

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 621.373.8

Т.Н. КОПЫЛОВА¹, Е.Н. ТЕЛЬМИНОВ¹, Д.С. ТАБАКАЕВ^{1,4}, Р.М. ГАДИРОВ¹, Е.Н. НИКОНОВА^{1,4}, Т.А. СОЛОДОВА¹,
О.И. СИДОРОВ², Е.В. ЮРТОВ³, А.Г. МУРАДОВА³, М.П. ЗАЙЦЕВА³

**ГЕНЕРАЦИЯ ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ФЕНАЛЕМИНА 512
В ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРАХ***

Приведены результаты генерационных исследований эпоксидных полимерных композиций с феналемин-ном 512 и наночастицами ZnO. Показано, что введение наночастиц ZnO оказывает влияние на эффективность генерации, не снижая при этом ресурса работы. Материал перспективен для создания лазерно-активных сред.

Ключевые слова: лазерно-активные среды, вынужденное излучение, ресурс работы, эпоксидный полимер.

Введение

Лазеры на основе органических соединений являются уникальным типом лазеров, востребованных в различных областях науки и техники в силу, прежде всего, возможности генерировать лазерное излучение в широком спектральном диапазоне от УФ до ИК [1–5]. Особый интерес представляют твердотельные лазеры на основе органических соединений вследствие их компактности, малых габаритов, удобства в эксплуатации [6]. В качестве матриц для их создания широко используется полиметилметакрилат (ПММА) и композиции на его основе (ПММА-ТЭОС, ПММА-ГЕМА и др.), нанопористое стекло – полимер и др. Композиции на основе органического полимера и неорганических стекол особенно перспективны вследствие высокой лучевой стойкости и эффективности генерации активных сред на их основе.

Несомненный интерес для создания твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров на основе органических соединений представляют эпоксидные полимеры [7–10]. Термореактивные полимеры имеют ряд преимуществ по сравнению с термопластичными полимерами вследствие их большей твердости, высокого модуля упругости, теплостойкости. Последняя характеристика определяет более широкий температурный диапазон применения активных сред на основе термореактивных полимеров. Увеличению этого диапазона способствует более низкий температурный коэффициент показателя преломления эпоксидных полимеров по сравнению с ПММА.

Физико-химические характеристики густосетчатых полимеров [11, 12] слабо чувствительны к воздействию на уже готовый полимер тепловых, механических и электромагнитных полей в широком диапазоне. В то же время незначительные изменения химической структуры приводят к заметным изменениям физико-химических характеристик полимеров. Термореактивные полимеры, активированные красителями, перспективны для создания лазеров большой мощности [13].

Кроме того, несомненный интерес для квантовой электроники представляют полимерные композиты с введенными наночастицами ZnO, TiO₂ и др., поскольку они существенно улучшают их характеристики (эффективность преобразования, ресурс работы и др.).

В работе проведено исследование твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров на основе эпоксидных полимеров. В качестве лазерного органического соединения выбран феналемин 512 (Ф512) – эффективный лазерный краситель [14–17], генерирующий излучение в красном диапазоне спектра, важном для различных применений, в частности в медицине [18–21].

Объекты и методы исследования

Лазерные активные среды созданы путем активации эпоксидных полимеров Ф512 и их допирования наночастицами оксида цинка. Эпоксидные полимеры получены путём отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 (I) изометилтетрагидрофталевым ангидридом (II) в присутствии катализатора отверждения диметилбензиламина (III) (рис. 1).

* Работа выполнена в рамках проектной части госзадания № 16.578.2014/К Минобрнауки России.

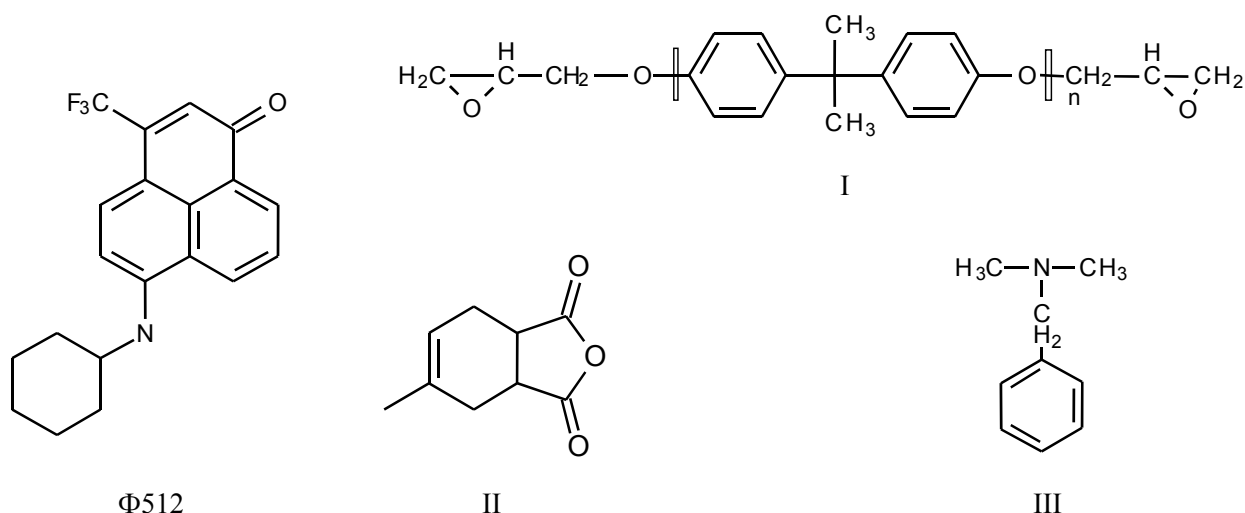
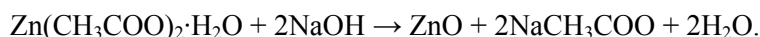


Рис. 1. Структурные формулы Ф512, эпоксидного олигомера (I), ангидрида (II) и катализатора отверждения (III)

Температура стеклования эпоксидных полимеров составляла около 135 °С. Феналемин 512 растворялся в эпоксидном олигомере при температуре 40–50 °С.

Наночастицы оксида цинка получены в результате реакции, протекающей при смешении растворов в изопропанол-ацетате цинка и гидроксида натрия при температуре 5–10 °С согласно реакции



Образовываемые наночастицы имели сферическую форму и размер (7 ± 1.5) нм. Раствор, содержащий наночастицы оксида цинка, смешивался с эпоксидным олигомером ЭД-20, после чего выпариванием удаляли изопропиловый спирт.

Концентрация красителя Ф512 в эпоксидном полимере 0.2 % соответствует $6.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрация красителя Ф512 в эпоксидном полимере 0.4 % – $1.38 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Для создания лазерных элементов из полимерных заготовок дисковой фрезой вырезались параллелепипеды размерами 10×5×5 мм на низких оборотах для предотвращения термического разложения матрицы и красителя. Далее, полученные заготовки шлифовались на шлифовально-полировальной машине Phoenix 4000 (Buehler). Подробно режимы полировки описаны в [22, 23].

Для исследования вынужденного излучения созданных твердотельных активных сред использовалась установка, схема которой изображена на рис. 2.

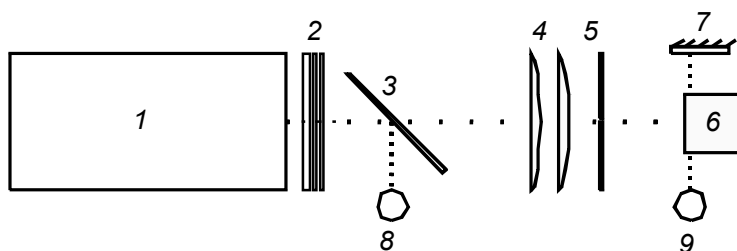


Рис. 2. Схема установки для исследования вынужденного излучения: 1 – лазер; 2 – нейтральные светофильтры; 3 – светоделительная пластина; 4 – цилиндрические линзы; 5 – диафрагма; 6 – исследуемый образец; 7 – глухое зеркало; 8, 9 – измерители энергии или спектра

В качестве источника накачки 1 использовался АИГ:Nd³⁺-лазер LQ-529B (Solar) с генератором второй гармоники. Излучение лазера ослаблялось калиброванными светофильтрами 2 и часть его (~5 %) отводилась светоделителем 3 на опорный детектор Gentec DUO с пироэлектрической головкой ED-100A-UV 8. Остальное излучение фокусировалось двумя взаимно перпендикулярными цилиндрическими линзами 4 и диафрагмой 5 на передней грани образца 6 в полосу размерами 10×0.5 мм. Резонатор формировался боковой гранью образца и глухим зеркалом 7. Излуче-

ние генерации регистрировалось измерителем энергии Ophir NOVA II с пироэлектрической головкой PE50 9 или CCD-спектрометром AvaSpec-2048-2 (Avantes) в случае регистрации спектра.

Обсуждение результатов

На рис. 3 приведены зависимости пропускания образцов чистых эпоксидных матриц Ξ_0 и допированных наночастицами Ξ_{ZnO} от длины волны и плотности мощности возбуждающего излучения без учета отражения от поверхности образцов при нормальном падении. Видно, что в области накачки на длине волны 532 нм образцы прозрачны и их пропускание не зависит от плотности мощности.

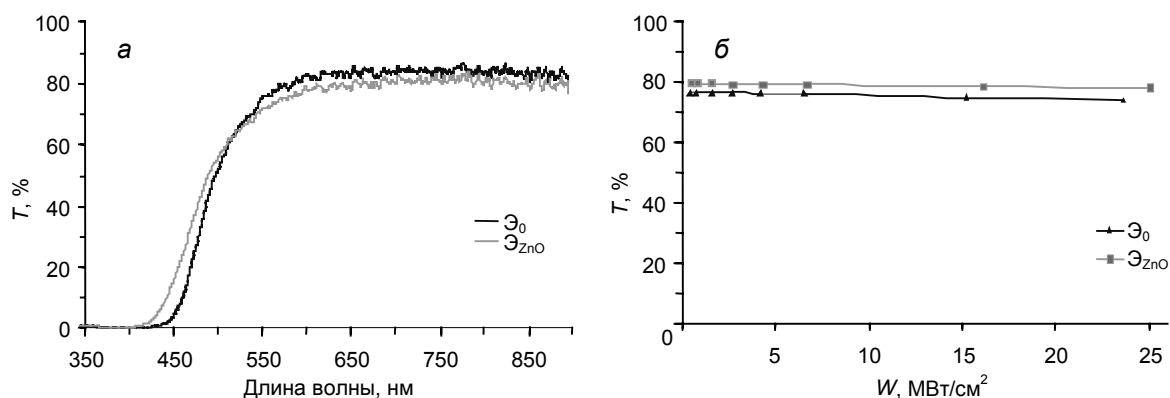


Рис. 3. Зависимость пропускания от длины волны (а) и плотности мощности излучения (б)

Генерационные характеристики Ф512 в чистой эпоксидной матрице и в матрице с наночастицами приведены в таблице. Генерация Ф512 концентрации 0.2 % в эпоксиполимере наблюдается на $\lambda = 607$ нм, пороговый уровень плотности мощности накачки $W_{\text{порог}} = 0.6$ МВт/см^2 . С увеличением плотности мощности накачки до 7 МВт/см^2 и добавлением наночастиц генерация усиливается. При увеличении концентрации Ф512 до 0.4 % КПД генерации падает до 5 %.

Генерационные характеристики исследованных образцов

Образец	$C(\text{Ф512}), \%$	$C(\text{ZnO}), \%$	$\lambda_{\text{ген}}, \text{нм}$	$\Delta\lambda, \text{нм}$	КПД, %	$W_{\text{порог}}, \text{МВт/см}^2$	$N_{50} \cdot 10^{-3}$
ЭФ4	0.4	0	604	6	5	1.5	-
ЭФ4Zn	0.4	0.01	609	7	7.5	0.8	-
ЭФ2	0.2	0	607	7	21	0.6	17
ЭФ2Zn	0.2	0.01	600	6	20	1.0	17

Зависимость КПД генерации образцов от плотности мощности накачки приведена на рис. 4, а. Видно, что рост КПД происходит при плотностях мощности до 30 МВт/см^2 . Выше этой величины плотности мощности падение КПД не наблюдается вследствие малых изменений показателя преломления среды, что говорит о перспективности созданных композиций. Обращает на себя внимание тот факт, что при разном соотношении изучающих молекул и наночастиц ZnO зависимости КПД от плотности мощности различны. При больших концентрациях красителя введение наночастиц ZnO концентрации 0,01 % КПД несколько увеличивается. Максимальный КПД генерации Ф512 с концентрацией 0.2 % достигает 21 %, а при концентрации 0.4 % падает до 5 %. Необходимо продолжить исследование влияния соотношения между излучающими молекулами и наночастицами на эффективность излучения активных сред.

На рис. 4, б приведены результаты исследования ресурса работы активных сред, зарегистрированных при плотности мощности накачки 12 МВт/см^2 и частоте следования импульсов накачки 2 Гц. Видно, что введение наночастиц не снижает ресурса работы активных сред, при этом падение КПД в 2 раза достигается при 17 000 импульсах. При этом, несмотря на невысокий ресурс работы, разрушение матрицы не наблюдается, что говорит о ее стабильности.

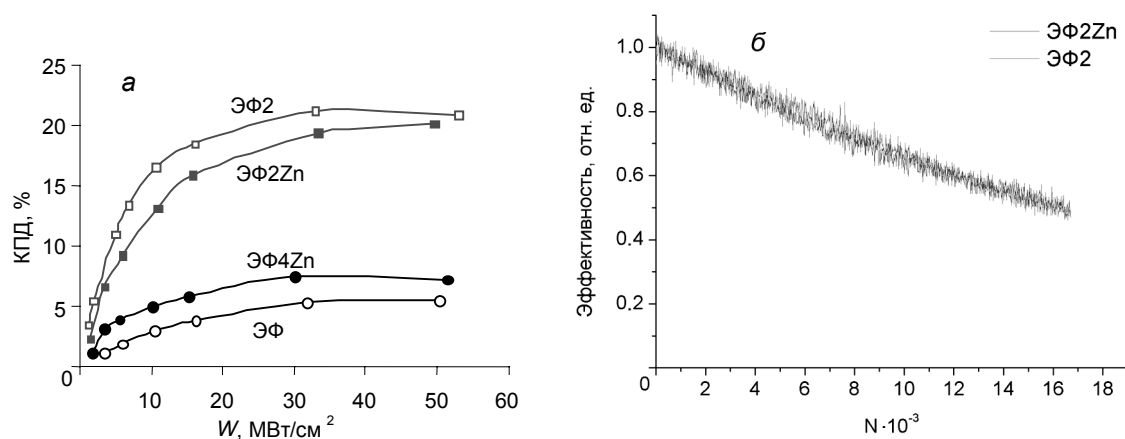


Рис. 4. Зависимости КПД генерации образцов от плотности мощности накачки (а) и ресурса работы образцов (б)

Заключение

В ходе проведенных исследований созданы активные среды лазеров на основе эпоксидных полимеров, активированных феналеминем 512.

Определены характеристики активных сред: длина волны генерации, пороговый уровень плотности мощности накачки, ширина полосы генерации, коэффициент полезного действия генерации, ресурс работы активных сред.

Установлено что допирование активных сред лазеров наночастицами оксида цинка может оказать влияние на генерацию лазерного излучения, однако следует подобрать оптимальные концентрации и лазерного вещества, и наночастиц.

Всё вышесказанное позволяет сделать заключение, что создание лазерно-активных сред с наночастицами представляет несомненный интерес.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Безродный В.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. и др. // ЖТФ. – 2001. – Т. 71. – № 7. – С. 72–78.
- Копылова Т.Н., Майер Г.В., Резниченко А.В. и др. // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30. – № 5. – С. 387–392.
- Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В. и др. // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32. – № 8. – С. 669–674.
- Алдэг Г.Р., Долотов С.М., Колдунов М.Ф. и др. // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30. – № 11. – С. 954–958.
- Garcia-Moreno I., Costela A., Martin V., et al. // Adv. Funct. Mater. – 2009. – V. 19. – P. 2547–2552.
- Ramirez M.G., Boj P.G., Navarro-Fuster V., et al. // Opt. Express. – 2011. – V. 19. – No. 23. – P. 22443–22454. DOI: 10.1364/OE.19.022443.
- Берманс Т.Б., Зайцев Ю.С., Костенич Ю.В. и др. // Журн. прикл. спектр. – 1987. – Т. 47. – № 4. – С. 569–573.
- Баранов Н.Н., Ярославцев В.Г., Сахнов Т.В. и др. // Пластические массы. – 1993. – № 6. – С. 39–42.
- Коробкин Ю.В., Сидоров О.И., Студенов В.Б. // ЖТФ. – 1997. – Т. 10. – № 10. – С. 71–76.
- Сидоров О.И. // Пластические массы. – 2007. – № 1. – С. 33–40.
- Сидоров О.И., Коробков Ю.В., Студенов В.Б. // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 1999. – № 1. – С. 24–28.
- Козырев А.А., Горин Д.А., Кособудский И.Д. и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 3. – С. 9–23.
- Connel O. and Saitott R.M. // Opt. Eng. – 1983. – V. 22. – No. 4. – P. 393–398.
- Копылова Т.Н., Майер Г.В., Резниченко А.В. и др. // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30. – № 5. – С. 387–392.
- Майер Г.В., Копылова Т.Н., Светличный В.А. и др. // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37. – № 1. – С. 53–59.
- Копылова Т.Н., Светличный В.А., Майер Г.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2003. – Т. 46. – № 5. – С. 33–39.

17. Светличный В.А., Копылова Т.Н., Майер Г.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2005. – Т. 48. – № 9. – С. 12–16.
18. Fioramonti P., De Santo L., Ruggieri M., et al. // Aesth. Plast. Surg. – 2014. – V. 38. – P. 192–198.
19. Nouri K., Rivas M.P., Stevens M., et al. // Lasers Med. Sci. – 2009. – V. 24. – P. 801–810.
20. Nouri K., Elsaie M.L., Vejjabhinanta V., et al. // Lasers Med. Sci. – 2010. – V. 25. – P. 121–126.
21. Alonso-Castro L., Ríos-Buceta L., Boixeda P., et al. // Lasers Med. Sci. – 2015. – V. 30. – No. 7. – P. 2009–2014.
22. Аймуханов А.К., Ибраев Н.Х., Селиверстова Е.В. и др. // Оптика атмосферы и океана. – 2013. – Т. 26. – № 10. – С. 871–876.
23. Valiev R.R., Telminov E.N., Solodova T.A., et al. // Chem. Phys. Lett. – 2013. – V. 588. – P. 184–187.

¹ Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 20.04.16.

² ФГУП «ФЦДТ «Союз», г. Дзержинский, Россия

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Копылова Татьяна Николаевна, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией, e-mail: kopylova@phys.tsu.ru;

Тельминов Евгений Николаевич, к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотр., e-mail: telminov@sibmail.com;

Табакаев Дмитрий Сергеевич, магистрант НИ ТГУ, техник СФТИ ТГУ, e-mail: dstabakaev@gmail.com;

Гадиров Руслан Магомедтахирович, к.х.н., ст. науч. сотр., e-mail: grm882@ngs.ru;

Никонова Елена Николаевна, аспирантка НИ ТГУ, мл. науч. сотр. СФТИ ТГУ, e-mail: ponyavina@ngs.ru;

Солодова Татьяна Александровна, к.ф.-м.н., науч. сотр., e-mail: polymer@ngs.ru;

Сидоров Олег Иванович, к.х.н., нач. лаборатории, e-mail: sidorov.o.i@mail.ru;

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., чл.-корр. РАН, профессор, и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: nanomaterial@mail.ru;

Мурадова Айтан Галандар кызы, к.х.н., доцент кафедры, e-mail: aytanmuradova@gmail.com;

Зайцева Мария Павловна, аспирантка, ведущ. инженер кафедры, e-mail: zaytseva.maria.1993@mail.ru.