



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

DOI: <https://doi.org/10.15407/rej2018.04.095>

УДК621.373.826.038.825

PACS: 42.55.Mv, 42.55.Rz, 42.70.Jk

**С. В. Николаев, В. В. Пожар, М. И. Дзюбенко, К. С. Николаев**

*Институт радиофизики и электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины*

*12, ул. Акад. Проскуры, Харьков, 61085, Украина*

E-mail: [svn@ire.kharkov.ua](mailto:svn@ire.kharkov.ua)

## ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ АКТИВНЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЯМИ ПОЛИУРЕТАНОВ

**Предмет и цель работы.** Статья посвящена краткому обзору основных результатов цикла исследований, направленных на разработку твердотельных активных сред на основе активированных красителями полиуретановых компаундов. Конечной целью этих исследований являлось создание твердотельных активных элементов, позволяющих реализовать широкодиапазонный твердотельный лазер на красителях (ТЛК), генерирующий перестраиваемое по частоте излучение с микросекундной длительностью импульсов.

**Методы и методология работы.** Поставленная задача решалась преимущественно экспериментальными методами. Исследования включали в себя полный цикл работ – от изготовления образцов твердотельных активных сред до изучения генерационных характеристик созданных активных элементов.

**Результаты работы.** В ходе выполнения работы созданы лазерно-активные среды на основе промышленных полиуретанов разных марок, активированных красителями Родамин 6G, Сульфородамин 101, Оксазин 17 и Оксазин 1, и исследованы их спектрально-люминесцентные характеристики. Изготовлены экспериментальные образцы лазерных матриц. Изучены оптические качества созданных сред и определено влияние методики изготовления образцов на характер возможных искажений их оптической однородности. Изучена генерационная способность полиуретановых матриц. При поперечном монохроматическом возбуждении получена лазерная генерация на полиуретановых матрицах с эффективностью от 12 до 26 % и энергией от 23 до 127 мДж. Исследованы лучевая стойкость и возможный ресурс работы полиуретановых сред. Изучены термооптические свойства полиуретановых активных сред и их влияние на направленность излучения ТЛК. Обнаружен эффект наведенного двулучепреломления, возникающий в условиях несимметричной накачки микросекундной длительности. Установлено, что в таких условиях полиуретановые активные элементы генерируют поляризованное излучение даже при возбуждении неполяризованным светом. Исследованы возможности сужения и перестройки спектра генерации полиуретановых матриц в дисперсионных резонаторах с угловым и амплитудным типами селекции. Создан и испытан лабораторный макет перестраиваемого ТЛК со сменными полиуретановыми лазерными элементами, генерирующий импульсное излучение микросекундной длительности в спектральном диапазоне 565...700 нм.

**Заключение.** Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что промышленные полиуретановые компаунды могут быть успешно использованы в качестве твердых сред для активных элементов ТЛК. Ил. 11. Табл. 2. Библиогр.: 11 назв.

**Ключевые слова:** твердотельный лазер на красителе, полиуретановая активная среда.

В последние годы практические потребности стимулируют значительный рост количества исследований, направленных на разработку твердотельных лазеров на красителях (ТЛК). Главной составляющей в этих исследованиях является создание эффективных лазерных сред на основе твердых материалов, активированных красителями, обладающих высоким КПД, стабильностью параметров и большим ресурсом работы. Чаще всего для изготовления твердых активных сред на красителях применяются различные полимеры, отверждение которых возможно в процессе холодной полимеризации. При этом полимерные среды должны иметь хорошее оптическое качество и высокую лучевую

стойкость при интенсивном импульсном облучении. Эти два требования в значительной степени противоречат друг другу, поскольку лучевая стойкость требует пластичности полимера, а пластичные среды обладают невысокой оптической однородностью. Компромисс между оптическим качеством и лучевой стойкостью проще достигается в полимерных средах, предназначенных для работы при наносекундной накачке. Вместе с тем, для многих практических целей, в которых могли бы использоваться ТЛК, нужны более длительные импульсы излучения, в частности микросекундного диапазона. При мощной микросекундной накачке требования к лучевой стойкости материала матрицы значи-

тельно возрастают. Исследования механизма лучевого разрушения полимерных матриц позволили сделать вывод, что в этом случае необходимо использовать эластичные материалы, обладающие значительными упругими деформациями в широком диапазоне рабочих температур. Именно к таким материалам и относятся полиуретаны, структуру и свойства которых возможно менять в широких пределах путем подбора соответствующих исходных веществ.

Принципиальная возможность создания полиуретановых лазерно-активных сред была продемонстрирована в работах [1–3], в которых сообщалось о создании и исследовании при наносекундной длительности возбуждения лазерных матриц на основе прозрачного полиуретана и полиуретанакрилата. Вопрос же о возможности получения длинноимпульсной генерации, когда использование полиуретановых активных сред более целесообразно, оставался открытым. Для решения данной проблемы нами был проведен цикл исследований [4–11], которые включали в себя следующие аспекты:

- синтез активных сред на основе допированных красителями полиуретанов различного типа и исследование их спектрально-люминесцентных характеристик;
- изготовление экспериментальных образцов лазерных матриц и исследование их оптических характеристик в зависимости от методики изготовления;
- исследование энергетических, спектральных, пространственно-угловых, поляризационных и ресурсных характеристик излучения полиуретановых матриц при возбуждении импульсным когерентным излучением микросекундной длительности;
- исследование возможности сужения и перестройки спектра генерации полиуретановых матриц в дисперсионных резонаторах с угловым и амплитудным типом селекции.

Конечной целью исследований являлось создание эффективных полиуретановых активных сред, позволяющих реализовать широкодиапазонный лазер-преобразователь, генерирующий перестраиваемое по частоте излучение с микросекундной длительностью импульсов. В качестве источника возбуждения в такой системе может использоваться

жидкостный лазер на красителе с ламповой накачкой, работающий на одном из эффективных красителей, а преобразование частоты его излучения в нужный диапазон оптического спектра будет осуществляться в ТЛК со сменными активными элементами, активированными соответствующими красителями. Данная статья посвящена краткому обзору основных результатов этих исследований.

**1. Выбор компонентов и изучение спектральных характеристик полиуретановых активных сред [4–9].** С точки зрения перспектив практического внедрения разрабатываемых активных сред в качестве твердой основы предпочтительно использовать промышленно производимые компаунды. В ходе экспериментов было испытано несколько промышленных прозрачных полиуретанов разных марок, отличающихся степенью эластичности и временем полимеризации. Среди них были полиуретаны средней жесткости: *T-809/T-863*, *T-813/T-863* (*Eurodrop*, Италия) и *EU-29-1/HU-29-1* (*FongYong*, Тайвань), а также твердый компаунд *Crystal Clear 204* (*Smooth-On*, США). Данные полиуретаны имеют интенсивное поглощение лишь в ультрафиолетовой части спектра, а для излучения с длинами волн от 400 нм до ИК-диапазона они практически прозрачны.

Проверка совместимости указанных полиуретанов с рядом красителей показала, что наиболее удачно в полиуретаны внедрялись красители Родамин 6G, Сульфородамин 101, Оксазин 17 и Оксазин 1. Именно на основе таких соединений изготавливались активные среды.

Исследования спектрально-люминесцентных характеристик синтезированных сред выявили, что форма спектров поглощения и излучения красителей, внедренных в полимерную среду, подобна их спектрам в спиртовых растворах. Основные различия, которые вызваны влиянием твердой полиуретановой матрицы, – это наличие спектральных сдвигов максимумов поглощения и люминесценции твердотельных сред относительно жидких растворов. Так, для Родамина 6G, Сульфородамина 101 и Оксазина 1 наблюдается длинноволновый сдвиг спектров, а для Оксазина 17 – коротковолновый. Для примера данные о спектральном положении пиков

поглощения и люминесценции сред на полиуретане *Crystal Clear 204* и этаноле приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Длины волн максимумов спектров поглощения и люминесценции для активных сред на полиуретане *Crystal Clear 204* и этаноле

Краситель	Длина волны для активной среды, нм			
	на полиуретане <i>Crystal Clear 204</i>		на этаноле	
	$\lambda_{ab}$	$\lambda_{em}$	$\lambda_{ab}$	$\lambda_{em}$
Родамин 6G	535	565	530	553
Сульфородамин 101	581	606	576	591
Оксазин 17	543	607	553	619
Оксазин 1	654	679	645	665

## 2. Методика изготовления матриц [4, 5, 9].

Для изготовления экспериментальных образцов твердых матриц использовалась методика, которая включала следующие операции:

- предварительное растворение красителя в небольшом количестве этилового спирта;
- окраску спиртовым раствором полиольной компоненты компаунда и вакуумную дегазацию обоих компонентов полиуретановой системы;
- смешивание компонентов и последующую дегазацию реакционноспособной смеси;
- заливание смеси в подготовленные формы;
- полимеризацию образцов в термостатированной камере.

Температура полимеризации подбиралась экспериментальным путем, но не превышала 50 °С. Время полного затвердения образцов зависело от температуры и изменялось от 7 до 30 дней.

Оптическое качество поверхностей экспериментальных образцов из эластичного полиуретана достигалось за счет использования стеклянной или кварцевой оболочки. Из твердого полиуретана были изготовлены твердые матрицы двух типов: с кварцевой оболочкой и безоболочечные матрицы. Оптическое качество торцов безоболочечных матриц достигалось путем полирования. Фотографии некоторых образцов изготовленных матриц приведены на рис. 1.

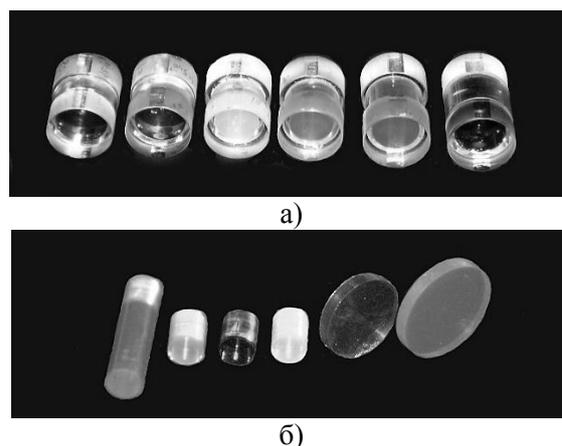


Рис. 1. Образцы полиуретановых матриц: а) в стеклянной оболочке; б) безоболочечные

## 3. Оптические качества полиуретановых матриц [10].

Основными видами искажений оптической однородности полиуретановых сред являются искажения типа «свилеватость» и локальная анизотропия показателя преломления вследствие внутренних напряжений в матрице. Для полимерных матриц оптические качества среды определяются не только свойствами используемого вещества, но и методикой изготовления. В силу этого обстоятельства совершенствованию методики изготовления было уделено особое внимание. Экспериментальным путем было установлено, что для обеспечения удовлетворительного оптического качества матриц следует применять свободное заливание компаунда через открытый торец формы при температуре не ниже 40 °С. При этом также желательно использовать для изготовления отливных форм материалы с малой адгезией к полиуретановым компаундам. В ходе экспериментов степень свилеватости контролировалась путем регистрации теневых картин торцов матриц, а для регистрации распределения внутренних напряжений использовался метод фотоупругости.

В качестве примера на рис. 2 показаны фотографии теневой и интерференционной картин матрицы из твердого полиуретана *Crystal Clear 204*, изготовленной при температуре 45 °С путем заливания смеси через открытый торец акриловой формы диаметром 30 мм и толщиной 5 мм с последующим наложением и зажиманием акрилового «окошка».

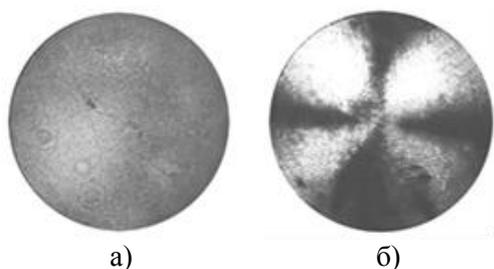


Рис. 2. Характер свилей (а) и распределение напряжений (б) в полиуретановой матрице, изготовленной по оптимальной методике

Таким образом, экспериментальным путем была оптимизирована методика изготовления полиуретановых матриц и доказано, что полиуретаны позволяют изготовить лазерные среды с приемлемым оптическим качеством.

**4. Энергетические характеристики полиуретановых матриц [5–9].** Исследование генерационных характеристик полиуретановых матриц проводилось при поперечной накачке матрицы с красителем.

В качестве источника возбуждения использовались импульсно-периодические жидкостные лазеры на красителях (ЖЛК) с ламповой накачкой. Рабочими веществами лазеров накачки служили этанольные растворы красителей Родамин незамещенный ( $\lambda = 560$  нм), Родамин 6G ( $\lambda = 590$  нм) и Оксазин 17 ( $\lambda = 665$  нм). Родамин незамещенный использовался для накачки матриц со всеми исследованными красителями, Родамин 6G – для возбуждения Сульфородамина 101 и Оксазина 1, а Оксазин 17 – для накачки активных элементов на Оксазине 1. Длительность возбуждающих импульсов составляла от 3 до 5 мкс. Образцы исследуемых сред имели вид цилиндрических матриц длиной 10 и 20 мм с диаметром 25 мм, а также длиной 10 мм и диаметром 10 мм.

В ходе экспериментов прежде всего исследовались пороговые характеристики генерации новых сред. Сравнивались пороговые энергии накачки полиуретановых матриц и кювет таких же размеров со спиртовыми растворами тех же красителей в одинаковых условиях возбуждения. Такое сравнение позволило сделать общий вывод, что при любых условиях порог генерации матриц на Родамине 6G, Сульфородамин 101 и Оксазине 17 был выше, чем в спиртовых растворах. Так, например, соотношение пороговых энергий возбуждения полиуретановых матриц длиной 10 мм, активированных Оксазином 17, и кювет с этанольными растворами этого красителя при возбуждении излучением на  $\lambda = 560$  нм составляло  $\sim 1,6$  и практически не изменялось при росте концентрации красителя.

Можно сделать вывод, что именно худшее оптическое качество полиуретановых сред по сравнению с жидкими растворами является основной причиной повышения порога генерации. Для матриц, активированных Оксазином 1, напротив, наблюдался более низкий порог генерации, чем в этанольном растворе. Это обусловлено особенностями молекул Оксазина 1, которые в вязких и твердых растворах имеют значительно более высокий квантовый выход люминесценции, чем в этаноле, а потому генерируют значительно эффективнее.

Отобранные по пороговым критериям лучшие образцы полиуретановых матриц испытывались на генерацию при возбуждении излучением с различной длиной волны и варьировании энергии накачки и добротности широкополосного резонатора. Целью этих испытаний было получение максимально эффективной генерации на каждом из образцов. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Энергетические характеристики излучения полиуретановых матриц

Краситель	Полиуретан	$l$ , мм	$C$ , моль/л	$\lambda$ , нм	$E$ , мДж	$\eta$ , %
Родамин 6G	T-813	10	$2,5 \cdot 10^{-4}$	585	32	13
	T-809	20	$1,25 \cdot 10^{-4}$		48	12
Сульфородамин 101	T-809	10	$5,0 \cdot 10^{-4}$	615+650	23,5	20
	T-809	20	$2,5 \cdot 10^{-4}$		76	26
Оксазин 17	T-809	10	$2,5 \cdot 10^{-4}$	625	28	16
	T-813	20	$2,5 \cdot 10^{-4}$		52	18
Оксазин 1	T-809	10	$5,0 \cdot 10^{-4}$	700+745	46	15
	T-809	20	$2,5 \cdot 10^{-4}$		127	21

Для каждой из активных сред в ней даны: название красителя и тип полиуретана, длина матрицы  $l$ , концентрация красителя  $C$ , центральная длина волны полосы генерации  $\lambda$ , энергия  $E$  и КПД  $\eta$  генерации.

**5. Ресурс работы полиуретановых матриц [7].** 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 провели измерения зависимости энергии генерации матриц от количества импульсов возбуждения  $n$  при разных плотностях накачки. Чтобы уменьшить влияние объемного нагрева матрицы, частота следования импульсов была ограничена значением 0,2 Гц. В качестве примера на рис. 3 показаны ресурсные зависимости трех величин средней плотности энергии накачки для матрицы на основе полиуретана T-809, активированного Сульфородамином 101 с концентрацией  $C = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

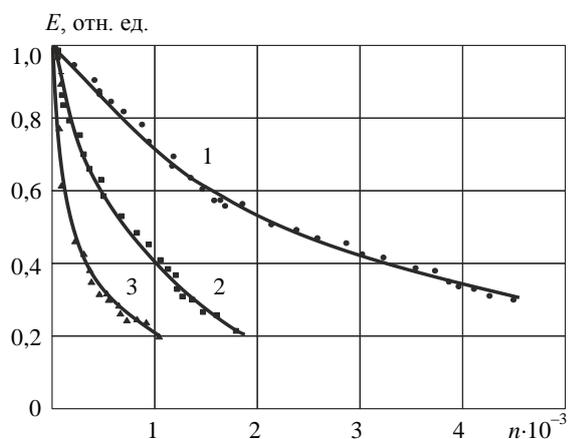


Рис. 3. Нормированные зависимости энергии генерации  $E$  от количества импульсов  $n$  при разных плотностях энергии импульсов накачки  $E_p$ : 1 —  $E_p = 0,3$  Дж/см<sup>2</sup>; 2 —  $E_p = 0,45$  Дж/см<sup>2</sup>; 3 —  $E_p = 0,55$  Дж/см<sup>2</sup>

Эти данные демонстрируют, что при плотности энергии накачки 0,3 Дж/см<sup>2</sup> снижение энергии генерации до 50 % от первоначальной происходит после 2 500 импульсов. Увеличение плотности возбуждения приводит к значительному падению ресурса генерации. При этом для плотностей накачки до 0,5 Дж/см<sup>2</sup> единственной причиной снижения энергии генерации является фотообесцвечивание красителя, а при энергиях, превыша-

ющих эту величину, в возбуждаемой области проявляются признаки теплового разрушения матрицы.

Дальнейшее повышение плотности 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 лазера 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, что в режиме одиночных микросекундных импульсов данная среда способна выдерживать облучение с плотностью энергии, не превышающей 1 Дж/см<sup>2</sup>.

**6. Термооптические свойства полиуретановых сред [4, 5, 8].** Известно, что в результате неравномерного нагрева среды поглощенным излучением накачки в активных средах лазеров возникает такое же неравномерное распределение показателя преломления, в результате чего среда оптически искажается. Возникновение разницы показателей преломления в некотором направлении сопровождается появлением внутренних напряжений, которые в свою очередь приводят к анизотропии распределения показателя преломления. Эти термооптические искажения (ТОИ) особенно существенно сказываются на генерационных характеристиках лазеров с микросекундной длительностью импульсов. Величина ТОИ определяется термоупругими свойствами самой среды, которые можно исследовать, изучая особенности взаимодействия среды с излучением накачки.

Для выявления характера ТОИ в полиуретановых средах были проведены измерения зависимостей энергии генерации матриц с разной концентрацией красителя при вариации энергии возбуждения от угла разъюстировки глухого зеркала резонатора. В результате было установлено, что полиуретановым средам присущ весьма значительный по величине и отрицательный по знаку термооптический коэффициент. В этом полиуретановые среды схожи с активными средами на спиртовых растворах.

Наличие ТОИ отрицательно сказывается на энергии генерации полиуретановых активных элементов (АЭ), особенно в режиме

импульсно-периодического возбуждения. Эксперименты показали, что при повышении частоты следования импульсов накачки до 10 Гц генерация на полимерных матрицах после 20 импульсов прекращалась, а через несколько минут после отключения накачки возобновлялась. Это свидетельствует о том, что при такой частоте следования импульсов накачки термические искажения в матрице нарастают, не успевая релаксировать, и настолько искажают резонатор, что генерация прекращается. После остывания активного элемента его оптические свойства восстанавливаются и генерация возможна вновь.

Исследования диаграммы направленности излучения полиуретановых АЭ подтвердили, что наведенные термооптические искажения существенно увеличивают расходимость излучения. Влияние ТОИ на направленность излучения при поперечной накачке АЭ иллюстрирует рис. 4, где приведена фотография дальнопольной картины излучения матрицы на Сульфородамине 101 с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л в полиуретане *Crystal Clear 204*.

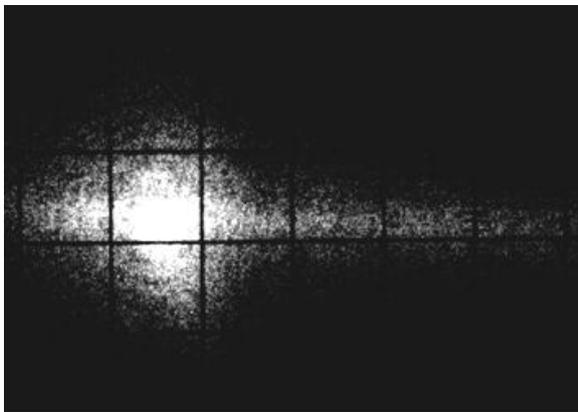


Рис. 4. Дальнопольная картина излучения матрицы на Сульфородамине 101 в полиуретане *Crystal Clear 204*

Наибольшая расходимость излучения наблюдается в плоскости возбуждения, которая в данном случае расположена горизонтально. Это объясняется тем, что градиент показателя преломления тоже лежит в этой плоскости, что и вызывает значительную расходимость излучения.

**7. Поляризационные характеристики излучения полиуретановых сред [10].** Как уже отмечалось, наведенные ТОИ вызывают анизотропию распределения показателя пре-

ломления. Это обусловлено способностью полиуретановых сред приобретать анизотропные свойства под воздействием напряжений сжатия или растяжения. В таком случае в среде должно возникать двулучепреломление, влияющее на состояние поляризации генерируемого излучения.

Исследования поляризации излучения полиуретановых сред заключались в измерении энергии отдельных поляризационных компонент излучения поперечно возбуждаемых матриц в изотропных широкополосных резонаторах при разных энергиях и разной поляризации излучения накачки.

Результаты экспериментов показали, что при возбуждении неполяризованным светом все исследованные образцы матриц генерировали поляризованное излучение с разной степенью поляризации. При этом вектор преимущественной поляризации лежал в плоскости, ортогональной направлению пучка возбуждения.

Зависимости степени поляризации от энергии накачки для матриц на основе полиуретана *Crystal Clear 204* с разной концентрацией красителя Сульфородамин 101 показаны на рис. 5.

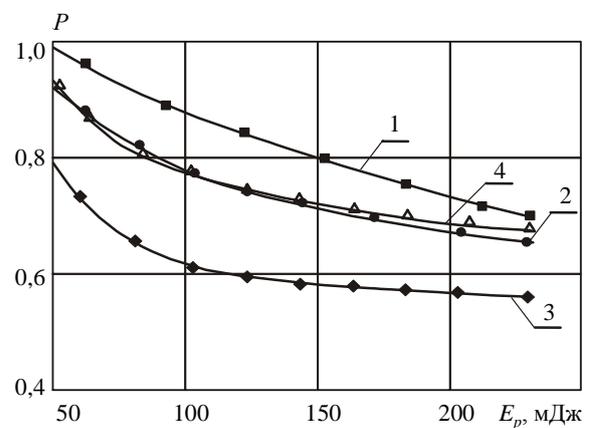


Рис. 5. Графики зависимости степени поляризации  $P$  излучения от энергии возбуждения для матриц с разной концентрацией красителя  $C$ : 1 –  $C = 10^{-4}$  моль/л; 2 –  $C = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 3 –  $C = 3 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 4 –  $C = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Характерной особенностью этих зависимостей является то, что при увеличении энергии возбуждения степень поляризации уменьшается. Графики также показывают, что изменение концентрации красителя тоже влияет на степень поляризации. Увеличение концентрации красителя сначала приводит к

уменьшению степени поляризации, а затем к ее увеличению.

Проведенные измерения позволили сделать вывод, что при мощном несимметричном возбуждении помещенные в резонатор матрицы на основе композитов «полиуретан-краситель» генерируют частично поляризованное излучение. Направление вектора преимущественной поляризационной компоненты всегда ортогонально к плоскости распространения возбуждающего излучения и не зависит от состава композита.

Причиной обнаруженного эффекта можно считать возникновение в среде наведенного двулучепреломления. В этом случае в условиях несимметричной накачки локальные оптические оси анизотропной среды лежат в плоскости возбуждения, т. е. ортогонально к оси резонатора. Активный элемент напоминает одноосный кристалл, через который перпендикулярно к его оптической оси проходят лучи неполяризованного излучения. Это излучение распадается на обыкновенный и необыкновенный лучи со взаимно ортогональными поляризациями, имеющими разные значения показателя преломления. Один из этих лучей, для которого показатель преломления больше, будет сильнее отклоняться от оси резонатора, а, следовательно, излучение соответствующей поляризации будет иметь большие потери. Лазер при таких условиях будет генерировать частично поляризованное излучение, т. е. он становится подобным лазеру с внутррезонаторным поляризатором. Это подтвердили измерения энергии генерации матриц на основе полиуретана *Crystal Clear 204*, активированного Сульфородаминоном 101 с концентрацией  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, при возбуждении неполяризованным и линейно поляризованным излучением ЖЛК. При поляризованной накачке вектор поляризации возбуждающего излучения согласовывался с ориентацией вектора поляризации излучения матрицы, а степень поляризации излучения накачки составляла 0,98. Результаты измерений представлены на рис. 6. Видно, что энергия генерации ТЛК при накачке линейно поляризованным излучением, поляризация которого совпадает с поляризацией излучения генерации, выше, чем при возбуждении неполяризованным светом. Такая закономерность характерна

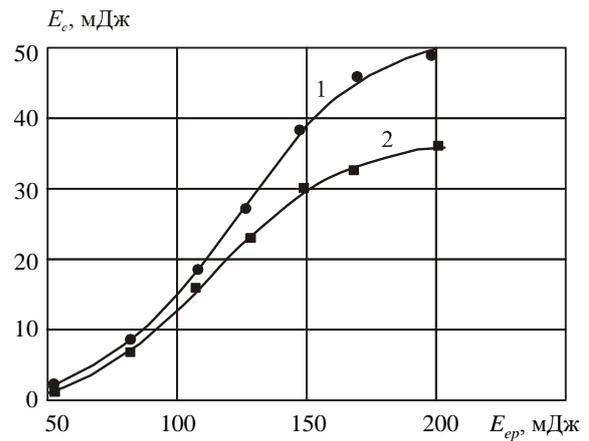


Рис. 6. Графики зависимости энергии генерации Сульфородамина 101 в полиуретане от энергии накачки при возбуждении линейно поляризованным (1) и неполяризованным (2) излучением

для лазеров с поляризационно-анизотропным резонатором и обусловлена существованием поляризационной анизотропии коэффициента усиления активной среды. При этом степень анизотропии коэффициента усиления зависит от величины превышения накачкой порогового значения.

С увеличением превышения порога степень анизотропии растет, что приводит к деполаризации излучения. Это позволяет объяснить экспериментально обнаруженные зависимости степени поляризации излучения полиуретановых матриц от параметров среды, которые влияют на соотношение энергии возбуждения и пороговой энергии генерации.

**8. Спектральные характеристики излучения полиуретанового ТЛК с широкополосным резонатором [4–7, 9].** При исследовании спектральных характеристик излучения полиуретановых матриц в ТЛК с широкополосным резонатором наблюдалось полное сходство спектров генерации твердых полиуретановых матриц и жидких растворов тех же красителей. Это, очевидно, объясняется сходством спектрально-люминесцентных характеристик обоих типов сред.

На рис. 7 приведены типичные спектры излучения нескольких образцов полиуретановых матриц, активированных различными красителями. Эксперименты показали, что основными факторами, которые влияют на эволюцию спектров генерации полиуретановых матриц, как и для кювет с жидкими рас-

творами, является добротность резонатора, концентрация красителя, длина активного слоя, а также интенсивность возбуждения. Для матриц на Родамине 6G и Оксазине 17 увеличение концентрации красителя, длины матрицы или повышение добротности резонатора приводит к типичному для лазеров на красителях красному смещению спектра генерации. В спектрах Сульфородамина 101 и

Оксазина 1, обладающих структурными спектрами люминесценции, при малой интенсивности накачки наблюдалась только одна полоса: в низкодобротном резонаторе – коротковолновая, а в высокодобротном – длинноволновая. В случае повышения энергии накачки возникала двухполосная генерация при всех коэффициентах отражения выходного зеркала резонатора, кроме наименьшего.

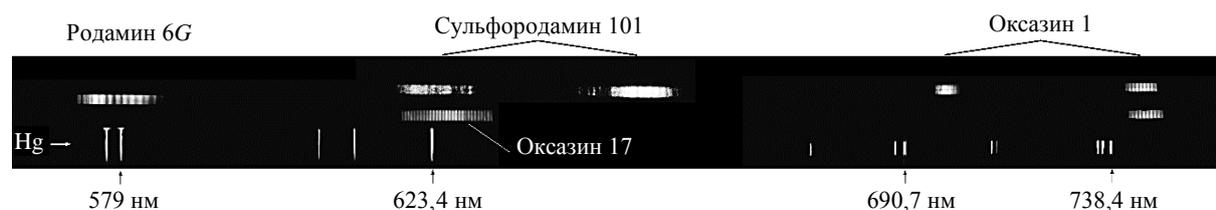


Рис. 7. Широкополосные спектры генерации полиуретановых матриц, активированных различными красителями

Теоретический анализ особенностей формирования двухполосных спектров генерации Сульфородамина 101 и Оксазина 1 в полиуретане позволил обосновать предположение о том, что главной причиной формирования двухполосного спектра является наличие пространственно разнесенных зон генерации с различными спектральными контурами усиления. Этот эффект позволяет с общей точки зрения объяснить возникновение бихроматической генерации в любых активных средах на красителях различных классов, обладающих частично перекрывающимися структурными спектрами поглощения и флуоресценции.

**9. Сужение и перестройка лазерного излучения полиуретановых матриц [4, 11].** Для реализации главного достоинства лазеров на красителях важно было изучить возможность сужения и перестройки спектра генерации ТЛК на основе новых полиуретановых сред за счет применения дисперсионных элементов с разными типами селекции – угловым и амплитудным.

В качестве углового селектора использовалась дифракционная решетка с 1 200 штр./мм, установленная в автоколлимационном режиме, а амплитудными селекторами служили интерференционно-поляризационные фильтры (ИПФ) с пластинами разной толщины.

При построении дисперсионных резонаторов учитывались результаты исследований расходимости и поляризации излучения по-

лиуретановых матриц в широкополосном резонаторе, позволяющие выбрать оптимальное положение дисперсионных элементов. В частности, дифракционная решетка устанавливалась так, чтобы штрихи были ориентированы параллельно оси пучка возбуждения. При этом положении обеспечивались наибольшая селективная способность и дифракционная эффективность. В свою очередь, при установке ИПФ, с учетом того, что излучение матриц имеет собственную поляризацию, плоскость пластин ИПФ ориентировалась так, чтобы вектор этой собственной поляризации совпадал с вектором поляризации, обусловленной пластинами.

Эксперименты проводились с матрицами разных типов на красителях Родамин 6G, Сульфородамин 101, Оксазин 17 и Оксазин 1. Накачка осуществлялась излучением ЖЛК на Родамине незамещенном (для Родамина 6G и Оксазина 17), Родамине 6G (для Сульфородамина 101) и Оксазине 17 (для Оксазина 1). Степень сужения, а также диапазон перестройки спектров генерации существенно зависели от длины и оптического качества матриц, концентрации красителя и добротности резонатора, а также состояния поляризации возбуждающего излучения. Наиболее показательные результаты приведены на рис. 8, где показана перестройка спектров генерации матриц на Родамине 6G ( $C = 10^{-3}$  моль/л в полиуретане T-813;  $l = 10$  мм) и Оксазине 17 ( $C = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л в полиуретане T-809;  $l =$

= 20 мм), полученные при накачке неполяризованным излучением ЖЛК с постоянной энергией. Сверху приведены спектры генерации этих матриц в широкополосном резонаторе. Видно, что при этих условиях возникает существенное сужение спектров генерации и достигается их перестройка практически во всей полосе усиления красителей.

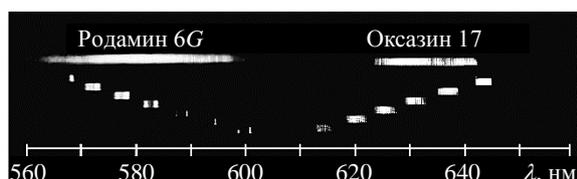


Рис. 8. Перестройка спектров генерации матриц на Родамине 6G и Оксазине 17

Возможность большего сужения ограничивается значительным угловым расхождением излучения, а также большим превышением накачкой порога генерации, особенно вблизи максимума контура усиления.

В отличие от дифракционных решеток, интерференционно-поляризационные фильтры выгодно отличаются небольшой чувствительностью к расходимости лазерного излучения. Другими их преимуществами являются малые нерезонансные потери и высокая лучевая стойкость. К недостаткам можно отнести небольшую контрастность полосы пропускания, ограниченную область свободной дисперсии и критичность к наведенной анизотропии резонатора.

В данной серии экспериментов в качестве селекторов длины волны излучения испытывались отдельные пластины толщиной 1 и 2 мм, ИПФ из трех пластин толщиной 2 мм и комбинированный фильтр из двух пластин толщиной 1 и 2 мм.

Опыты показали, что для фильтров с малой областью свободной дисперсии возникает многополосная генерация, особенно при мощностях возбуждения, значительно превышающих пороговую.

Расширить область свободной дисперсии и сузить полосу пропускания резонатора можно с помощью ИПФ, составленного из пластин различной толщины. Результат применения ИПФ из двух пластин толщиной 1 и 2 мм для сужения и перестройки спектра генерации матрицы на Сульфородамине 101 ( $C = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) демонстрируют спектры,

приведенные на рис. 9. В этом случае получено сужение спектра  $\leq 1$  нм и его перестройка в полосе  $\sim 16$  нм.

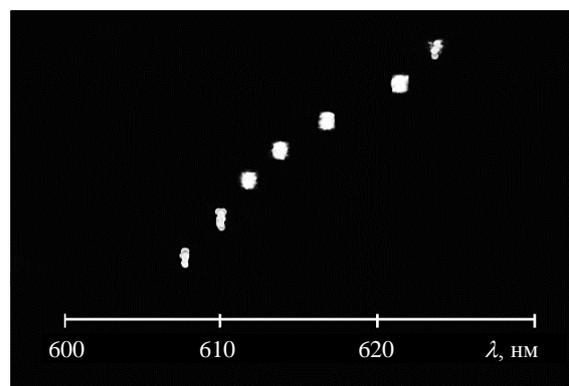


Рис. 9. Спектры генерации матрицы на Сульфородамине 101 в резонаторе с ИПФ, состоящим из двух пластин толщиной 1 и 2 мм

Таким образом, исследования особенностей сужения и перестройки спектров излучения полиуретановых матриц с помощью дисперсионных резонаторов простейших конструкций на основе угловых и амплитудных селекторов продемонстрировали возможность построения твердотельного лазера с управляемой частотой на твердотельных полиуретановых АЭ.

**10. Лабораторный макет широкодиапазонного твердотельного лазера-преобразователя [11].** Результаты проведенных исследований были использованы для создания действующего макета компактного узкополосного лазера-преобразователя с перестройкой длины волны генерации, способного излучать в значительной части видимого участка оптического спектра. При этом изменение диапазона излучения такого ТЛК можно осуществить простой заменой лазерных матриц, активированных разными красителями.

На рис. 10 показан лабораторный макет лазера с дисперсионным резонатором на основе ИПФ. Резонатор лазера образован двумя плоскопараллельными зеркалами 1. Спектральная селекция обеспечивается интерференционно-поляризационным фильтром 2, установленным под углом Брюстера к оси резонатора. Лазерная матрица 3 закрепляется в универсальном держателе и может быть легко заменена на сменные матрицы 4. Фокусировка излучения накачки осуществляется цилиндрической линзой 5.

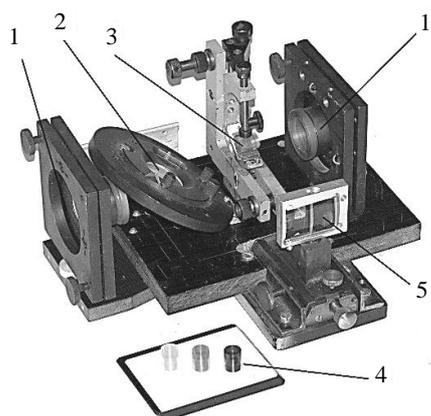


Рис. 10. Лабораторный макет твердотельного лазера с дисперсионным резонатором на основе ИПФ

В качестве АЭ лазера-преобразователя были испытаны матрицы длиной 10 и 20 мм. Длительность импульсов накачки составляла 2,5...4,0 мкс на уровне 0,5 интенсивности. Соответственно длительность импульсов генерации твердых матриц находилась в пределах 1,5...2,0 мкс.

В результате испытаний созданного ТЛК на сменных полиуретановых матрицах была получена узкополосная, перестраиваемая в спектральном диапазоне 565...700 нм лазерная генерация. Зарегистрированные при помощи камеры УФ-90 с дифракционной решеткой 1 200 штр./мм и цифровой камеры спектры излучения представлены на рис. 11.

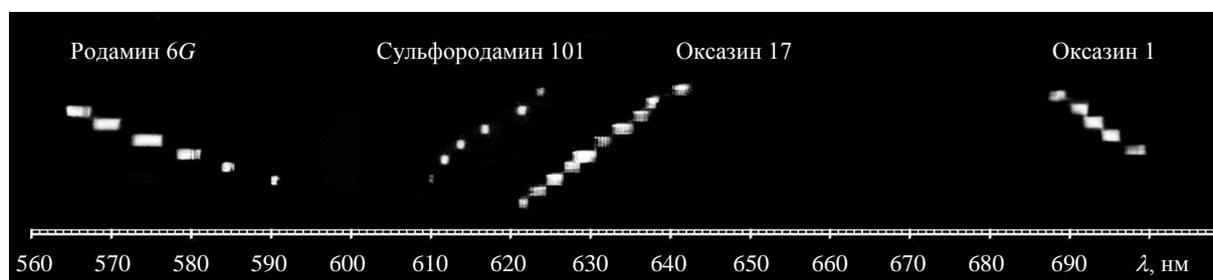


Рис. 11. Спектры генерации ТЛК с дисперсионным резонатором на сменных полиуретановых матрицах

**Выводы.** Представленные в данном обзоре результаты можно кратко сформулировать следующим образом:

- созданы лазерно-активные среды на основе промышленных полиуретанов различных марок, активированных несколькими красителями разных классов. Изготовлены экспериментальные образцы лазерных сред, исследованы их спектрально-люминесцентные характеристики;

- испытаны различные методики изготовления полиуретановых активных элементов, изучены оптические качества созданных матриц и определено влияние методики изготовления образцов на характер возможных искажений оптической однородности сред;

- изучена генерационная способность полиуретановых матриц при несимметричном лазерном возбуждении. Проведено сравнение пороговых энергий генерации красителей в твердых матрицах и в этанольных растворах. Установлено, что, невзирая на оптическое несовершенство полиуретановых сред, порог генерации красителей в полиуретане достаточно низкий, чтобы осуществлять накачку с

многократным превышением порога и получать мощное лазерное излучение;

- при поперечном лазерном возбуждении получена лазерная генерация на красителях Родамин 6G, Сульфородамин 101, Оксазин 17 и Оксазин 1, внедренных в полиуретановые компаунды, с эффективностью от 12 до 21 % и энергией от 28 до 127 мДж;

- исследованы лучевая стойкость и возможный ресурс работы полиуретановых сред. Установлено, что они могут выдерживать без разрушения облучение импульсами микросекундной длительности с поверхностной плотностью энергии до 1 Дж/см<sup>2</sup>. Показано, что при определенных условиях ресурс работы лазерной матрицы при возбуждении в одной точке может составлять несколько тысяч импульсов;

- изучены термооптические качества полиуретановых активных сред. Установлено, что полиуретановые среды имеют довольно значительный по величине и отрицательный по знаку термооптический коэффициент, что приводит к существенным термооптическим искажениям активной среды;

– изучены пространственно-угловые характеристики излучения полиуретановых матриц при поперечном способе возбуждения. Показано, что расходимость излучения полиуретановых матриц при поперечной накачке обусловлена наведенными термооптическими искажениями, которые характерны для несимметрично-возбуждаемых сред с отрицательным термооптическим коэффициентом;

– обнаружен эффект наведенного двулучепреломления в полиуретановых матрицах, возникающий в условиях несимметричной накачки. Доказано, что вызванная накачкой анизотропия показателя преломления полиуретановых сред делает их подобными одноосным «положительным» кристаллам. Установлено, что в таких условиях полиуретановый ТЛК с широкополосным изотропным резонатором генерирует поляризованное излучение даже при возбуждении неполяризованным светом;

– исследованы спектральные характеристики излучения полиуретановых матриц различного типа в ТЛК с широкополосным резонатором. Показано, что по своим спектральным характеристикам полиуретановые среды, допированные красителями, качественно подобны жидким растворам тех же красителей;

– исследованы возможности сужения и перестройки спектра генерации полиуретановых матриц в дисперсионных резонаторах с угловым и амплитудным типами селекции. Выяснено влияние особенностей излучения полиуретановых матриц на формирование спектров генерации в дисперсионных резонаторах. С использованием дифракционной решетки и интерференционно-поляризационных фильтров осуществлена перестройка длины волны излучения матриц на разных красителях;

– создан и испытан лабораторный макет твердотельного лазера на красителях со сменными полиуретановыми активными элементами с дисперсионным резонатором. При возбуждении полиуретановых матриц излучением жидкостных лазеров на красителях получена узкополосная, перестраиваемая по длине волны, генерация лазерного излучения микросекундной длительности в спектральном диапазоне 565...700 нм.

Эти результаты позволяют сделать вывод, что промышленные полиуретановые компаунды могут быть успешно использованы в качестве твердых сред для активных элементов ТЛК. Вместе с тем можно утверждать, что данная проблема требует дальнейших исследований, охватывающих значительно более широкий спектр типов полиуретанов и красителей. Результатом таких исследований должно стать создание эффективных твердотельных лазеров на красителях с микросекундной длительностью импульсов излучения, которые способны перестраиваться во всем видимом диапазоне спектра длин волн.

#### Библиографический список

1. Безродный В. И., Ищенко А. А. Активные лазерные среды на основе окрашенного полиуретана. *Квантовая электроника*. 2000. Т. 30, № 12. С. 1043–1048. DOI:<http://dx.doi.org/10.1070/QE2000v030n12ABEH001862>
2. Bezrodnyi V. I., Ishchenko A. A. High efficiency lasing of a dye-doped polymer laser with 1.06  $\mu\text{m}$  pumping. *Appl. Phys. B (Lasers and Optics)*. 2001. Vol. 73, N 3. P. 283–285. DOI:<https://doi.org/10.1007/s003400100646>
3. Безродный В. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А., Карабанова Л. В. Лазер на красителях на основе полиуретановой матрицы. *Журн. техн. физики*. 2001. Т. 71, вып. 7. С. 72–78. DOI:<https://doi.org/10.1134/1.1387547>
4. Николаев С. В., Пожар В. В., Дзюбенко М. И. Лазерная генерация микросекундных импульсов на полиуретановых матрицах, активированных красителями. *Квантовая электроника*. 2006. Т. 36, № 8. С. 758–762. DOI:<http://dx.doi.org/10.1070/QE2006v036n08ABEH013286>
5. Николаев С. В., Пожар В. В., Дзюбенко М. И. Генерационные характеристики оксазиновых красителей в твердых полиуретановых матрицах. *Радиофизика и электроника: сб. науч. тр. Ин-т радиофизики и электрон. НАН Украины*. Харьков, 2009. Т. 14, № 3. С. 358–365.
6. Николаев С. В., Пожар В. В., Дзюбенко М. И., Дорошенко А. О. Твердотельный полиуретановый лазер на красителе, излучающий в дальней красной области спектра. *Квантовая электроника*. 2009. Т. 39, № 9. С. 789–792. <http://dx.doi.org/10.1070/QE2009v039n09ABEH014075>
7. Николаев С. В., Пожар В. В., Дзюбенко М. И. Лазерные свойства активной среды на основе Сульфородамина 101, внедренного в промышленный полиуретановый компаунд. *Квантовая электроника*. 2010. Т. 40, № 12. С. 1112–1115. DOI:<http://dx.doi.org/10.1070/QE2010v040n12ABEH014425>
8. Николаев С. В., Пожар В. В., Дзюбенко М. И. Исследование особенностей генерации твердотельных лазеров на красителях при поперечном способе возбуждения. *Радиофизика и электроника*. 2011. Т. 2(16), № 2. С. 55–62.

9. Николаев С. В., Пожар В. В., Дзюбенко М. И. Исследование новых твердотельных активных сред на основе промышленных полиуретановых компаундов, активированных красителями. *Радиофизика и электроника*. 2012. Т. 3(17), № 2. С. 80–86.
10. Николаев С. В., Пожар В. В., Дзюбенко М. И. Влияние анизотропии показателя преломления на оптические и генерационные характеристики лазерных матриц на основе активированных красителями полиуретанов. *Радиофизика и электроника*. 2014. Т. 5(19), № 3. С. 55–60.
11. Nikolaev S. V., Pozhar V. V., Dzyubenko M. I., Nikolayev K. S. Solid-state dye laser with dispersive resonator. *Telecommunications and Radio Engineering*. 2016. Vol. 75, N 3. P. 255–263. DOI:10.1615/TelecomRadEng.v75.i3.70

## REFERENCES

1. Bezrodnyi, V. I., Ishchenko, A. A., 2000. Laser media based on coloured polyurethane. *Quantum Electron.*, **30**(12), pp. 1043–1048. DOI:http://dx.doi.org/10.1070/QE2000v030n12ABEH001862
2. Bezrodnyi, V. I., Ishchenko, A. A., 2001. High efficiency lasing of a dye-doped polymer laser with 1.06  $\mu\text{m}$  pumping/ *Appl. Phys. B (Lasers and Optics)*, **73**(3), pp. 283–285. DOI:https://doi.org/10.1007/s003400100646
3. Bezrodnyi, V. I., Derevyanko, N. A., Ishchenko, A. A., Karabanova, L. V., 2001. A dye laser with a polyurethane matrix. *Tech. Phys.*, **46**(7), pp. 858–863. DOI:https://doi.org/10.1134/1.1387547
4. Nikolaev, S. V., Pozhar, V. V., Dzyubenko, M. I., 2006. Generation of microsecond laser pulses in polyurethane matrices doped with dyes. *Quantum Electron.*, **36**(8), pp. 758–762. DOI:http://dx.doi.org/10.1070/QE2006v036n08ABEH013286
5. Nikolaev, S. V., Pozhar, V. V., Dzyubenko, M. I., 2009. Emission characteristics of oxazine dyes incorporated in solid polyurethane matrices. In: V. M. Yakovenko, ed. 2009. *Radiofizika i elektronika*, **14**(3), pp. 358–365 (in Russian).
6. Nikolaev, S. V., Pozhar, V. V., Dzyubenko, M. I., Doroshenko, A. O., 2009. Far-red polyurethane-host solid-state dye laser. *Quantum Electron.*, **39**(9), pp. 789–792. DOI:http://dx.doi.org/10.1070/QE2009v039n09ABEH014075
7. Nikolaev, S. V., Pozhar, V. V., Dzyubenko, M. I., 2010. Lasing properties of active medium based on Sulforhodamine 101 incorporated into commercial polyurethane compound. *Quantum Electron.*, **40**(12), pp. 1112–1115. DOI:http://dx.doi.org/10.1070/QE210v040n12ABEH014425
8. Nikolaev, S. V., Pozhar, V. V., Dzyubenko, M. I., 2011. Study of emission features of solid-state dye lasers at a transverse method of excitation. *Radiofizika i elektronika*, **2**(16)(2), pp. 55–62 (in Russian).
9. Nikolaev, S. V., Pozhar, V. V., Dzyubenko, M. I., 2012. Research of new solid-state active media on the basis of industrial polyurethane compounds, activated by dyes. *Radiofizika i elektronika*, **3**(17)(2), pp. 80–86 (in Russian).
10. Nikolaev, S. V., Pozhar, V. V., Dzyubenko, M. I., 2014. The influence of refractive index anisotropy on the optical and emission characteristics of laser matri-

- ces on the basis of the dye-doped polyurethanes. *Radiofizika i elektronika*, **5**(19)(3), pp. 55–60 (in Russian).
11. Nikolaev, S. V., Pozhar, V. V., Dzyubenko, M. I., Nikolayev, K. S., 2016. Solid-state dye laser with dispersive resonator. *Telecommunications and Radio Engineering*, **75**(3), pp. 255–263. DOI:10.1615/TelecomRadEng.v75.i3.70

*Рукопись поступила 30.08.2018.*

S. V. Nikolaev, V. V. Pozhar, M. I. Dzyubenko,  
K. S. Nikolayev

## SOLID ACTIVE MEDIA FOR TUNABLE LASERS ON THE BASIS OF DYE-DOPED POLYURETHANES

**Subject and purpose.** This article is devoted to a brief review of the main results of the research cycle aimed at developing solid active media based on dye-activated polyurethane compounds. The ultimate goal of these studies was the creation of solid-state active elements that make it possible to realize a wide-band solid-state dye laser (SSDL), which emits frequency-tunable radiation with a microsecond pulse duration.

**Methods and methodology.** The problem was solved mainly by experimental methods. At the same time, the studies carried out included a full range of works from the production of samples of solid-state active media to the study of the generation characteristics of the active elements created.

**Results.** In the course of the work, laser-active media based on industrial polyurethanes of various grades activated with Rhodamin 6G, Sulforhodamine 101, Oxazin 17, and Oxazin 1 dyes were created, and their spectral-luminescent characteristics were studied. Experimental samples of laser matrices were made. The optical properties of the media created were studied, and the influence of the technique of making samples on the nature of possible distortions of their optical homogeneity was determined. The emission ability of polyurethane matrices was studied. With transverse monochromatic excitation, laser emission on polyurethane matrices was obtained with an efficiency of 12 to 26% and energies from 23 to 127 mJ. Radiation resistance and possible service life of polyurethane media were investigated.

The thermo-optical properties of polyurethane active media and their effect on the directivity of SSDL radiation were studied. The effect of induced birefringence, which occurs under conditions of asymmetric pumping of microsecond duration, was observed. It was found that under such conditions, polyurethane active elements emit polarized radiation even when excited by depolarized light.

The possibilities of narrowing and tuning the emission spectrum of polyurethane matrices in dispersive resonators with angular and amplitude types of selection were investigated. The laboratory model of a tunable SSDL with replaceable polyurethane laser elements, generating a pulsed radiation of a microsecond duration in the spectral range of 565...700 nm, was created and tested.

**Conclusions.** The results of the performed studies allow us to conclude that industrial polyurethane compounds

can be successfully used as solid media for active elements of SSDL.

**Keywords:** solid-state dye laser, polyurethane active medium.

С. В. Николаев, В. В. Пожар, М. І. Дзюбенко,  
К. С. Николаев

## ТВЕРДОТІЛЬНІ АКТИВНІ СЕРЕДОВИЩА ДЛЯ ПЕРЕСТРОЮВАНИХ ЛАЗЕРІВ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНИХ БАРВНИКАМИ ПОЛІУРЕТАНІВ

**Предмет і мета роботи.** Статтю присвячено короткому огляду основних результатів циклу досліджень, спрямованих на розробку твердотільних активних середовищ на основі активованих барвниками поліуретанових компаундів. Кінцевою метою цих досліджень було створення твердотільних активних елементів, що дозволяють реалізувати широкодіапазонний твердотільний лазер на барвниках (ТЛБ), що генерує перестроюване за частотою випромінювання з мікросекундною тривалістю імпульсів.

**Методи і методологія роботи.** Поставлена задача вирішувалася переважно експериментальними методами. Проведені дослідження включали в себе повний цикл робіт – від виготовлення зразків твердотільних активних середовищ до вивчення генераційних характеристик створених активних елементів.

**Результати роботи.** У ході виконання роботи створено лазерно-активні середовища на основі промислових поліуретанів різних марок, активованих барвника-

ми Родамін 6G, Сульфородамін 101, Оксазін 17 і Оксазін 1, і досліджено їх спектрально-люмінесцентні характеристики. Виготовлено експериментальні зразки лазерних матриць. Вивчено оптичні якості створених середовищ, і визначено вплив методики виготовлення зразків на характер можливих спотворень їх оптичної однорідності. Вивчено генераційну спроможність поліуретанових матриць. При поперечному монохроматичному збудженні отримана лазерна генерація на поліуретанових матрицях з ефективністю від 12 до 26 % і енергією від 23 до 127 мДж. Досліджено променево стійкість і можливий ресурс роботи поліуретанових середовищ. Вивчено термооптичні властивості поліуретанових активних середовищ і їхній вплив на спрямованість випромінювання ТЛК. Виявлено ефект наведеного двоприменезаломлення, що виникає в умовах несиметричного накачування мікросекундної тривалості. Встановлено, що в таких умовах поліуретанові активні елементи генерують поляризоване випромінювання навіть при збудженні неполяризованим світлом. Досліджено можливості звуження і перестроювання спектра генерації поліуретанових матриць у дисперсійних резонаторах з кутовим і амплітудним типами селекції. Створено та випробувано лабораторний макет ТЛБ з керованим спектром зі змінними поліуретановими лазерними елементами, що генерує імпульсне випромінювання мікросекундної тривалості в спектральному діапазоні 565...700 нм.

**Висновок.** Результати проведених досліджень дозволяють зробити висновок, що промислові поліуретанові компаунди можуть бути успішно використані в якості твердих середовищ для активних елементів ТЛБ.

**Ключові слова:** твердотільний лазер на барвниках, поліуретанове активне середовище.