



<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.09.061>

УДК 54-126:678.664:678.01

В. И. Безродный¹,

член-корреспондент НАН Украины **А. М. Негрийко¹,**

Л. Ф. Косянчук²

¹Институт физики НАН Украины, Киев

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

E-mail: bezrod@iop.kiev.ua

Исследование пассивной модуляции добротности ИАГ:Nd лазера с затворами на основе окрашенных полиуретановых матриц

Изучено влияние полярности полиуретановых матриц на спектральные, нелинейно-оптические и модуляционные свойства фототропного красителя тиопирило-4-трикарбодиамина. Приведены результаты экспериментальных исследований пассивной модуляции добротности неодимового лазера с затворами на основе алифатического полиуретана с высоким значением диэлектрической проницаемости. Отмечено положительное влияние полярности полимерной матрицы на получение высокоэффективной генерации моноимпульсов большой мощности.

Ключевые слова: лазер, пассивная модуляция добротности, полиуретан, поглощение, полярность.

Наиболее простыми и надежными источниками мощного когерентного излучения в ближней ИК области являются лазеры с пассивной модуляцией добротности. Современным эксплуатационным требованиям, предъявляемым к элементам лазерной техники, наиболее полно отвечают пассивные лазерные затворы (ПЛЗ) твердотельного исполнения. Для неодимовых лазеров, на длине волны генерации 1060 нм, часто используются затворы на твердом теле: это кристаллы LiF с центрами окраски [1–3] и кристаллы гранатов с тетраэдрическими координированными ионами четырехвалентного хрома (ИАГ:Cr⁴⁺) [4–6].

© В. И. Безродный, А. М. Негрийко, Л. Ф. Косянчук, 2016

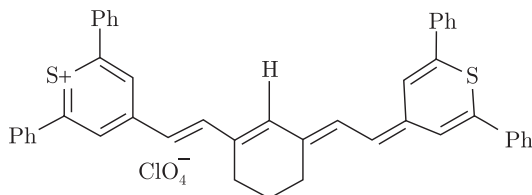


Рис. 1. Структурная формула полиметинового красителя тиопирило-4-трикарбоцианин

Твердотельные ПЛЗ на органических красителях в прозрачных полимерных матрицах также нашли широкое применение [7–10].

Использование кристаллов LiF с центрами окраски связано с рядом проблем. Они чувствительны к перепаду температур, имеют большие времена релаксации просветленного состояния [2, 3], разрушаются под действием мощного лазерного излучения [11], подвержены деградации со временем. ПЛЗ на основе ИАГ:Cr⁴⁺ имеют анизотропию нелинейного поглощения, приводящую к самоиндуцированному повороту плоскости поляризации излучения [4, 5], а также относительно небольшую лучевую прочность, составляющую порядок $E_d \sim 5$ Дж/см², и малое сечение поглощения на длине волны генерации 1064 нм ($\sigma \approx 5,7 \cdot 10^{-18}$ см²).

Этих недостатков лишены полимерные ПЛЗ с органическими красителями [7–10]. Они не чувствительны к поляризационному качеству излучения, изотропны как в начальном, так и в просветленном состоянии, не требуют для своего функционирования поляризаторов или других анизотропных элементов резонатора. Большая длительность линейного участка развития моноимпульса в лазерах с ПЛЗ на красителях приводит к дискриминации мод по потерям, что обеспечивает значительное сужение спектра генерируемого излучения. Поперечное сечение поглощения красителей σ_{gs} достаточно большое ($\sim 10^{-16}$ см²) для выполнения неравенства $\sigma_{gs} \gg \sigma_a$ ($\sigma_a = 8,8 \cdot 10^{-19}$ см² – поперечное сечение для кристалла ИАГ:Nd³⁺), чтобы насыщение поглощения пассивного затвора происходило при гораздо меньшей интенсивности, чем насыщение усиления активной среды.

Результаты исследований и их обсуждение. В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований спектральных, нелинейно-оптических и модуляционных свойств ПЛЗ для неодимовых лазеров с использованием полиметинового тиопирило-4-трикарбоцианинового красителя (рис. 1) [11, 12] в полиуретановых матрицах (различной полярности) на основе ароматического [7, 10] и алифатического [13] диизоцианатов.

Выбор указанного полиметинового красителя (ПК) обусловлен прежде всего тем, что он имеет эффективное сечение поглощения ($\sigma_{gs} = 7 \cdot 10^{-16}$ см²) на длине волны 1064 нм, определенное длинноволновым $\pi - \pi^*$ -переходом, дипольный момент которого направлен вдоль цепи сопряжения от одного гетероостатка к другому. Включение циклической (мостиковой) группировки в полиметиновую цепь хромофора (см. рис. 1) повышает устойчивость этого красителя [12].

Для мощных лазеров необходимо наличие оптических элементов, созданных на основе стойких материалов к лазерному излучению. Прочность полимерной матрицы ПЛЗ зависит от ее вязкоупругих свойств. В работах [7, 9, 10] для матриц ПЛЗ использованы ароматические полиуретаны с высокоэластичными свойствами, что позволило реализовать

импульсные лазеры с пассивной модуляцией добротности средней мощности. Большой практический интерес представляет создание мощных лазеров, элементы которого работают надежно с большими импульсными нагрузками.

В данной работе исследована пассивная модуляция добротности с затворами, на основе вязкоупругих полимерных матриц: ПУ-1 – ароматического полиуретана, состоящего из 2,4-толуилендиизоцианата и двухосновного спирта (полиэфира) – лапрола [7, 9, 10], и новой композиции ПУ-2 – алифатического полиуретана, синтезированного из гексаметилендиизоцианата, олигодиэтиленгликольадипината с добавлением триметилпропана [13]. Технологические методы получения полимерных ПЛЗ с использованием красителя ПК, полимерных матриц ПУ-1, ПУ-2 описаны в работах [7, 9, 10, 13].

Из анализа скоростных уравнений [14], описывающих импульсный режим работы лазера, вытекает необходимое условие эффективной модуляции добротности $\sigma_{gs} \gg \sigma_a$, которое для красителя ПК и активной лазерной среды на основе ИАГ:Nd³⁺ хорошо выполняется. Энергия и длительность импульсов излучения лазера с пассивной модуляцией добротности зависят от начального пропускания T_0 ПЛЗ. При уменьшении T_0 диапазон изменения потерь и инверсной населенности возрастает. В результате этого уменьшается длительность и увеличивается амплитуда импульсов. Определяющими характеристиками ПЛЗ являются T_0 , интенсивность насыщения и T_{max} – максимальное пропускание в просветленном состоянии, которое определяется экспериментально.

Зная величины T_0 и T_{max} , для характеристики эффективности ПЛЗ используют параметр δ – контраст (отношение между оптической плотностью поглотителя в начальном D_0 и просветленном D_0 состояниях). Значение δ зависит от остаточных потерь в просветленном состоянии, которые определяются энергетической структурой насыщаемого красителя.

Для исследований ПЛЗ в составе импульсного лазера и их нелинейно-оптических свойств образцы готовились в виде триплексов. При заданной мощности накачки существует оптимальный набор коэффициента отражения выходного зеркала и T_0 ПЛЗ [7]. Краситель ПК в полимерные композиции ПУ-1 и ПУ-2 до стадии отверждения вводился при помощи легколетучего растворителя хлористого метилена, который после тщательного перемешивания со смеси удалялся вакуумированием. Далее, окрашенные пленки формировали между просветленными стеклянными пластинками, осуществляли реакцию поликонденсации. Спектры поглощения полимерных образцов (рис. 2), содержащих красители, снимали на спектрофотометре VSU-2P.

Использование ПЛЗ с эластичной полиуретановой матрицей ПУ-1 с лучевой прочностью $E_d \sim 10$ Дж/см² в работах [7, 9, 10] позволило реализовать импульсные лазеры средней мощности. Измеренная в работе [13] лучевая прочность ПУ-2 превышает 18 Дж/см², что обусловлено высокой гибкостью цепных макромолекул данного полимера, благодаря присутствию гексаметиленовой цепочки диизоцианатной и олигоэфирной составляющих.

Импульсный лазер для тестирования ПЛЗ был собран на основе высокоэффективных элементов: лазерный стержень – ИАГ:Nd³⁺ (United Crystals Company) размером 6,3×100 мм с концентрацией ионов неодима 1,2 %, самариевый диффузный отражатель (Kigre, Inc) с высокоотражающим наполнителем – BaSO₄, который обеспечивал высокую степень однородности коэффициента усиления по поперечному сечению активного

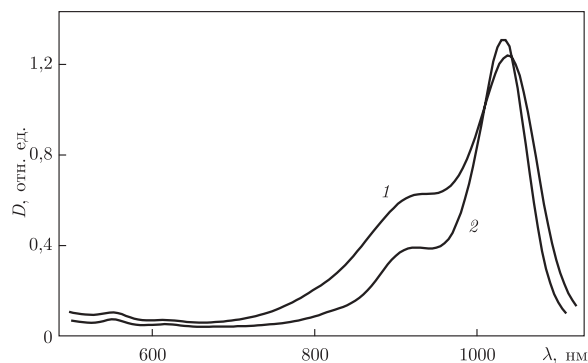


Рис. 2. Спектры поглощения ПК: кривая 1 – в ПУ-1, кривая 2 – в ПУ-2

элемента. Оптическая накачка осуществлялась импульсной лампой QXF-серии (Perkin-Elmer Optoelectronics) ксенонового наполнения. Плоский резонатор, длиной 22 см, образован двумя зеркалами с отражением $R_1 = 100\%$ и $R_2 = 18\%$. В режиме свободной генерации при максимальной накачке ($W_p = 37,5$ Дж) от стандартного блока питания ЛТИ-5 получена генерация 2 Дж, что составляет 5,3 % энергии накачки.

Максимальная эффективность пассивной модуляции добротности $\eta_{\max}$, определяемая как отношение энергии генерации моноимпульса к свободной генерации при равных накачках, исследована при оптимальном [7] пропускании $T_0 = 35\%$ одинакового для ПЛЗ в двух матрицах для получения предельного просветления в состоянии насыщения. Используя ПЛЗ на матрице ПУ-1, получено значение $\eta_1 = 70\%$ и соответственно с полимерной матрицей ПУ-2 – $\eta_2 = 79\%$. Энергия накачки равнялась при этом $W_p = 14$ Дж. Учитывая, что η зависит от величины T_0 и с увеличением накачки (при заданном T_0) лазер переходит в режим генерации пачек моноимпульсов [7, 9], применяя максимальную накачку 37,5 Дж (достижимую с использованным блоком питания) и выбрав T_0 на уровне 15 % получили мощные моноимпульсы с энергией $W_1 = 0,81$ Дж с ПЛЗ на ПУ-1 и $W_2 = 0,96$ Дж – ПЛЗ на ПУ-2. При длительности импульса 12 нс мощность излучения с ПЛЗ на ПУ-2 составила 80 МВт, что значительно превышает предельно допустимую мощность для затворов на кристаллических матрицах (LiF , KH_2PO_4 , LiNbO_3) [4–6].

Для выяснения причины более эффективного значения η в случае ПЛЗ на ПУ-2 в сравнении с ПУ-1 определим параметр δ и значения $T_{\max}$, для ПЛЗ по методике работы [10]. Для этого с помощью одномодового лазера на длине волны 1064 нм было измерено нелинейное пропускание красителя ПК в матрицах ПУ-1 и ПУ-2. Зависимости нелинейного пропускания от плотности энергии падающего на образец излучения представлены на рис. 3, которые указывают на большую величину остаточных потерь красителя в просветленном состоянии в случае полимерной матрицы ПУ-1. Контраст для затворов, вычисленный по кривым просветления, представленным на рис. 3, соответственно равен: $\delta_{\text{ПЛЗ-1}} = 12$ и $\delta_{\text{ПЛЗ-2}} = 16,5$. Параметр δ при сравнении ПЛЗ в двух различных полимерах находится в хорошем соответствии с η . Исследованные затворы не уступают по своим энергетическим параметрам электрооптическим модуляторам добротности, эффективность которых находится в пределах 60–80 %.

Представленные на рис. 3 кривые пропускания указывают на наличие нелинейной зависимости коэффициента поглощения от плотности энергии падающего излучения, чем

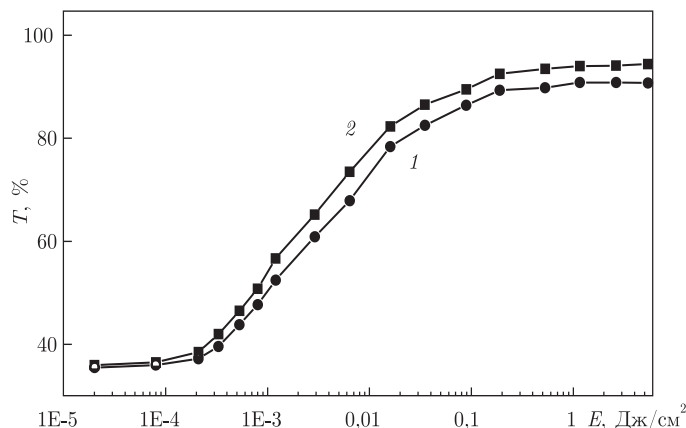


Рис. 3. Нелинейное пропускание ПК в ПУ-1 (кривая 1) и в ПУ-2 (кривая 2)

и обусловлено фототропное свойство ПК. Амплитуда просветления зависит от спектроскопических характеристик молекулы красителя, которые определяют потери энергии возбуждения, затрачиваемой на возникновение и поддержание состояния просветления. Величина остаточных потерь, а следовательно, эффективность модуляции добротности в значительной степени определяются взаимодействием мощного лазерного излучения не только с молекулами, находящимися в основном электронном состоянии, но и с электронно-возбужденными молекулами. Спектроскопические характеристики красителя, в свою очередь, зависят от окружения растворителя, в нашем случае, полимерной среды. Изменение полярности полимера влияет на спектральные и нелинейно-оптические свойства полиметинового красителя [12]. Большинство лазерных красителей в слабополярных средах имеют тенденцию к образованию димеров или агрегатов более высокого порядка, которые обычно поглощают в области полосы мономерного поглощения, понижая фототропные свойства.

Полярности $F(n, \varepsilon)$ использованных полимерных матриц определялись согласно работе [13], для чего был измерен на рефрактометре Аббэ показатель преломления n , а диэлектрическая проницаемость ε определялась методом конденсатора в статическом поле. Эти величины равны соответственно: для ПУ-1 $n_1 = 1,5185$, $\varepsilon_1 = 4,5$ и для ПУ-2 $n_2 = 1,4898$, $\varepsilon_2 = 8,8$. Отличие в n закономерны и определяются присутствием и количеством в них тех или иных функциональных групп (бензольных колец, уретановых и сложноэфирных групп). Значение величин диэлектрической проницаемости также обусловлено их наличием в полимерной матрице. Вычисленные полярности использованных полиуретанов значительно отличаются и соответственно равны: $F_{\text{ПУ-1}} = 0,3064$ и $F_{\text{ПУ-2}} = 0,5584$.

Из рис. 2 видно, что спектр поглощения ПК в ПУ-1 (кривая 1) имеет небольшой батохромный сдвиг относительно кривой 2 (ПК в ПУ-2). Этот сдвиг для красителей ИК диапазона определяется квадратом показателя преломления среды. В нашем случае $(n_1)^2 > (n_2)^2$, что и проиллюстрировано на рис. 2.

Для подробного анализа влияния полярности полимеров на спектры поглощения ПК было проведено графическое разделение спектрального контура полос поглощения в ПУ-1 и ПУ-2 (рис. 4). В первом приближении в спектрах поглощения можно выделить две спектральные компоненты с максимумами на 940; 1040 нм для ПУ-1 и 940; 1032 нм для ПУ-2. Максимумы 940 нм соответствуют ассоциатам димерной формы. Вычисленное из разделенных

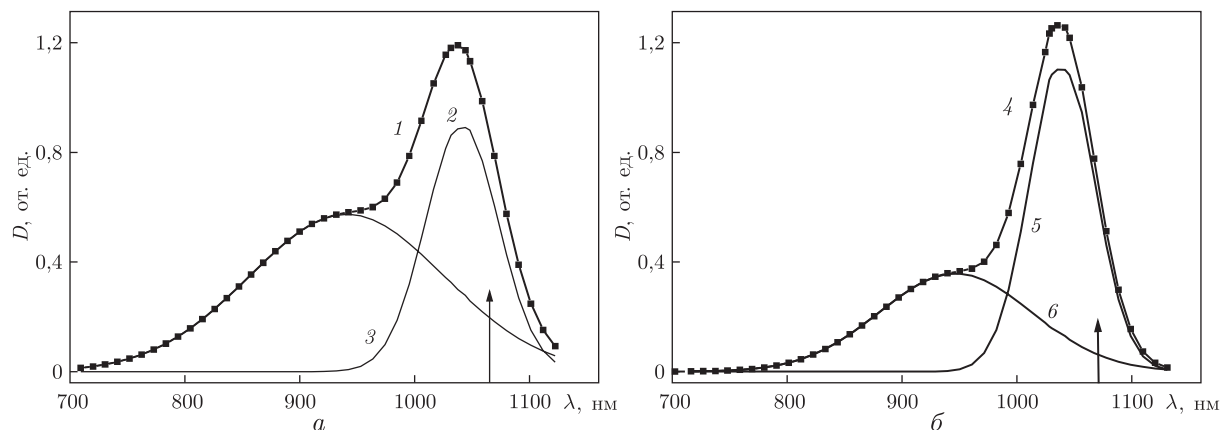


Рис. 4. Графическое разделение полос поглощения ПК: *а* – в ПУ-1, *б* – в ПУ-2 (1, 4 – исходные кривые, 2, 5 – мономерная форма, 3, 6 – димерная форма)

полос поглощения по рис. 4 отношение сечения поглощения ПК мономерной формы к димерной на длине волны генерции лазера (1064 нм, на рис. 4 эта длина волны отмечена стрелками) составляет для ПУ-1 величину 3,5, а для ПУ-2 значительно больше – 11,2. Это указывает, что в более полярном полимере мономерная форма ПК преобладает над димерной.

Причина в том, что солеподобные полиметиновые красители в средах с низким значением диэлектрической проницаемости образуют ионные пары за счет электростатического притяжения между противоионами, которое приводит к возникновению дополнительного максимума в поглощении. Например, у полистирола низкой полярности с $\varepsilon = 2,4$ дополнительный максимум в поглощении для полиметиновых красителей на область 1060 нм даже интенсивнее основного [12]. Перекрытие полос поглощения ассоциированных молекул красителя с поглощением мономеров приводит к снижению степени просветления в последних в результате перепоглощения лазерного излучения агрегатами. В ПУ-2 с $\varepsilon_2 = 8,8$ и $F_{\text{ПУ-2}} = 0,5584$ имеет место более сильная специфическая сольватация ионов красителя нуклеофильными (электрофильными) группами алифатического полиуретанового полимера, что ослабляет электростатические и дисперсионные взаимодействия между хромофорами этих ионов, и тем самым дополнительно препятствует ассоциации молекул красителя. Более сильное подавление процесса ассоциации ПК в ПУ-2 по сравнению с матрицей на ПУ-1 является причиной как большей амплитуды просветления $T_{\text{max}} - T_0$ (и соответственно контраста δ) в нелинейном поглощении, так и более эффективной модуляции добротности η в импульсном лазере с ПЛЗ на основе алифатического полиуретана с высоким значением диэлектрической проницаемости.

Таким образом, полученная в настоящей работе высокоэффективная генерация моноимпульсов большой мощности, превышающая лучшие аналоги лазеров с модулированной добротностью, обусловлена использованием оригинальной полимерной матрицы в ПЛЗ на основе алифатического полиуретана с высоким значением полярности и диэлектрической проницаемости, что позволило свести к минимуму образование ассоциированных молекул полиметинового красителя. Это позволило существенно повысить эффективность импульсных неодимовых лазеров с пассивной модуляцией добротности.

Цитированная литература

1. Бученков В. А., Калинин А. Г., Мак А. А. и др. Характеристики лазеров на ИАГ:Nd³⁺ при пассивной модуляции добротности кристаллами LiF с центрами окраски // Квант. электроника. – 1981. – **8**, № 10. – С. 2239–2241.
2. Мак А. А., Сомс Л. Н., Покровский В. П., Тарасов А. А. О наведенном дихроизме в пассивных лазерных затворах // Квант. электроника. – 1982. – **9**, № 8. – С. 1607–1613.
3. Мак А. А., Покровский В. П., Сомс Л. Н., Тарасов А. А. Поляризация излучения твердотельных лазеров с пассивными затворами // Квант. электроника. – 1983. – **10**, № 5. – С. 918–925.
4. Ильичев Н. Н., Кирьянов А. В., Гулямова Э. С., Пашинин П. П. Влияние анизотропии нелинейного поглощения в пассивном затворе ИАГ:Cr⁴⁺ на энергетические и поляризационные характеристики неодимового лазера // Квант. электроника. – 1997. – **24**, № 4. – С. 307–310.
5. Ильичев Н. Н., Кирьянов А. В., Гулямова Э. С., Пашинин П. П. Поляризация неодимового лазера с пассивным затвором на основе кристалла YAG:Cr⁴⁺ // Квант. электроника. – 1998. – **25**, № 1. – С. 19–22.
6. Young-Soo Choi. Saturation characteristics of Cr⁴⁺:YAG crystals and dye films for passive Q-switches // Appl. Opt. – 2001. – **40**, No 30. – P. 5417–5422.
7. Безродный В. И., Вовк Л. В., Деревянко Н. А. и др. Новый наносекундный полимерный пассивный затвор для неодимовых лазеров // Квант. электроника. – 1995. – **22**, № 3. – С. 245–248.
8. Chen J., Kung H. C., Yau H. F. et al. Passive Q-switches for Nd:hosted Solid State Lasers // Opt. Rev. – 2000. – **7**, No 6. – P. 511–519.
9. Bezrodnyi V. I., Ishchenko A. A. High-energy single pulse and multi-spike operation with a passive polymer Q-switch // Opt. and Laser Technol. – 2002. – **34**. – P. 7–13.
10. Безродный В. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А., Кропачев А. В. Высокоэффективные пассивные модуляторы добротности для неодимового лазера на основе тиопирилотрикарбоцианиновых красителей // Квант. электроника. – 2009. – **39**, № 1. – С. 79–83.
11. Ильичев Н. Н., Кирьянов А. В., Малютин А. А. и др. Самопроизвольное сужение спектра генерации (спектральный коллапс) в лазерах на неодиме при модуляции добротности с помощью кристаллов LiF // Квант. электроника. – 1991. – **18**, № 4. – С. 433–436.
12. Ishchenko A. Molecular Engineering of Dye-doped Polymers for Optoelectronics // Polym. Adv. Technol. – 2002. – **13**. – P. 744–752.
13. Bezrodnyi V. I., Stratilat M. C., Kosyanchuk L. F., Negriyko A. M. Spectral and photophysical properties of phenalene dyes in aliphatic polyurethane matrix // Funct. Materials. – 2015. – **22**, No 2. – P. 212–218.
14. Degnan J. J. Optimization of Passively Q-Switched Lasers // IEEE J. Quant. Electron. – 1995. – **31**, No 11. – P. 1890–1901.
15. Sutherland R. L. Handbook of Nonlinear Optics. – New York: Marcel Dekker, 2003. – 946 p.

References

1. Buchenkov V. A., Kalintsev A. G., Mak A. A. et al. Quantum Electron., 1981, **8**: 2239–2241 (in Russian).
2. Mak A. A., Pokrovskii V. P., Soms L. N., Tarasov A. A. Quantum Electron., 1982, **9**: 1607–1613 (in Russian).
3. Mak A. A., Pokrovskii V. P., Soms L. N., Tarasov A. A. Quantum Electron., 1983, **10**: 918–925 (in Russian).
4. Il'ichev N. N., Kir'yanov A. V., Gulyamova E. S., Pashinin P. P. Quantum Electron., 1997, **24**: 307–310 (in Russian).
5. Il'ichev N. N., Kir'yanov A. V., Gulyamova E. S., Pashinin P. P. Quantum Electron., 1998, **25**: 19–22 (in Russian).
6. Young-Soo Choi. Appl. Opt., 2001, **40**: 5417–5422.
7. Bezrodnyi V. I., Vovk L. V., Derevyanko N. A. et al. Quant. Electron., 1995, **22**: 245–248 (in Russian).

8. *Chen J., Kung H.C., Yau H.F. et al.* Opt. Rev., 2000, **7**: 511–519.
9. *Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A.* Opt. and Laser Technol., 2002, **34**: 7–13.
10. *Bezrodnyi V.I., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Kropachev A.V.* Quant. Electron., 2009, **39**: 79–83 (in Russian).
11. *Il'ichev N.N., Kir'yanov A.V., Malyutin A.A. et al.* Quantum Electron., 1991, **18**: 433–436 (in Russian).
12. *Ishchenko A.* Polym. Adv. Technol., 2002, **13**: 744–752.
13. *Bezrodnyi V.I., Stratilat M.C., Kosyanchuk L.F., Negriyko A.M.* Funct. Materials., 2015, **22**: 212–218.
14. *Degnan J.J.* IEEE J. Quant. Electron., 1995, **31**: 1890–1901.
15. *Sutherland R.L.* Handbook of Nonlinear Optics, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

Поступило в редакцію 04.03.2016

В.І. Безродний¹,

член-кореспондент НАН України **А.М. Негрійко², Л.Ф. Косянчук²**

¹Інститут фізики НАН України, Київ

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

E-mail: bezrod@iop.kiev.ua

Дослідження пасивної модуляції добротності ІАГ:Nd лазера з затворами на основі забарвлених поліуретанових матриць

Вивчено вплив полярності поліуретанових матриць на спектральні, нелінійно-оптичні і модуляційні властивості фототропного барвника тіопірило-4-трикарбоціаніну. Наведено результати експериментальних досліджень пасивної модуляції добротності неодимового лазера з затворами на основі аліфатичного поліуретану з високим значенням діелектричної проникності. Відмічено позитивний вплив полярності полімерної матриці для отримання високоефективної генерації моноімпульсів великої потужності.

Ключові слова: лазер, пасивна модуляція добротності, поліуретан, поглинання, полярність.

V.I. Bezrodnyi¹, Corresponding Member of the NAS of Ukraine

A.M. Negriyko¹, L.F. Kosyanchuk²

¹Institute of the Physics of the NAS of Ukraine, Kiev

²Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: bezrod@iop.kiev.ua

Investigations of passive Q-switching in YAG:Nd lasers with Q-switches based on dye-doped polyurethane matrices

Effects of the polyurethane matrix polarity on spectral, nonlinear-optic, and switching properties of thiopyrilo-4-triocarbocyanine phototropic dye are studied. The experimental results of the passive Q-switching for a neodymium laser by Q-switches based on aliphatic polyurethane of high dielectric permittivity are presented. The positive influence of the polymer matrix polarity on a high-efficient generation of powerful single pulses is shown.

Keywords: laser, passive Q-switching, polyurethane, absorption, polarity.