накачки зелеными ($\lambda \approx 513$ нм) диодами. Лучшие результаты были получены для лазерных красителей класса пиррометенов. Пороговые энергии генерации были равны 0.29–0.38 мкДж при пропускании выходного зеркала $T = 0.13$. Дифференциальный КПД для различных полимерных матриц составил 25%–42%, что в несколько раз превышает приведенные в литературе значения для полимерных лазеров с диодной накачкой. Максимальный КПД был получен при использовании полимерной матрицы ПВБ, пластифицированного ДБС с

концентрацией 25 об.%–30 об.%. В этой матрице красители ПМ567 и ПМ580 демонстрируют КПД более 20%, что довольно близко к значениям КПД для этанольного раствора. Лучшую фотостойкость показал ПМ597, для него энергия генерации снижается вдвое за $\sim 10^5$ импульсов накачки, поглощенных в одной точке полимера, при энергии накачки 0.75 мкДж (превышение порога генерации в два раза). Таким образом, результаты настоящей работы демонстрируют, что мощные зеленые диоды могут использоваться для эффективной накачки полимерных ЛК.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-02-00344).

1. Beyatli E., Sennaroglu A., Demirbas U. *J. Opt. Soc. Am. B*, **30**, 914 (2013).
2. Roth P.W., Burns D., Kemp A.J. *Opt. Express*, **20**, 20629 (2012).
3. Vasdekis A.E., Tsiminis G., Ribierre J.C., O'Faolain L., Krauss T.F., Turnbull G.A., Samuel I.D.W. *Opt. Express*, **14**, 9211 (2006).
4. Riedl T., Rabe T., Johannes H.H., Kowalsky W., Wang J., Weimann T., Hinze P., Nehls B., Farrell T., Scherf U. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 241116 (2006).
5. Sakata H., Yamashita K., Takeuchi H., Tomiki M. *Appl. Phys. B*, **92**, 243 (2008).
6. Sakata H., Takeuchi H. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 113310 (2008).
7. Matsuura H., Fukuda M., Sakata H. *Laser Phys. Lett.*, **6**, 194 (2009).
8. Fukuda M., Matsuura H., Yamazaki E., Sakata H. *Appl. Opt.*, **49**, 2552 (2010).
9. Klinkhammer S., Liu X., Huska K., Shen Y., Vanderheiden S., Valouch S., Vannahme C., Bräse S., Mappes T., Lemmer U. *Opt. Express*, **20**, 6357 (2012).
10. Zhao Z., Mhibik O., Nafa M., Chénais S., Forget S. *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 051112 (2015).
11. Gürel K., Wittwer V.J., Hoffmann M., Saraceno C.J., Hakobyan S., Resan B., Rohrbacher A., Weingarten K., Schilt S., Südmeyer T. *Opt. Express*, **23**, 30043 (2015).
12. Sawada R., Tanaka H., Sugiyama N., Kannari F. *Appl. Opt.*, **56**, 1654 (2017).
13. Burdukova O., Petukhov V., Semenov M. *Appl. Phys. B*, **124**, 188 (2018).
14. Costela A., Garcia-Moreno I., Sastre R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4745 (2003).
15. Yang Y., Wang M., Qian G., Wang Z., Fan X. *Opt. Mater.*, **24**, 621 (2004).
16. Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В., Луговой В.Б., Маненков А.А., Петухов В.А., Пономаренко Е.П., Роскова Г.П., Цехомская Т.С. *Квантовая электроника*, **32**, 669 (2002) [*Quantum Electron.*, **32**, 669 (2002)].
17. Deotare P.B., Mahony Th.S., Bulovic V. *ACS Nano*, **8**, 11080 (2014).
18. Yang Y., Turnbull G.A., Samuel D.W. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 163306 (2008).
19. Finlayson A.J., Peters N., Kolinsky P.V., Venner M.R.W. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2153 (1998).
20. Hall D.B., Underhill P., Torkelson J.M. *Polym. Eng. Sci.*, **38** (12), 2039 (1998).