

07;12

## **Высокоэффективная генерация полимерного лазера на красителях при накачке излучением $1.06 \mu\text{m}$**

© В.И. Безродный, А.А. Ищенко

Институт физики НАН Украины, Киев

E-mail: bezrod@iop.kiev.ua

Поступило в Редакцию 11 марта 2001 г.

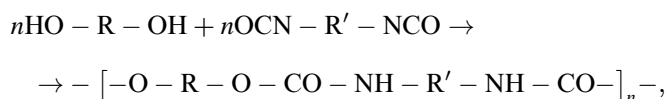
При накачке излучением  $1.06 \mu\text{m}$  впервые получена перестраиваемая генерация лазера на красителях с использованием полимерного активного элемента на основе полиуретана. С применением полиметинового красителя 2696, достигнут КПД преобразования 43% и диапазон перестройки  $\Delta\lambda = 63 \text{ nm}$ .

Лазеры на красителях имеют привлекательные свойства по причине широкого спектрального диапазона перестройки и высокой квантовой эффективности. По сравнению с другими лазерными источниками они значительно дешевле и проще в изготовлении. Активные среды лазеров на красителях используются преимущественно двух типов — жидкостные и твердотельные. Последние имеют ряд эксплуатационных преимуществ по сравнению с первыми, так как обладают лучшими термооптическими характеристиками. Они могут использоваться в более широком температурном интервале, в том числе и при низких температурах. В качестве лазерной накачки таких устройств часто применяют вторую гармонику неодимового лазера [1], значительно реже применяют для накачки третью гармонику неодимового лазера или излучение ХеСl [2] и N<sub>2</sub> [3] лазеров. Однако с помощью этих источников накачки удается получить эффективную генерацию только в видимом диапазоне. В случае полимерных активных сред на красителях имеются принципиальные трудности для смещения генерации в ближнюю ИК область при использовании лазерных источников накачки. Для их преодоления необходимо создать либо люминофоры с огромными стоксовыми сдвигами, либо красители, которые интенсивно поглощают свет в ближнем ИК диапазоне и могут быть накачаны во вторые или более высокие электронные переходы. Создание красителей, обладающих стоксовыми сдвигами порядка  $\geq 500 \text{ nm}$  и одновременно высокими квантовыми

выходами флуоресценции, весьма проблематично [4]. К тому же в полимерной матрице этот сдвиг уменьшается по сравнению с жидкими растворами красителя.

Накачка в более высокие электронные переходы мало перспективна, прежде всего, из-за существенного падения фотостойкости красителей. При этом также часто уменьшается генерационная эффективность в результате увеличения вероятности безызлучательных переходов, вследствие участия в них высших возбужденных состояний. Кроме того, излучение источников накачки ультрафиолетового (УФ) диапазона попадает в область поглощения многих полимеров, что приводит к их деструкции и снижению КПД преобразования. Для получения перестраиваемого излучения в ближнем ИК диапазоне (1.1–1.5  $\mu\text{m}$ ) существуют прекрасные источники накачки, такие как неодимовые лазеры ( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ). Однако в этом случае имеют место сложности при получении генерации даже с использованием жидких растворов активных сред [5]. На устойчивую и эффективную работу при продвижении в ИК область накладывают ограничения малое время жизни флуоресценции и низкая фотохимическая стабильность красителей [4].

В настоящей работе впервые сообщается о получении высокоэффективной генерации в ближнем ИК диапазоне в перестраиваемом лазере на красителе на основе новой окрашенной полимерной активной среды. В качестве полимерной матрицы использована полиуретановая композиция, которая была синтезирована реакцией поликонденсации диола с диизоцианатом по схеме:



где  $n$  — число молекул, R, R' — алифатические или ароматические углеводородные группы.

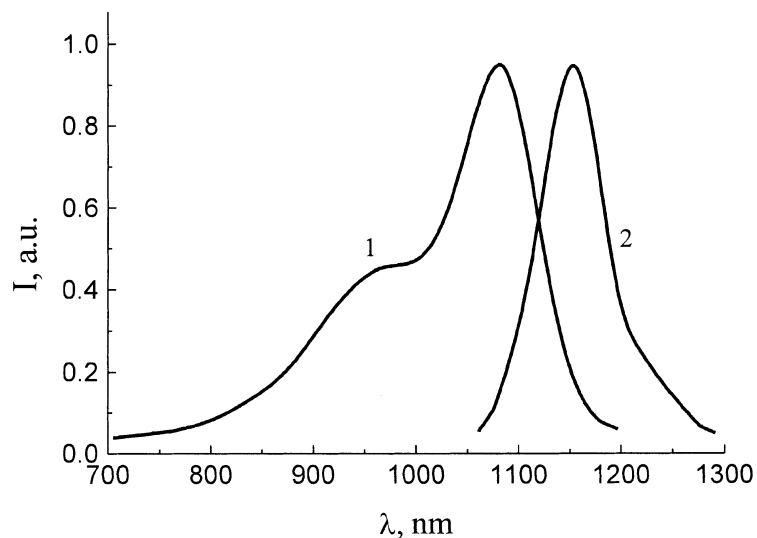
Отверждение этой полимерной композиции, так же как и эпоксидных полимеров, осуществляется по реакции поликонденсации. Однако в отличие от эпоксидных полимеров она протекает в мягких условиях при комнатной температуре в нейтральной среде. Поэтому в такую полимерную среду без разложения (полного и даже частичного) на стадии полимеризации можно вводить красители любых классов. Необходимо отметить, что применение нами указанной полимерной среды в качестве матрицы позволило создать лазеропрочные и стабильные пассивные лазерные затворы для модуляции добротности рубиновых [6] и неодимовых

лазеров с длиной волны генерации  $1.06 \mu\text{m}$  [7] и даже  $1.32\text{--}1.35 \mu\text{m}$  [8]. Мы также использовали эту композицию для получения активных сред на красителях видимого диапазона [9]. Для этих сред достигнуты превосходные результаты по фотостойкости и ресурсу. Выбранная полиуретановая матрица обладает высокоэластичными свойствами в широком температурном интервале, что позволяет работать с высокими импульсными нагрузками без применения пластифицирующих добавок к полимеру. По конструкции активный элемент имеет вид триплекса. Полимерная матрица размещена между оптическими подложками, на внешние поверхности которых можно наносить антиотражающие покрытия. Высокая адгезия ( $\approx 100 \text{ kg/cm}^2$ ) используемого полимера к стеклянным подложкам исключает необходимость применения дополнительного клея при изготовлении элементов.

Спектральный диапазон пропускания (с  $T \cong 100\%$ ) неокрашенной полимерной матрицы толщиной  $1 \text{ mm}$ , измеренной на спектрофотометре Shimadzu UV-3100, лежит в пределах  $0.32\text{--}2.2 \mu\text{m}$ . Область пропускания указывает на возможность использования этого полимера в создании лазеров на красителях при накачке первой гармоникой неодимовых лазеров. Была измерена лучевая прочность полимерной матрицы из полиуретана на длине волны  $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$  одномодового ИАГ лазера, работающего в моноимпульсном режиме. Порог одноимпульсного разрушения при длительности тестируемого импульса  $20 \text{ ns}$  и диаметре зоны облучения  $100 \mu\text{m}$  составил  $E_d \geq 16 \text{ J/cm}^2$ .

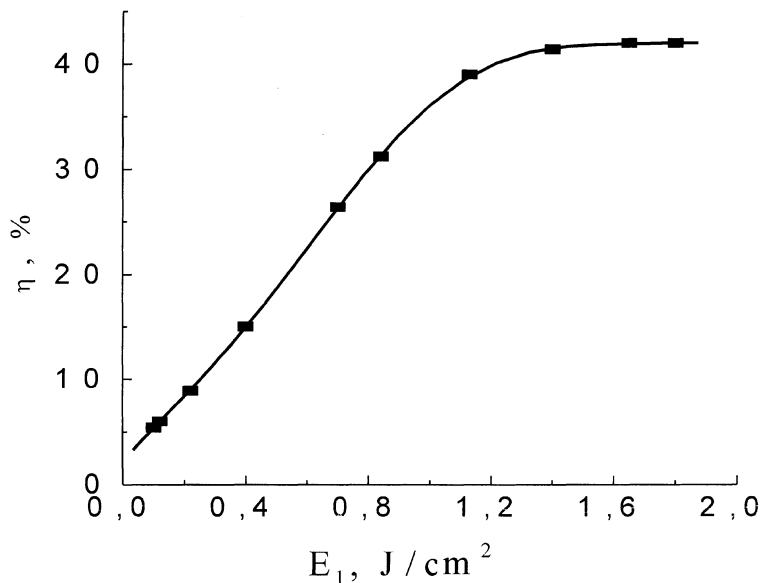
Активные элементы для генерации и образцы для спектральных исследований приготавливались по методике, описанной в наших работах [6–8]. Использовался полиметиновый краситель 2696<sub>y</sub>. Значение максимума основной его полосы поглощения в полиуретане равно  $1.079 \mu\text{m}$ . Он обладает высоким сечением поглощения в этом полимере на  $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$  —  $6.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Краситель 2696<sub>y</sub> имеет относительно большое время релаксации возбужденного состояния в жидких растворах, составляющее  $50 \text{ ps}$  [10]. Мы измерили время релаксации выбранного красителя в полиуретановой матрице по методике и на установке, которые описаны в работе [11]. Время релаксации составило  $100 \pm 10 \text{ ps}$ .

Были проведены спектральные исследования полиуретановой композиции, окрашенной красителем 2696<sub>y</sub>. Контур поглощения этого красителя в полимере не претерпевает искажения (рис. 1, кривая 1) и соответствует таковому в лучших жидких растворителях. Следовательно,



**Рис. 1.** Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) красителя 2696<sub>y</sub> в полиуретане.

агрегация красителя, ответственная за искажение контура поглощения, в используемом полимере в рабочем интервале концентраций от  $10^{-5}$  до  $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  отсутствует. Исследование спектра флуоресценции проводилось на специально собранной установке. Возбуждение молекул красителя в образце толщиной 1 mm и начальным пропусканием  $T_0 = 0.5$  на  $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$  осуществлялось в область  $S_0 \rightarrow S_1$  перехода излучением неодимового YAG лазера. Сигнал флуоресценции регистрировался германием фотоприемником с областью спектральной чувствительности  $0.6\text{--}1.8 \mu\text{m}$ . В качестве спектрального прибора использовался зеркальный монохроматор SPM-2. Истинный контур спектра флуоресценции, представленный на рис. 1 (кривая 2), вычислялся с учетом спектральной чувствительности фотоприемника. Из этой кривой видно, что полоса флуоресценции красителя 2696<sub>y</sub> в полиуретане, как и у других катионных трикарбоцианинов в полярных жидких растворителях, уже, чем полоса поглощения [12]. Это свидетельствует, согласно работе [12], об ослаблении электростатических взаимодействий между полярными группами полимера и распределенным зарядом в хромофоре красителя в возбужденном состоянии по сравнению с основным [12]. Из



**Рис. 2.** Зависимость эффективности преобразования от энергии накачки.

рис. 1 видно, что соотношение полос поглощения и флуоресценции в полиуретановой матрице позволяет осуществлять накачку неодимовыми лазерами ( $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ ) и получать генерацию за пределами  $1,1 \mu\text{m}$ .

Для исследования генерационных свойств были изготовлены активные элементы с толщиной полимерного слоя  $2 \text{mm}$  и оптической плотностью на длине волны накачки  $D = 5$ . Генерация исследовалась в двух вариантах резонаторов: недисперсионном (резонатор 1) и дисперсионном (резонатор 2). Резонатор 1 состоял из двух плоских зеркал с коэффициентами отражения 99,5 и 40% в спектральном диапазоне  $1,1\text{--}1,2 \mu\text{m}$ . Расстояние между зеркалами равнялось  $15 \text{cm}$ . Квазипродольный вариант накачки осуществлялся YAG лазером, работающим в моноимпульсном режиме ( $\tau_i = 15 \text{ns}$ ) с частотой повторения  $1 \text{Hz}$ . Активный элемент устанавливался под углом Брюстера к излучению генерации вблизи выходного зеркала. Излучение накачки фокусировалось в активный элемент длиннофокусной линзой с  $F = 1 \text{m}$ . Угол между лучом накачки и лучом генерации составлял  $12^\circ$ . Зависимость эффективности преобразования  $\eta = E_2/E_1$  от превышения энергии

накачки  $E_1$  на пороговой представлена на рис. 2. После начального роста с увеличением накачки эффективность преобразования перестает зависеть от  $E_1$  и достигает своего максимального значения  $\eta_{\max} = 43\%$  в условиях нашего эксперимента. При замене полимерного активного элемента кюветой с этанольным раствором красителя получено максимальное значение коэффициента преобразования, равное 44%, что примерно соответствует эффективности с полимерным образцом. В данной работе мы не исследовали оптимальных условий по эффективности преобразования, зависящей главным образом от оптической плотности на длине волны накачки.

Для определения диапазона перестройки с полимерным элементом использован резонатор 2, который состоял тоже из двух плоских зеркал с коэффициентом отражения 99.5 и 40% в спектральном диапазоне 1.1–1.2  $\mu\text{m}$ . В качестве дисперсионных элементов применялись две 60-градусные призмы из стекла К8. Общая длина резонатора в этом случае равнялась 16 см. Диапазон перестройки, определенный с помощью монохроматора SPM-2, находится в пределах 1125–1188 nm и соответственно составляет  $\Delta\lambda = 63$  nm при максимальной в наших условиях интенсивности накачки. Необходимо отметить, что эффективность преобразования и диапазон перестройки соответствуют лучшим образцам полимерных активных элементов видимого диапазона с накачкой 532 nm. Например, при исследовании лазеров на красителях с использованием полиуретановой полимерной матрицы на родамин 6Ж была получена эффективность преобразования 34% и  $\Delta\lambda = 42$  nm [9].

Таким образом, в настоящей работе впервые получена эффективная перестраиваемая генерация в лазере на красителях с излучением в области  $> 1100$  nm при накачке полимерных активных элементов излучением 1.06  $\mu\text{m}$ . Это указывает на перспективность таких элементов для перестройки частоты генерации не только в видимом, но и в важном для практического использования ближнем ИК диапазоне.

## Список литературы

- [1] Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J. et al. // Appl. Phys. B. 2000. V. 70. N 3. P. 367–373.
- [2] Wu S., Zhu C. // Optical Materials. 1999. V. 12. N 1. P. 99–103.
- [3] Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J. et al. // Appl. Phys. B. 1998. V. 67. N 2. P. 167–174.

- [4] *Ищенко А.А.* Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наук. думка, 1994. 232 с.
- [5] *Seilmeier A., Kaiser W., Sens B.* et al. // Opt. Lett. 1983. V. 8. N 4. P. 205–207.
- [6] *Безродный В.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А.* // Квантовая электроника. 1996. Т. 23. № 4. С. 353–355.
- [7] *Безродный В.И., Вовк Л.В., Деревянко Н.А.* и др. // Квантовая электроника. 1995. Т. 22. № 3. С. 245–248.
- [8] *Безродный В.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А.* и др. // Квантовая электроника. 1995. Т. 22. № 8. С. 853–855.
- [9] *Безродный В.И., Ищенко А.А.* // Квантовая электроника. 2000 (в печати).
- [10] *Ищенко А.А.* // Квантовая электроника. 1994. Т. 21. № 6. С. 513–534.
- [11] *Grigonis R., Eidenas M., Bezrodnyi V.* et al. // Ultrafast Processes in Spectroscopy / Ed. by Svelto. New York: Plenum Press, 1996. P. 101.
- [12] *Ishchenko A., Svidro V., Derevyanko N.* // Dyes and pigments. 1989. V. 10. N 2. P. 85–96.