ФИЗИКА

УДК 621.373.8

Е.Н. ТЕЛЬМИНОВ^{1,2}, Е.Н. НИКОНОВА^{1,2}, Т.Н. КОПЫЛОВА¹, Т.А. СОЛОДОВА¹, С.Ю. НИКОНОВ¹, Р.М. ГАДИРОВ¹, А.Е. КУРЦЕВИЧ²

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРНО-АКТИВНЫЕ СРЕДЫ СИНЕ-ЗЕЛЕНОГО ДИАПАЗОНА СПЕКТРА ДЛЯ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ^{*}

Приведены результаты спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик замещенных 1,3-оксазолов и 1,3,4-оксадиазолов, излучающих в сине-зеленом диапазоне спектра. Для некоторых соединений достигнуты КПД 40 и 38 % при плотности мощности накачки 7 МВт/см². Показана широкодиапазонная перестройка 34 нм в сине-зеленой области спектра при ширине линии генерации 0.012 нм. Определен ряд лазерно-активных соединений с хорошей растворимостью в метилметакрилате, способных эффективно генерировать лазерное излучение.

Ключевые слова: генерация, сине-зеленый диапазон, лазеры на красителях, перестройка лазерного излучения.

Введение

В настоящее время лазерным излучением перекрыт весь видимый диапазон спектра, однако перестраиваемых когерентных источников до сих пор недостаточно. Лазеры на красителях остаются непревзойденными перестраиваемыми источниками когерентного излучения по ряду параметров (расходимости, ширине линии излучения, диапазону перестройки на одном соединении) по сравнению с другими.

Достигнуты определенные успехи в создании твердотельных сред для перестраиваемых лазеров на красителях в красном диапазоне спектра [1–3]. Однако существует пробел лазерно-активных сред, эффективно излучающих в сине-зеленом диапазоне, перспективных для разработки твердотельных перестраиваемых лазеров.

Работа посвящена поиску новых эффективных лазерно-активных сред, генерирующих в синезеленом диапазоне спектра, и созданию на их основе твердотельных сред для перестраиваемых лазеров.

В качестве источника накачки в настоящее время широко используются 2-я (532 нм), 3-я (355 нм) и 4-я (266 нм) гармоники твердотельного YAG:Nd³⁺-лазера. Такие лазеры получили распространение в связи с разработкой ламп накачки с большим ресурсом работы, а также эффективных нелинейных сред для получения гармоник YAG:Nd³⁺-лазера.

Что касается твердотельной матрицы, пригодной для допирования красителем, и накачки излучением 3-й гармоникой (355 нм) YAG:Nd³⁺-лазера, то наиболее подходящей является полиметилметакрилат (ПММА), который сохраняет свои фотостойкие свойства и прозрачность в данных условиях. Все используемые красители подбирались с учетом их хорошей растворимости в метилметакрилате (ММА).

Объекты и методы исследования

В качестве органических красителей были выбраны замещенные 1,3-оксазолов и 1,3,4-оксадиазолов, эффективно излучающие свет в синей области спектра. Структурные формулы исследованных веществ приведены на рис. 1. Пути синтеза, а также фотофизические свойства подобных соединений хорошо описаны в [4, 5].

Главным критерием выбора соединений была их хорошая растворимость в MMA с сохранением высокой эффективности преобразования энергии, поскольку конечной целью является создание твердотельных лазерно-активных органических сред.

Концентрация растворов органических соединений для спектроскопических измерений составляла $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а для лазерно-активных растворов подбиралась исходя из условий возбуждения и с учетом поглощения на длине волны 355 нм.

^{*} Работа выполнена в рамках научного проекта (№ 8.1.46.2018) при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.



2-(пиридин-4-ил)-5-(3.4,5-триметилфенил)оксазол





5-(4-хлорфенил)-2-(пиридин-4-ил)оксазол



СЗ 4 2-(4-(трет-бутил)фенил)-5-(4-(5-фенилоксазол-

2-ил)фенил)-1,3,4-оксадиазол

1,4-бис(5-(2,5-диметилфенил)оксазол-2-ил)бензол





2-(4-(3,5-дифенил-4,5-дигидро-1Н-пиразол-1-ил)фенил)-5-(нафтален-1-ил)-1,3,4-оксадиазол

Рис. 1. Структурные формулы исследованных веществ

Аппаратура и методика эксперимента

Спектрально-люминесцентные характеристики растворов регистрировались с помощью спектрофлуориметра CM 2203 (Solar). Для измерения энергетических характеристик растворов использовались измерители энергии OPHIR NOVA II и Gentec DUO с пьезоэлектрическими головками. Спектры регистрировались оптоволоконным спектрометром AvaSpec. Исследования зависимостей преобразования энергии накачки в излучение генерации производилось на установке, схема которой представлена на рис. 2. Накачка производилась 3-й гармоникой YAG:Nd³⁺-лазера LQ 529 (So-



Рис. 2. Схема установки для измерения спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик: LQ-529B – YAG:Nd³⁺-лазер; F – система нейтральных светофильтров; LS – оптическая система формирования геометрии излучения накачки; R – «глухое» зеркало; G – измеритель энергии Gentec; C – кювета с исследуемым соединением; Ava – спектрометр Avantes; Oph – измеритель энергии OPHIR NOVA II; S – светоделительная пластина

lar). В экспериментах реализована поперечная схема возбуждения. Для изменения плотности мощности накачки применялась система нейтральных светофильтров. Оптическая система формировала геометрию накачки 0.4×9.5 мм. При исследованиях генерационных характеристик в неселективном и селективном резонаторе использовалась кварцевая кювета (Hellma) с активной длиной 1 см. Ширина линии генерации регистрировалась с помощью спектрометра Solar SHR (Solar).

Квантовый выход люминесценции γ определялся относительным методом [6]. В качестве стандарта использовался метанольный раствор 2,5-дифенилоксазола (PPO, CAS 92-71-7) (γ = 0.5).

Перестройка лазерного излучения осуществлялась в генераторе, собранном по схеме Литтмана [7]. В таких схемах достигаются низкие пороговые уровни генерации и высокие эффективности преобразования излучения, сочетающиеся с хорошей расходимостью и узкой шириной линии генерации [8]. Кроме того, схема Литтмана обеспечивает наименьшую длину резонатора и позволяет перестраивать длину волны генерации по всему контуру усиления активной среды. На рис. 3 представлена оптическая схема лазера с селективным резонатором.



Рис. 3. Оптическая схема лазера с селективным резонатором (*a*) и фотография генератора (δ): *R* – «глухое» зеркало; С – кювета с исследуемым соединением; Р – излучение накачки; DG – дифракционная решетка; *R*_t – «глухое» зеркало для перестройки длины волны излучения; Ет – выходное излучение; *R*_h – дополнительное зеркало, используемое для настройки резонатора

Резонатор состоял из дифракционной решетки (DG), установленной под углом 87° к падающему излучению, и двух «глухих» алюминиевых зеркал обратной связи (R и R_t), с помощью поворота одного из них (R_t), установленного в первом порядке дифракции, осуществлялась перестройка длины волны генерации. Вывод излучения генерации (Em) осуществлялся из нулевого порядка дифракции.

Обсуждение результатов исследования

В ходе исследований получены спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики замещенных 1,3-оксазолов и 1,3,4-оксадиазолов в растворах ММА при фотовозбуждении 3-й гармоникой YAG:Nd³⁺-лазера (355 нм). Результаты спектроскопических, флуоресцентных и генерационных характеристик растворов исследованных соединений приведены в таблице и на рис. 4.

Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики замещенных 1,3-оксазолов и 1,3,4-оксадиазолов

Вещество	λ _{тах погл} , НМ	λ _{тах люм} , НМ	Δλ _{1/2 люм} , НМ	λ _{max ген} , ΗΜ	η, %	$W_{\rm Hak},$ MBT/cm ²	ү (метанол)
C3 1	323	395	67	394	14	11	0.82
C3 2	324	382	53	382	10	35	0.60
C3 3	361	423	79	423	40	7	0.97
C3 4	350	413	58	415	38	7	0.89
C3 5	336	390	63	390	30	7	0.62

Примечание. у – квантовый выход люминесценции.



Рис. 4. Спектры поглощения (кр. 1) и люминесценции (кр. 2), длина волны накачки 355 нм (кр. 3) и длина волны генерации (кр. 4)

Из исследованных лазерно-активных сред эффективными оказались соединения СЗ 3 и СЗ 4. У них хорошо совпадают спектры поглощения с длиной волны накачки. Длина волны генерации составляет 423 и 415 нм соответственно при ширине спектра на полувысоте 4 нм. Достигнуты эффективности преобразования излучения 40 и 38 % при плотности мощности накачки 7 МВт/см².

Что касается C3 5, то эффективность составила 30 %, что, по-видимому, связано с низким квантовым выходом флуоресценции, который ниже чем C3 3 и C3 4.

Поскольку соединения C3 1, C3 2 и C3 5 имеют поглощение на длине волны 308 нм выше, чем на 355 нм, то перспективно использовать для получения максимального КПД эксимерный лазер Xe–Cl (308.2 нм).

Исследование зависимостей КПД от плотности мощности накачки возбуждающего излучения позволило установить, что они имеют экстремальный характер и при возрастании плотности мощности возбуждающего излучения КПД снижаются. Из-за различий строения молекул активной

среды и совокупности фотофизических процессов, протекающих в них, зависимости носят различный характер. Уменьшение КПД преобразования в области высоких плотностей мощности накачки (25–35 MBT/cm²) может быть связано с ростом потерь в течение импульса генерации. Природа потерь может быть обусловлена неселективными термооптическими искажениями, возникающими из-за «сброса» в растворитель стоксовых потерь [9].

На рис. 5 приведена зависимость преобразования излучения накачки в излучение генерации. Наиболее эффективным оказалось соединение СЗ 3 при оптимальной плотности мощности накачки 10–15 МВт/см².



Рис. 5. Зависимость преобразования излучения накачки в излучение генерации

Наименьшую эффективность показал C3 2, причем при плотности мощности более 35 MBт/см² эффективность оказалась выше, чем при 11 MBт/см², что может быть связано с низким поглощением на длине волны накачки и высоким порогом генерации. То есть проявляется суммарный эффект от конкуренции процессов послепорогового роста генерации и образования оптической неоднородности из-за высокой плотности мощности накачки. Для соединений C3 3, C3 4 и C3 5 оптимальная плотность мощности составила около 8 MBт/см². Это является типичным для многих эффективных органических лазерно-активных сред, генерирующих в видимом диапазоне. Для C3 5 зарегистрировано резкое снижение КПД при увеличении плотности мощности накачки по сравнению с другими, что говорит о наличии каких-то других фотофизических процессов (например, возможно наличие триплет-триплетного поглощения).

Для демонстрации возможности получения перестройки длины волны генерации была выбрана наиболее эффективная лазерно-активная среда на основе C3 5 с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Кювета с раствором помещалась в вышеописанный селективный резонатор.



Рис. 6. Диапазон перестройки C3 3 (1,4-бис(5-(2,5-диметилфенил)оксазол-2-ил)бензол) в растворе ММА ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и спектр люминесценции

При оптимальной плотности мощности накачки 8 МВт/см² была получена перестройка длины волны генерации в диапазоне 416–450 нм (34 нм), при этом ширина линии генерации составила 0.012 нм.

Заключение

Таким образом, определен ряд лазерно-активных соединений с хорошей растворимостью в ММА и способных эффективно генерировать излучение в сине-зеленом диапазоне. Для соединений СЗ 3 (1,4-бис(5-(2,5-диметилфенил)оксазол-2-ил)бензол) и СЗ 4 (2-(4-(трет-бутил)фенил)-5-(4-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил)-1,3,4-оксадиазол) достигнуты КПД 40 и 38 % при плотности мощности накачки 7 МВт/см². На соединении СЗ 3 (1,4-бис(5-(2,5-диметилфенил)оксазол-2-ил)бензол) показана широкодиапазонная перестройка длины волны генерации 34 нм в сине-зеленой области спектра при ширине линии на полувысоте 0.012 нм.

В дальнейшем планируется синтез твердотельных лазерно-активных сред под накачку 3-й гармоникой YAG:Nd³⁺ на соединениях C3 3 (1,4-бис(5-(2,5-диметилфенил)оксазол-2-ил)бензол) и C3 4 (2-(4-(трет-бутил)фенил)-5-(4-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил)-1,3,4-оксадиазол) и создание твердотельного перестраиваемого лазера на красителях в сине-зеленом диапазоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Minaev B.F., Valiev R.R., Nikonova E.N., et al. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. No. 10. P. 1948-1956.
- Valiev R.R., Telminov E.N., Solodova T.A., et al. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 588. -P. 184-187.
- Копылова Т.Н., Ануфрик С.С., Майер Г.В. и др. // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 10. – С. 32–37.
- 4. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1984. 336 с.
- 5. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Препаративная химия органических люминофоров. Харьков: Фолио, 1997. 208 с.
- 6. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science & Business Media, 2010. 954 p.
- 7. Littman M.G. // Appl. Opt. 1984. V. 23. Iss. 24. P. 4465-4468.
- Копылова Т.Н., Светличный В.А., Дегтяренко К.М. и др. // Изв. вузов. Физика. 2009. – Т. 52. – № 7. – С. 3–8.
- 9. Берик Е., Давыденко В. // Известия АН Эстонии. Физ. Матем. 1990. Т. 39. № 1. С. 46–51.

¹Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова

Томского государственного университета, г. Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, Россия

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

- Копылова Татьяна Николаевна, д.ф.-м.н., профессор, зав. лаб. органической электроники, e-mail: kopylova@phys.tsu; Солодова Татьяна Александровна, к.ф.-м.н., науч. сотр., e-mail: polymer@sibmail.com;
- Никонов Сергей Юрьевич, к.ф.-м.н., науч. сотр., e-mail: sergrff@ngs.ru;
- Гадиров Руслан Магомедтахирович, к.х.н., ст. науч. сотр., e-mail: grm882@ngs.ru;
- **Курцевич** Александр Евгеньевич, студент, e-mail: koall1996@yandex.ru.

Поступила в редакцию 22.08.18.

Тельминов Евгений Николаевич, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. СФТИ ТГУ, доцент НИ ТГУ, e-mail: telminov@ngs.ru;