

УДК 535.376

Т.Н. КОПЫЛОВА\*\*, С.С. АНУФРИК\*\*\*, Г.В. МАЙЕР\*, Т.А. СОЛОДОВА\*, Е.Н. ТЕЛЬМИНОВ\*,  
 К.М. ДЕГТЯРЕНКО\*, Л.Г. САМСОНОВА\*, Р.М. ГАДИРОВ\*\*, С.Ю. НИКОНОВ\*\*, Е.Н. ПОНЯВИНА\*\*,  
 В.В. ТАРКОВСКИЙ\*\*\*, Г.Г. САЗОНКО\*\*\*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ АКТИВНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ПИРРОМЕТЕНА 567<sup>1</sup>

Проведено исследование генерационных характеристик (спектральных, ресурсных, энергетических) твердотельных активных сред на основе пиррометена 567 (PM567) в полиметилметакрилате (ПММА) и гибридных полимерах (ПММА-POSS). Установлены закономерности изменения генерационных характеристик в зависимости от состава композитов и условий возбуждения. Показано, что на их основе могут быть созданы твердотельные активные среды с КПД и ресурсом работы, не уступающими растворам.

**Ключевые слова:** перестраиваемые лазеры, твердотельные активные среды, пиррометены, гибридные нанокompозиты.

### Введение

Перестраиваемые лазеры на основе твердотельных активных сред представляют интерес для исследования в областях, требующих селективного возбуждения различных объектов (лазерное зондирование атмосферы, молекулярная сенсорика, химия и фотохимия).

Приоритет в области создания твердотельных активных сред на основе органических соединений принадлежит группе ученых из Испании (А. Костела с сотр. [1–5]). Ими получены результаты, не имеющие аналогов в мире: твердотельные активные среды на основе пиррометеновых соединений генерируют в матрицах при накачке излучением YAG–Nd<sup>3+</sup>-лазером с эффективностью и ресурсом работ, сравнимыми с растворами.

Авторами настоящей работы продолжают исследования в области создания твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров [6–11]. Их целью является как исследования твердотельных активных сред, излучающих в широком спектральном диапазоне, так и создание лазеров на их основе.

В данной работе изложены результаты, полученные в области создания твердотельных активных сред на основе матриц из модифицированного метилметакрилата, активированных красителем PM567, эффективно излучающих в видимом диапазоне спектра. Выбор пиррометена в качестве объекта исследования обусловлен тем, что на его основе синтезированы твердотельные активные среды различного состава [1–5]. Вследствие этого представляет интерес исследование возможности улучшения их генерационных параметров.

### Объекты и методы исследования

Структурные формулы использованных материалов приведены на рис. 1.

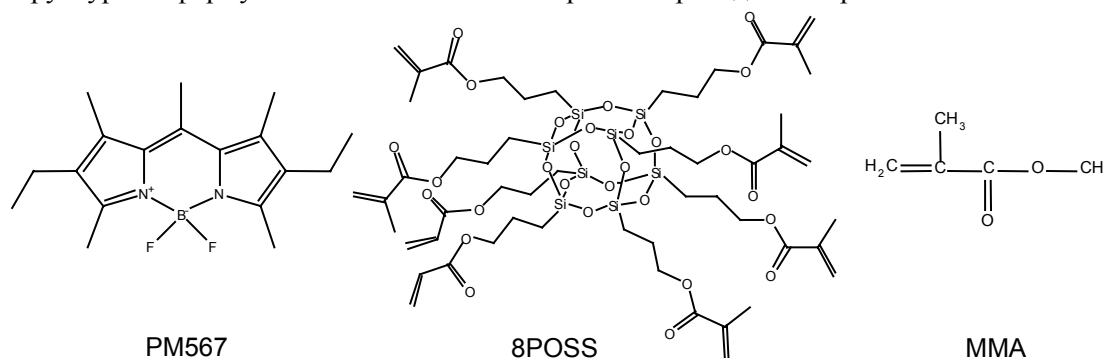


Рис. 1. Структурные формулы используемых материалов для создания твердотельных активных сред

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 10-02-90007-Бел-а, 12-02-00694-а и научной школы НШ № 512.2012.2.

В основу методики синтеза положены работы А. Костела [1–5]. Синтезировано восемь партий материалов на основе PM567 в гибридных полимерах с целью установления воспроизводимости характеристик полученных материалов и влияния состава композиций на их свойства.

На рис. 2 приведена схема установки для исследования генерационных характеристик твердотельных активных элементов (спектры генерации, эффективности генерации, ресурс работы активных сред, длительности импульса генерации). Образцы возбуждаются в поперечном варианте второй гармоникой YAG–Nd<sup>3+</sup>-лазера с энергией в импульсе до 30 мДж, длительностью импульса 10 нс, частотой повторения ( $f$ ) до 10 Гц. Спектр излучения регистрировался лазерным спектрометром 3 AvaSpec-2048ULS (Avantes), длительность импульса – осциллографом Tektronix 2022B, 200 МГц, энергия излучения – измерителями Gentec EO ED-100A-UV и Ophir NOVA II

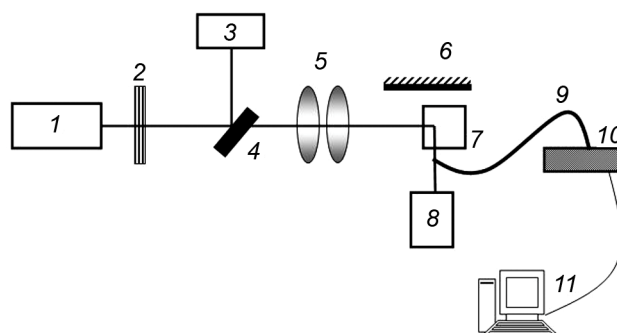


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – YAG–Nd<sup>3+</sup>-лазер; 2 – система неселективных светофильтров; 3 – Gentec EO ED-100A-UV; 4 – светоделительная пластина; 5 – система цилиндрических линз; 6 – зеркало; 7 – твердотельный образец; 8 – Ophir NOVA II; 9 – оптоволокно; 10 – спектрометр; 11 – персональный компьютер

Кроме того, регистрировался спектр излучения активных элементов, эффективность преобразования, ресурс работы (число импульсов до падения КПД на указанный процент от начального КПД).

Изготовлено 35 образцов лазерных элементов с разной концентрацией активного вещества, POSS и инициатора реакции полимеризации азоизобутиронитрила (АИБН). Элементы сделаны и обработаны по одинаковой методике, генерационная способность всех элементов исследовалась практически в одинаковых условиях (поперечная схема накачки, резонатор, возбуждающий лазер, измерительная система), поэтому представляется возможным проследить изменение их свойств, связанных в основном с изменением материала.

При измерении эффективности излучения образцов на первом этапе снималась зависимость КПД от плотности мощности возбуждающего излучения, спектральные характеристики, а затем ресурсные – количество импульсов возбуждения в одной и той же зоне активного элемента при плотности мощности несколько ниже, чем при максимальном КПД.

### Обсуждение результатов

Наиболее важные результаты исследований характеристик (диапазон излучения, эффективность, ресурс работы) материалов, созданных в течение 2 лет, приведены в таблице. Остановимся подробнее на полученных результатах.

Прежде всего, получены материалы с высоким КПД преобразования (до 68 %) и ресурсом работы до  $2 \cdot 10^5$  имп. в одну и ту же зону до падения КПД на 25–30 %. Ранее генерацию пиррометена 567 в матрицах различного состава исследовали довольно активно [2–11].

Максимальный КПД преобразования для близкого по строению пиррометена 570 получен в [12] в гидроксипропилакрилате с метилметакрилатом КПД 82 % при накачке излучением второй гармоники YAG–Nd<sup>3+</sup>-лазера в продольном варианте накачки. Дихроичное зеркало имело отражение в диапазоне 560–640 нм 66 %, выходное 50 % на длине волны 570 нм. Ресурс работы составил  $20 \cdot 10^3$  имп. в одну зону при плотности энергии 0,6 Дж/см<sup>2</sup>. При этом выходная энергия активного

элемента упала на 34 %. Для того времени это был неплохой результат, особенно по КПД преобразования, который определялся, прежде всего, самим красителем.

#### Генерационные характеристики твердотельных активных сред на основе пиррометена 567

№ образца (№ партии)	Концентрация			КПД, %	W, МВт/см <sup>2</sup>	N <sub>имп</sub> ·10 <sup>-3</sup> , КПД/КПД <sub>0</sub>
	C(РМ567), М	C(8POSS), %	C(АИБН), %			
2 (IV)*	10 <sup>-3</sup>	0	0,5	50	10	135 (0,67)
				58	8	63 (0,75)
4 (IV)*	10 <sup>-3</sup>	0	0,2	46	10	90 (0,62)
				58	8	47 (0,81)
5 (IV)*	10 <sup>-3</sup>	3,25	0,2	54	10	90 (0,56)
				59	8	65,6 (0,81)
2 (VII)*	1,5·10 <sup>-3</sup>	0	0,1	51	10	140 (0,78)
				43	8	128 (0,80)
4 (VII)*	1,5·10 <sup>-3</sup>	5	0,1	53	10	200 (0,50)
				39	8	66 (0,83)
4 (VIII)	1,5·10 <sup>-3</sup>	13	0,5	60	8	124 (0,60)
5 (VIII)	1,5·10 <sup>-3</sup>	5	0,1	58	8	83 (0,70)
6 (VIII)	4·10 <sup>-4</sup>	0	0,1	68	23	104 (0,80)
7 (VIII)	4·10 <sup>-4</sup>	0	0,2	39	23	-
8 (VIII)	10 <sup>-4</sup>	13	0,1	68	27	90 (0,54)
9 (VIII)	10 <sup>-4</sup>	13	0,2	49	27	-

Примечание. IV партия синтезирована в воздушном термостате, VII и VIII партии – в водяном.

Квантовый выход РМ567 в этаноле близок к 90 %. В других матрицах КПД преобразования РМ567 составлял 50–57 % при ресурсе работы ~ 10<sup>5</sup> до падения КПД на 30 % [1].

Анализ представленных в таблице данных показывает, что нами получены значительно лучшие результаты в модифицированном полиметилметакрилате, отличающемся степенью его очистки. Так, в образце 6 (VIII) при концентрации РМ567 4·10<sup>-4</sup> М КПД равнялся 68 %, при этом ресурс работы до падения КПД на 20 % составил 10<sup>5</sup> имп., в то время как Костела [4, 5] в чистом ПММА получил КПД для РМ567 (1,5·10<sup>-3</sup> М) 12 % при ресурсе работы 10<sup>4</sup> до падения КПД на 30 %. В модифицированном ПММА [12] при накачке лазером на красителе для пиррометенового красителя получен КПД 51 %. Таким образом, получены наиболее высокие из известных характеристики генерации РМ567 в чистом ПММА.

Что касается полученных характеристик генерации РМ567 в гибридных матрицах (ПММА+POSS), то они также достаточно высоки: при КПД преобразования до 68 % ресурс работы активной среды достигает 10<sup>5</sup> имп. в одну и ту же зону (образец 8 (VIII)). Однако следует заметить, что при повышении концентрации POSS в материале возникают неоднородности, которых можно избежать лишь при очень точном температурном режиме синтеза (лучше использовать водяной термостат).

Заметное влияние на эффективность преобразования твердотельных активных сред на основе РМ567 в ПММА с POSS или без него оказывает и концентрация инициатора полимеризации. Так, в композициях материала с POSS (рис. 3, кривые 1–4) КПД генерации выше при более высокой концентрации инициатора реакции полимеризации. В композициях без POSS зависимость обратная (рис. 3, кривые 5 и 6).

На рис. 4 приведены зависимости КПД генерации от числа импульсов, выполненные для IV и VII партий. Измерения ресурса и КПД генерации, выполненные через 2 года, полностью повторяются, что говорит о долговременной стабильности материала, хранящегося в комнатных условиях. Таким образом, представляет интерес подробно и всесторонне исследовать высокостабильные твердотельные активные среды на основе РМ567 в ПММА с целью понимания причины полученных нами высоких результатов.

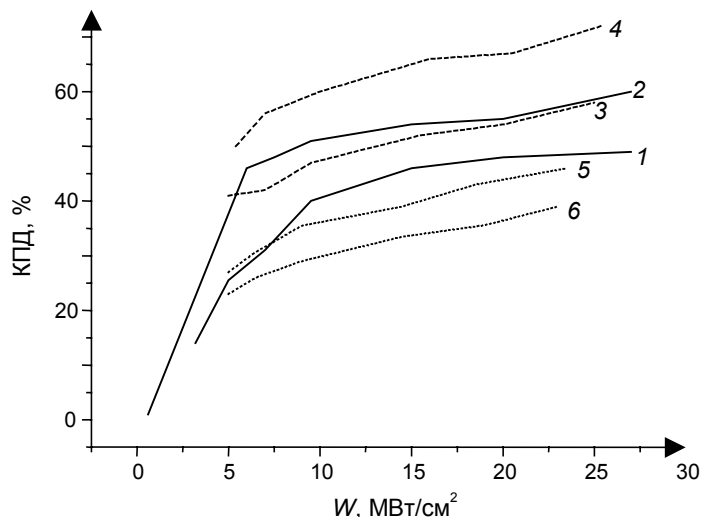


Рис. 3. Зависимость КПД генерации от интенсивности накачки твердотельных образцов: кр. 1 – 8 (VIII); кр. 2 – 9 (VIII); кр. 3 – 5 (VIII); кр. 4 – 4 (VIII); кр. 5 – 6 (VIII); кр. 6 – 7 (VIII)

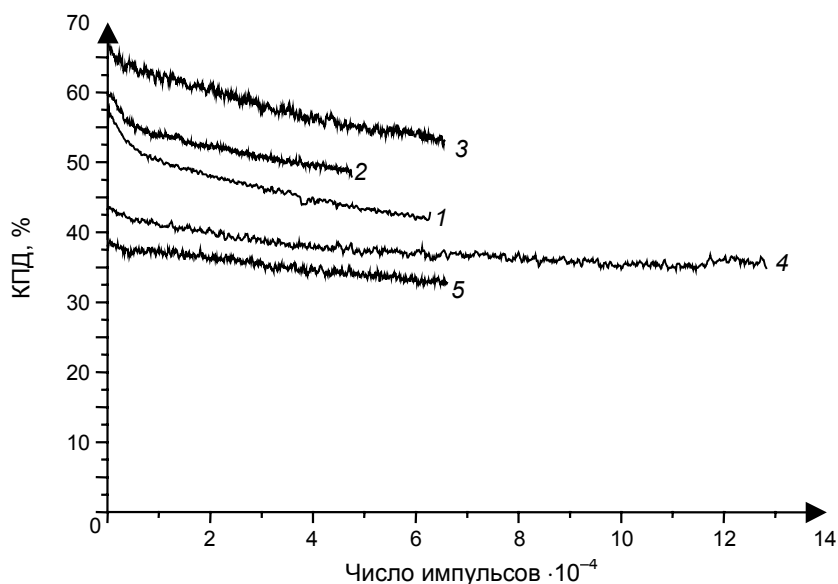


Рис. 4. Зависимость КПД генерации от числа импульсов накачки твердотельных образцов: кр. 1 – 2 (IV); кр. 2 – 4 (IV); кр. 3 – 5 (IV); кр. 4 – 2 (VII); кр. 5 – 4 (VII);  $W \sim 8$  МВт/см<sup>2</sup>;  $E_{\text{нак}} \sim 3$  мДж/имп.;  $f = 10$  Гц

На рис. 5 (кривая 4) продемонстрирована зависимость, обнаруживаемая нами ранее на других материалах с POSS: при увеличении концентрации POSS в полимере могут встречаться неоднородности, приводящие к разрушению материала и падению КПД в местах дефектов, а затем ресурс работы может быть большим, так как неоднородности на пути излучения уже не встречаются. Кроме того, при таких высоких КПД генерации (70 %) высока плотность мощности излучения самого красителя в поглощаемом слое при поперечной накачке, и это тоже может быть причиной разрушения матрицы.

Представляет несомненный интерес то, что в очищенном метилметакрилате КПД преобразования достигает 90 %, что дает основание надеяться на получение еще более высоких КПД новых твердотельных активных сред на основе пиррометена 567 в метилметакрилате.

Следует отметить еще один интересный результат, полученный в работе: установлено, что КПД преобразования твердотельных активных сред зависит от поляризации излучения накачки в поперечной схеме возбуждения (рис. 6).

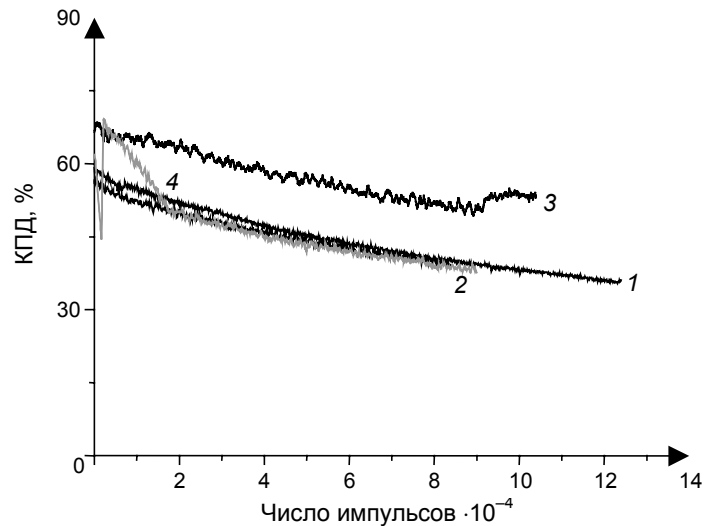


Рис. 5. Зависимость КПД генерации от числа импульсов накачки твердотельных образцов: кр. 1 – 4 (VIII); кр. 2 – 5 (VIII); кр. 3 – 6 (VIII); кр. 4 – 8 (VIII).  $W = 8 \text{ МВт/см}^2$ ;  $E_{\text{нак}} \sim 3 \text{ мДж/имп.}$ ;  $f = 10 \text{ Гц}$

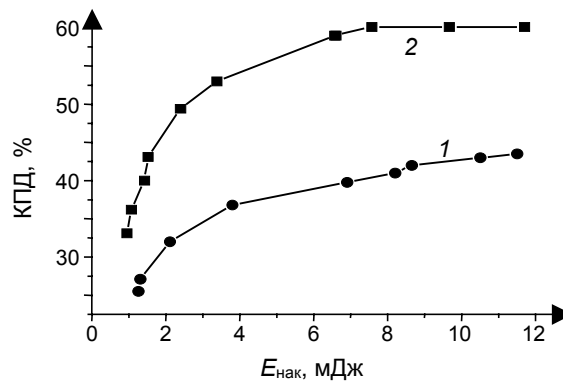


Рис. 6. Зависимость КПД генерации от направления вектора поляризации излучения накачки: кр. 1 – параллельно направлению излучения генерации, кр. 2 – перпендикулярно направлению излучения генерации. Твердотельный образец состава: РМ 567  $C = 10^{-3} \text{ М}$ , ПММА+POSS 6,5 %, In 0,2 %

Известно [13], что при возбуждении линейно-поляризованным светом наибольшее поглощение осуществляется молекулами, у которых поглощающий осциллятор параллелен электрическому вектору возбуждающего излучения. Это справедливо и для излучающих осцилляторов. Из рис. 6 видно, что в случае положения вектора  $E$  излучения накачки перпендикулярно оптической оси резонатора КПД на 20 % выше, чем в случае, когда вектор  $E$  параллелен распространению излучения генерации, т.е. в данном случае параллельно оси резонатора. В наших исследованиях реализуется неоптимальный вариант накачки. При использовании варианта ожидается увеличение эффективности преобразования.

### Заключение

Таким образом, синтезированы твердотельные активные среды различного состава на основе пиррометена 567. Установлены закономерности влияния POSS и концентрации реакции полимеризации на генерационные характеристики активных сред. Выявлены композиции, позволяющие получить высокий КПД преобразования активных сред (до 68 %) и ресурс работы до  $2 \cdot 10^5$  имп. в одну зону до падения КПД на 25–30 %. Полученные характеристики сравнимы с таковыми для раствора РМ567, что позволяет на основе синтезированных твердотельных активных сред создать компактный перестраиваемый лазер.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Garcia-Moreno I., Costela A., et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 2547–2552.
2. Leper Arbeloa F., Garcia-Moreno I., et al. // *Chem. Phys.* – 1998. – V. 236. – P. 331–341.
3. Costela A., Sastre R., et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 299. – P. 315–321.
4. Costela A., Garcia-Moreno I., et al. // *Appl. Phys. B.* – 2000. – V. 70. – P. 367–373.
5. Costela A., Garcia-Moreno I., et al. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 90. – No. 7. – P. 3159–3166.
6. Копылова Т.Н., Майер Г.В. и др. // *Квантовая электроника.* – 2003. – Т. 33(6). – С. 498–502.
7. Майер Г.В., Копылова Т.Н. // *Изв. вузов. Физика.* – 2003. – Т. 46. – № 8. – С. 5–13.
8. Корулова Т.Н., Mayer G.V., et al. // *Appl. Phys. B.* – 2004. – V. 78. – P. 183–187.
9. Давлетбаева И.М., Ахметшина А.И. и др. // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* – 2011. – Т. 53. – № 7. – С. 1054–1058.
10. Копылова Т.Н., Майер Г.В. и др. // *Изв. вузов. Физика.* – 2009. – Т. 52. – № 7. – С. 3–8.
11. Копылова Т.Н., Майер Г.В. и др. // *Изв. вузов. Физика.* – 2010. – Т. 53. – № 5/2. – С. 66–74.
12. Allik T.H., Chandra S., Hermes R., et al. // *Proceedings «Lasers'95».* December 4–8, 1995. – StsPress McLEAN, 1996. – P. 391–396.
13. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция.* – М.: МГУ, 1988. – 272 с.

\*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия Поступила в редакцию 05.04.12.

\*\*Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова  
Национального исследовательского Томского государственного университета,  
г. Томск, Россия

\*\*\*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,  
г. Гродно, Республика Беларусь  
E-mail: kopylova@phys.tsu.ru

---

Копылова Татьяна Николаевна, д.ф.-м.н., профессор;  
Ануфрик Славамир Степанович, д.ф.-м.н., профессор;  
Майер Георгий Владимирович, д.ф.-м.н., профессор, ректор;  
Солодова Татьяна Александровна, ст. науч. сотр.;  
Тельминов Евгений Николаевич, к.ф.-м.н., доцент;  
Дегтяренко Константин Михайлович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.;  
Самсонова Любовь Гавриловна, к.ф.-м.н., доцент;  
Гадиров Руслан Магомедтахирович, к.х.н., ст. науч. сотр.;  
Никонов Сергей Юрьевич, мл. науч. сотр.;  
Понявина Елена Николаевна, инженер;  
Тарковский Викентий Викентьевич, доцент, к.ф.-м.н.;  
Сазонко Геннадий Геннадьевич, инженер.