Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П. Н. Лебедева
Российской академии наук

На правах рукописи

Бурдукова Ольга Александровна

Лазеры на красителях видимого спектрального диапазона с полупроводниковой накачкой

Специальность 01.04.05 — Оптика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук, доцент
Петухов Владимир Андреевич

Москва — 2020

Оглавление

Стр.

Введение 5

Глава 1. Литературный обзор 13
1.1 Особенности лазеров на красителях 14
1.2 Накачка красителей импульсными лампами и лазерами 17
1.3 Диодная накачка лазеров на красителях 20

Глава 2. Новые эффективные лазерные красители для красной области спектра 24
2.1 Экспериментальные установки для исследования генерационных характеристик красителей 25
2.2 Результаты измерений генерационных характеристик 28
2.2.1 Перииндеионы 28
2.2.2 Производные пиронов 32
2.3 Выводы к главе 2 35

Глава 3. Лазер на красителях с поперечной диодной накачкой . 37
3.1 Полупроводниковая накачка: 445 нм диоды NDB7K75 37
3.2 Схема оптической накачки 39
3.3 Отбор лазерных красителей для накачки 445 нм диодами 42
3.4 Схема резонатора для лазера на красителях с поперечной диодной накачкой 47
3.4.1 Частичная компенсация астигматизма 49
3.4.2 Оптимальное пропускание выходного зеркала 53
3.5 Генерационные характеристики лазера на красителях с поперечной диодной накачкой 55
3.5.1 Широкополосный резонатор 55
3.5.2 Селективный резонатор 57
3.6 Выводы к главе 3 60

Глава 4. Лазер на красителях с продольной диодной накачкой . 62

Стр.

4.1 Полупроводниковая накачка: 513 нм диоды NDG7475 63
4.2 Схема резонатора для лазера на красителях с продольной диодной накачкой 65
4.3 Генерационные характеристики лазера на красителях с продольной диодной накачкой 68
4.3.1 Широкополосный резонатор 68
4.3.2 Селективный резонатор 71
4.4 Выводы к главе 4 74

Глава 5. Полимерный лазер на красителях с накачкой полупроводниковыми лазерами 76
5.1 Генерационные характеристики полимерного лазера на красителях с диодной накачкой 79
5.1.1 Широкополосный резонатор 79
5.1.2 Селективный резонатор 82
5.2 Выводы к главе 5 84

Глава 6. Синхронизация продольных мод в лазере на красителях с накачкой полупроводниковыми лазерами 86
6.1 Лазерный краситель и пассивный затвор для режима синхронизации мод 87
6.2 Схема резонатора для режима синхронизации мод в лазере на красителях с диодной накачкой 88
6.3 Синхронная накачка 91
6.4 Выводы к главе 6 95

Заключение 97

Список сокращений и условных обозначений 99

Список литературы 100

Список рисунков 113

Список таблиц 117

Приложение А. Структурные формулы красителей 118

Введение

В настоящее время одними из востребованных источников лазерного излучения в научных исследованиях и прикладных разработках являются лазеры с перестройкой длины волны генерации [1—3]. С помощью перестраиваемых лазеров проводятся исследования и решаются прикладные задачи в таких областях как астрономия, медицина, спектроскопия, разделение изотопов и др. [2] В течение продолжительного времени, начиная с появления первых лазеров на красителях в 1966 году и до середины 80-х годов, основными источниками перестраиваемого по длине волны излучения в видимом, ближнем УФ и ИК диапазонах были лазеры на красителях [2; 4]. В последующие годы большое распространение получили перестраиваемые твердотельные лазеры на титане в сапфире ($\Delta\lambda \approx 660 - 1180$ нм), александрите ($\Delta\lambda \approx 720 - 820$ нм), хроме в кольквииритах ($\Delta\lambda \approx 720 - 1110$ нм) [3]. На текущий момент в лазерно–оптической отрасли представлено множество лазеров на этих средах, а преобразование излучения этих генераторов в высшие гармоники позволяет получать перестройку генерации, короткие и ультракороткие импульсы в областях спектра $\approx$ 190—540 нм и $\approx$ 680—1100 нм. Однако, как показывают приведенные выше данные, желто–зеленый диапазон длин волн (от 540 до 680 нм) не перекрывается полностью существующими твердотельными лазерами и их гармониками, и поэтому лазеры на красителях до сих пор востребованны в данном спектральном диапазоне. Кроме того, вышеперечисленные лазеры с короткими и ультракороткими импульсами на кристаллах весьма дороги и сложны в обслуживании, так как резонатор с керровской линзой требует очень точной настройки и высокой механической стабильности, что значительно ограничивает области их применения.

Актуальность темы. На сегодняшний день актуальной является задача создания эффективного, малогабаритного, перестраиваемого по длине волны лазерного источника коротких и ультракоротких импульсов (УКИ) в диапазоне 500—700 нм. Этот диапазон видимого спектра крайне востребован в таких приложениях, как лазерная спектроскопия [5; 6], офтальмология [7; 8], дерматология [9], разделение изотопов [10; 11], лазерное охлаждение [12; 13], конфокальная микроскопия [14] и в других областях. В желто–зеленом диапазоне спектра на данный момент доступны отдельные линии лазерных ис-

точников [15]: 568 нм (криптоновый лазер), 578 нм (лазер на парах меди) и 543 нм, 552 нм, 556 нм, 561 нм, 569—582 нм, 577 нм, 588 нм, 589 нм, 593 нм, 604 нм, 607 нм (твердотельные лазеры с диодной накачкой — DPSS [16—20]). В случаях, когда требуются другие длины волн или же плавная перестройка в этом диапазоне, источниками излучения могут быть лазеры на красителях (ЛК). В качестве альтернативы ЛК можно рассматривать параметрические генераторы [21]. Однако, высокая стоимость параметрических генераторов во многом ограничивает их применения. Таким образом, существует потребность в более простых и дешевых лазерах на красителях с короткими и ультракороткими импульсами видимого диапазона спектра 500—700 нм с возможностью широкой перестройки длины волны генерации в этом спектральном диапазоне.

К настоящему моменту существенная доля стоимости лазеров на красителях приходится на систему накачки, поэтому замена традиционных источников возбуждения красителей на полупроводниковые лазеры позволит реализовать низкое энергопотребление и компактность ЛК, а также значительно снизить их стоимость. Как правило, для комфортной работы с лазерами на красителях требуются довольно мощные источники накачки, с пиковой мощностью более одного ватта. В течение долгого времени в качестве наиболее подходящих источников накачки для непрерывных ЛК применялись аргоновый [22—24] или криптоновый [25; 26] лазеры. Эти лазеры обладают высокой мощностью излучения генерации и отличными пространственными параметрами выходного пучка. При фокусировке выходного излучения, они обеспечивают плотность мощности на активном элементе порядка $10^6\,\text{Вт}/\text{см}^2$. Обеспечить такую высокую интенсивность, используя в качестве источника накачки лазерные диоды видимого диапазона, затруднительно.

Интерес к использованию полупроводниковой накачки в перестраиваемых лазерах ощутимо возрос благодаря значительному прогрессу в разработках мощных лазерных диодов видимого диапазона. На сегодняшний день уже осуществлены успешные эксперименты по накачке лазерными диодами перестраиваемых лазеров на трехвалентном хроме в кольквиритах (Cr:Colquiirites) [27—34], титане в сапфире (Ti:Sapphire) [35—40] и александрите [41—44].

Работы, посвященные использованию лазерных диодов для накачки лазеров на красителях, появлялись в течение многих лет, однако эффективность таких лазеров была крайне низкой [45—52]. В этих работах КПД либо не превышал 2 %, либо вовсе не измерялся. Появление синих (445 нм) лазерных диодов

с мощностью около 1,7 Вт в непрерывном режиме привело к значительному прогрессу в диодной накачке ЛК: к 2015 году в работе [53] удалось достичь 8,8 % КПД для полимерного ЛК. Стоит отметить, что в работе [53] накачка ЛК осуществлялась короткими импульсами излучения (длительностью 100 нс) двух таких диодов с превышением их максимально допустимого тока на порядок. В 2013 году фирма Nichia выпустила мощные зеленые лазерные диоды ($\lambda = 520\,$нм, $P = 1\,$Вт), что дало возможность значительно продвинуться в работах по диодной накачке лазеров на титане в сапфире [38; 54; 55], так как излучение с длиной волны $\lambda = 520\,$нм больше подходит для накачки этих кристаллов [36; 38]. Исследования, посвященные полупроводниковой накачке такими диодами лазеров на красителях, были впервые осуществлены в 2018 году нашей группой в ФИАНе. С каждым годом мощность лазерных диодов видимого диапазона растет, кроме того, эти лазеры коммерчески доступны и недороги ($\sim$ 100 \$ за один диод). В связи с этим, работы по разработке оптимальных схем накачки и резонаторов перестраиваемых лазеров на красителях, а также по отбору подходящих для диодной накачки лазерных красителей являются актуальными и на данный момент.

Диссертация посвящена разработке и исследованию эффективных перестраиваемых лазеров на красителях видимого диапазона ($500 - 700\,$нм) с короткими импульсами ($10^{-7} - 10^{-10}\,$с) и накачкой полупроводниковыми лазерными диодами.

Целью данной работы является разработка и реализация эффективных перестраиваемых лазеров на красителях с импульсной накачкой полупроводниковыми лазерами.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследовать генерационные характеристики ряда впервые синтезированных красителей класса пиронов и перинденонов и отобрать наиболее подходящие для полупроводниковой накачки вещества.
2. Исследовать и экспериментально реализовать различные типы накачки и схемы резонаторов, оптимальных для полупроводниковой накачки лазеров на красителях.
3. Разработать и экспериментально реализовать импульсную накачку полупроводниковыми лазерами жидкостных и полимерных лазеров на красителях.

4. Реализовать перестройку длины волны генерации в лазерах на красителях с полупроводниковой накачкой и исследовать их генерационные характеристики.
5. Экспериментально осуществить режим синхронизации продольных мод в лазере на красителях с полупроводниковой накачкой.

Научная новизна:

1. Измерены генерационные характеристики для растворов 37 новых лазерных красителей класса перинденонов и пиронов. Лучшие из исследованных веществ не уступают по эффективности генерации и спектральному диапазону перестройки широко используемым красителям.
2. Предложен и впервые реализован импульсный перестраиваемый лазер на красителях с поперечной накачкой полупроводниковыми лазерами ($\lambda = 445$ нм) в трехзеркальной схеме резонатора с полным внутренним отражением и частичной компенсацией астигматизма.
3. Впервые реализованы импульсные перестраиваемые лазеры на растворах красителей и на красителях в полимерных матрицах с квазипродольной накачкой полупроводниковыми лазерами ($\lambda = 513$ нм) в трехзеркальной схеме резонатора.
4. Впервые продемонстрирован режим синхронизации продольных мод в импульсном перестраиваемом лазере на красителях при синхронной накачке полупроводниковыми лазерами.

Практическая значимость данной диссертации заключается в разработке и создании эффективных перестраиваемых лазеров на красителях, накачиваемых полупроводниковыми лазерами. Это является необходимым шагом на пути к созданию недорогих, компактных и эффективных лазерных источников, позволяющих осуществлять перестройку длины волны генерации в желто–зеленой области спектра (500—700 нм) и получать ультракороткие импульсы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Среди недавно синтезированных соединений класса пиронов и перинденонов найдены новые красители, обеспечивающие эффективную лазерную генерацию в оранжевой и красной областях спектра.
2. Жидкостный и полимерный лазеры на красителях видимого спектрального диапазона, реализованные по схемам с квазипродольной накачкой

полупроводниковыми лазерами, обладают высоким КПД (в десятки процентов) и широкой областью перестройки (более шестидесяти нанометров).

3. Схема трехзеркального резонатора с компенсацией астигматизма и полным внутренним отражением генерируемого излучения в кювете с раствором красителя позволяет получить в лазере на красителях перестраиваемую в широком диапазоне (500—700 нм) генерацию при поперечном возбуждении активной среды полупроводниковыми лазерами.
4. Использование полупроводниковых лазеров видимого диапазона для возбуждения лазера на красителе позволяет осуществить режим синхронизации продольных мод и получить субнаносекундные импульсы. Продемонстрированная длительность импульсов при синхронной диодной накачке с использованием пассивного затвора составляет около 100 пс.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались автором на 12 международных и 4 всероссийских конференциях, школах-конференциях и семинарах:

1. «Синхронизация продольных мод в лазере на красителях с диодной накачкой», О.А. Бурдукова, В.А. Петухов, М.А. Семенов, 62-я Всероссийская научная конференция МФТИ с международным участием, 18 ноября 2019 г., Москва, Россия.
2. «Mode locking of diode-pumped dye laser», O. Burdukova, M. Gorbunkov, V. Petukhov, M. Semenov, International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2019), 30 сентября – 4 октября 2019 г., Москва, Россия.
3. «Полимерный лазер на красителях с накачкой 520 нм лазерными диодами», О.А. Бурдукова, С.М. Долотов, В.А. Петухов, М.А. Семенов, Международная научная конференция по фотонике и информационной оптике, 24 января 2019 г., Москва, Россия.
4. «High-efficiency tunable dye lasers pumped by visible diodes», O. Burdukova, V. Petukhov, M. Semenov, The Fifth MIPT–UEC–LPI International Workshop on Atomic, Molecular and Optical Physics, 1–3 октября 2018 г., Москва, Россия.

5. «Tunable dye lasers pumped by visible diodes», O. Burdukova, V. Petukhov, M. Semenov, First International Conference on Optics, Photonics and Lasers (OPAL 2018), 9–11 мая 2018 г., Барселона, Испания.
6. «Перестраиваемый лазер на красителях с квазипродольной диодной накачкой», О.А. Бурдукова, В.А. Петухов, М.А. Семенов, VII международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», 17 апрель 2018 г., Москва, Россия.
7. «Квазипродольная накачка лазера на красителях зелеными лазерными диодами», О.А. Бурдукова, В.А. Петухов, М.А. Семенов, Международная научная конференция по фотонике и информационной оптике, 25 января 2018 г., Москва, Россия.
8. «Квазипродольная накачка лазера на красителях зелеными полупроводниковыми лазерами», О.А. Бурдукова, В.А. Петухов, М.А. Семенов, 60-я Всероссийская научная конференция МФТИ с международным участием, 23 ноября 2017 г., Москва, Россия.
9. «Лазер на красителе с накачкой полупроводниковыми лазерами», О.А. Бурдукова, М.В. Горбунков, В.А. Петухов, М.А. Семенов, VI международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», 17 апрель 2017 г., Москва, Россия.
10. «Полупроводниковая накачка лазеров на красителях», О.А. Бурдукова, В.А. Петухов, М.А. Семёнов, 59-я Всероссийская научная конференция МФТИ с международным участием, 24 ноября 2016 г., Москва, Россия.
11. «Tunable diode-pumped dye laser», O. Burdukova, M. Gorbunkov, V. Petukhov, V. Povedailo, M. Semenov, The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/ International Conference on Lasers, Applications and Technologies (ICONO/LAT 2016), 27 сентября 2016 г., Минск, Беларусь.
12. «New efficient laser dyes for the red region. Periindenones», S. Belov, O. Burdukova, I. Komlev, V. Petukhov, V. Povedailo, M. Semenov, The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/ International Conference on Lasers, Applications and Technologies (ICONO/LAT 2016), 27 сентября 2016 г., Минск, Беларусь.
13. «Лазер на красителе с полупроводниковой накачкой», О.А. Бурдукова, В.А. Петухов, М.А. Семёнов, V международная молодежная научная

школа–конференция «Современные проблемы физики и технологий», 21 апреля 2016 г., Москва, Россия.

14. «Лазерные красители для полупроводниковой накачки», О. Бурдукова, В. Петухов, М. Семёнов, Международная научная конференция по фотонике и информационной оптике, 29 января 2015 г., Москва, Россия.
15. «Laser dyes for diode pumping», O.A. Burdukova, Second MIPT–UEC Joint Workshop on Optical Science, 16–20 октября 2014 г., Токио, Япония.
16. «Лазерные красители для накачки полупроводниковыми лазерами», О.А. Бурдукова, В.А. Петухов, М.А. Семенов, 6 Всероссийская молодежная конференция «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики», 16 ноября 2015 г., Москва, Россия.

Личный вклад. Все изложенные в диссертации результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных изданиях, 7 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus, 3 — в тезисах докладов.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях из списка ВАК РФ

1. New efficient laser dyes for the red region of the spectrum. Part 1. Peri-indenones / S. P. Belov [et al.] // Quantum Electronics. — 2016. — Vol. 46, no. 7. — P. 589—593.
2. New efficient laser dyes for the red spectral range. Part 2. Pyrone derivatives / S. P. Belov [et al.] // Quantum Electronics. — 2016. — Vol. 46, no. 10. — P. 873—876.
3. Diode-pumped dye laser / O. A. Burdukova [et al.] // Laser Physics Letters. — 2016. — Vol. 13. — P. 105004.
4. Diode pumped tunable dye laser / O. Burdukova [et al.] // Applied Physics B. — 2017. — Vol. 123. — P. 84.

5. *Burdukova, O. A.* Highly efficient tunable pulsed dye laser longitudinally pumped by green diodes / O. A. Burdukova, V. A. Petukhov, M. A. Semenov // Applied Physics B. — 2018. — Vol. 124, no. 9. — P. 188.

6. Polymer dye laser pumped with green semiconductor lasers / O. A. Burdukova [et al.] // Quantum Electronics. — 2019. — Vol. 49, no. 8. — P. 745—748.

7. Tunable polymer dye laser pumped by two 513 nm diodes / O. A. Burdukova [et al.] // Laser Physics Letters. — 2020. — Vol. 17, no. 2. — P. 025801.

В сборниках трудов конференций

8. New Efficient Laser Dyes For The Red Region. Periindenones / S. P. Belov [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. — 2016. — Т. 83, № 6—16. — С. 462—463.

9. Tunable Diode-Pumped Dye Laser / O. A. Burdukova [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. — 2016. — Т. 83, № 6—16. — С. 476—477.

10. *Burdukova, O. A.* Tunable Dye Lasers Pumped by Visible Diodes / O. A. Burdukova, V. A. Petukhov, M. A. Semenov // Optics, Photonics and Lasers / ed. by S. Y. Yurish. — Int Frequency Sensor Assoc (IFSA), 2018. — P. 81—84. — 1st International Conference on Optics, Photonics and Lasers (OPAL), Barcelona, Spain, May 9–11, 2018.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и одного приложения. Полный объём диссертации составляет 122 страницы, включая 50 рисунков и 13 таблиц. Список литературы содержит 138 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

Первый оптический квантовый генератор был создан 60 лет назад Теодором Майманом (16 мая 1960 года — твердотельный лазер на рубине [56]), с тех пор было разработано множество различных лазерных систем [15]. Эти источники когерентного излучения стали незаменимы не только в науке и технике, но и в повседневной жизни каждого человека. Особое место среди лазерных систем занимают перестраиваемые лазеры, которые позволяют изменять длину волны генерируемого излучения. На протяжении многих лет лазеры на красителях являлись основным видом перестраиваемых лазеров.

Лазеры на красителях (ЛК) появились спустя 6 лет после изобретения первого лазера. К тому моменту уже было известно несколько сотен различных лазерных сред. Тем не менее, ЛК имели неоспоримое преимущество перед всеми уже известными лазерными системами, а именно возможность легко осуществлять перестройку длины волны генерируемого излучения в широком диапазоне [2]. Возможность использования органических соединений в качестве активных сред в лазерах была предсказана еще в 1961 г. в теоретической работе Собельмана и Раутиана [57], в которой была указана важная роль колебательных уровней молекул, находящихся в возбужденных электронных состояниях.

Сорокин и Лэнкард впервые показали в работе 1966 года [58], что используя раствор органического красителя (фталоцианин хлористого алюминия, растворенный в нитробензоле) возможно получить генерацию. Первый твердотельный лазер на красителе был реализован в 1967 году Соффером и МакФарландом [59] на родамине 6Ж в полиметилметакрилате при его возбуждении второй гармоникой неодимого лазера. Возможность осуществить перестройку длины волны генерации на одном красителе была продемонстрирована в работах Шефера и Шмидта на красителях класса цианинов [60]. Они впервые продемонстрировали возможность осуществить перестройку длины волны генерации (диапазон перестройки превышал 60 нм) путем изменения концентрации красителя, смены растворителя (сольватохромный эффект) или путем изменения отражения зеркал.

Следующий важный шаг был совершен при введении в лазер обратной связи, зависящей от длины волны, путем замены одного из зеркал резонатора дифракционной решеткой. Это позволило осуществить непрерывную перестрой-

ку в диапазоне 45 нм и сузить линию генерации с 6 нм до 0,6 Å. В дальнейшем было реализовано множество различных схем перестраиваемых ЛК. Подробнее это описано в книге [2].

Непрерывная генерация в ЛК являлась одной из главных целей того времени, впервые она была осуществлена Питерсоном, Снэйвли и Туччо в 1970 году [61], в качестве активной среды использовали раствор родамина 6Ж в воде с добавлением детергентов.

Первые успешные работы по получению ультракоротких импульсов проводились в 1968 году: раствор красителя накачивали цугом импульсов твердотельного лазера, работающего в режиме синхронизации мод, при этом УКИ достигали длительности менее 30 пс [62]. Самосинхронизация мод в импульсном ЛК была впервые осуществлена Шефером и Шмидтом в 1968 году на родамине 6Ж, в качестве насыщающегося поглотителя был выбран цианиновый краситель. Четыре года спустя (1972 г.) Иппен и Шенк применили метод пассивной синхронизации мод к непрерывному ЛК и получили длительность УКИ порядка 1,5 пс [63]. Сверхкороткие импульсы были впервые получены в 1981 году Шенком, Форком и Грином [64]. Они предложили новый метод пассивной синхронизации мод на столкновении встречных сверхкоротких импульсов (colliding pulse mode-locking, CPM) в быстро релаксирующем тонком насыщающемся поглотителе. Дальнейшее развитие лазеров на красителях с генерацией ультракоротких импульсов замедлилось, так как предпочтение отдавалось более мощным лазерам на трехвалентном хроме в твердотельных матрицах LiCAF, LiSAF и LiSGaF. Появление же лазера на титане в сапфире и вовсе позволило получить импульсы с длительностью менее 10 фемтосекунд (за счет эффекта самофокусировки в кристалле с керовской нелинейностью) [65—67].

1.1 Особенности лазеров на красителях

Лазерные красители удобны тем, что их можно использовать в жидкой, твердой и даже газообразной фазах, что позволяет изменять концентрацию в больших диапазонах, следовательно, поглощение и усиление в таких средах легко регулировать. Жидкостные ЛК особенно удобны из-за возможности обеспечить высокое оптическое качество активной среды и ее охлаждение путем

прокачки, а также они могут иметь выходную мощность того же порядка, что и твердотельные лазеры. ЛК достаточно легко масштабировать, что позволяет увеличивать мощность выходного излучения.

Как правило, в лазерах на красителях используются активные среды в жидкостной форме. Основными их преимуществами являются низкая цена и возможность быстрой прокачки красителя через активную область, что решает проблему термооптических искажений и выгорания молекул красителя. Очевидны и недостатки жидкостных ЛК: в отсутствие прокачки дополнительные потери будут вносить акустические и термические искажения оптической однородности раствора красителя [68, гл. 2]. Использование ЛК на твердотельных матрицах привлекательно своей простотой и удобством, в сравнении с жидкими средами (нет проблем, которые связаны с высыханием раствора, затеканием в микроотверстия кюветы, возможной протечкой красителя). В полимерных матрицах снижаются потери, связанные с заселением фотоизомерных состояний. Это существенно улучшает ситуацию для полиметиновых красителей ближнего ИК диапазона. К недостаткам же можно отнести сложность замены активной среды в полимерной матрице при деградации молекул красителя, и усложнение задачи теплосъема с зоны накачки и генерации. Главным фактором, ограничивающим использование ЛК на полимерных матрицах, на данный момент является их фотохимическая нестабильность. Кардинальным решением этой проблемы является вращение полимера [69; 70] или же его поступательное перемещение [71] (некий аналог прокачки раствора, который обеспечивает смену места облучения на полимере). Один из путей повышения прочности полимерных матриц и уменьшения в них термооптических искажений под действием излучения — переход к матричным композициям на основе силикатных пористых матриц. Эти материалы представляют собой микропористые неорганические стекла с порами, заполненными полимером с растворенным красителем. Первая реализация такого лазера была осуществлена в 1978 году [72]. Максимальные размеры получаемых активных элементов до сих пор ограничиваются технологией их изготовления.

Органические красители имеют широкие спектры люминесценции и усиления, с помощью которых можно обеспечить непрерывную перестройку длины волны в диапазоне нескольких сотен нанометров. На данный момент использование различных красителей позволяет закрыть диапазон от 300 нм до 2 мкм. Перекрытие спектра в очень широком диапазоне обеспечивается с помощью за-

мены красителя. Благодаря большой ширине спектральной полосы усиления лазеры на красителях оказываются удобными для получения ультракоротких импульсов (УКИ) [73].

Способность лазерных красителей эффективно генерировать вынужденное излучение связана с большими сечениями оптических переходов в этих соединениях, превышающими сечения переходов в неорганических твердотельных активных средах в тысячи раз ($\sigma_{\text{em}} \sim 10^{-16}\,\text{см}^2$). Это позволяет получать большие коэффициенты усиления и эффективную генерацию при низкой концентрации молекул красителя и малой длине активной среды (до единиц микрон [45]). В то же время, предельно достижимые времена жизни в возбужденном состоянии красителей почти на пять–шесть порядков меньше ($\tau_{\text{fl}} \lesssim 10^{-8}\,\text{с}$), чем у неорганических твердотельных лазерных сред. Так как порог генерации такого лазера обратно пропорционален произведению времени жизни в возбужденном состоянии на сечение усиления, $I_{\text{пор}} \sim 1/(\sigma_{\text{em}} \cdot \tau_{\text{fl}})$, легче накачивать вещества с наиболее высоким значением $\sigma_{\text{em}} \cdot \tau_{\text{fl}}$. Отсюда следует, что для ЛК плотность мощности излучения накачки должна быть существенно выше, чем для многих твердотельных лазеров.

Благодаря возможности перестройки длины волны излучения в широком диапазоне спектра лазеры на красителях получили широкое распространение в спектроскопии [5; 6], медицине [74; 75], в качестве сенсоров [76], лазеров УКИ [77—80] и т. д. [2; 26]. В настоящее время область применения лазеров на красителях заметно сузилась, поскольку УКИ сейчас генерируются лазерами на титане в сапфире, форстерите с хромом или LiSAF, LiCAF, LiSGaF с хромом [81—83], а фотодинамическую терапию рака удобнее осуществлять с использованием подешевевших мощных полупроводниковых лазеров [84; 85]. Однако остаются области применения, где лазеры на красителях практически незаменимы. Это, например, спектроскопия или лазерное разделение изотопов, где часто возникает необходимость в генерации излучения с любой наперед заданной длиной волны и очень узкой линией. В частности, для выделения изотопа ^{168}Yb требуется излучение с длиной волны 581,067 нм [86; 87]. Такую длину волны трудно реализовать с помощью Ti:Sapphire лазера, лазера на хроме или гармоник их излучения. В качестве основного варианта перестраиваемых лазеров, используемых для лазерного разделения изотопов, рассматриваются именно лазеры на красителях [88]. Возникают и новые области применения лазеров на красителях. Например, лазерные красители активно используют-

ся в наноскопических когерентных оптических источниках и в плазмонных нанолазерах [89—91]. В качестве сенсоров для малых изменений показателя преломления биологических растворов применяются лазеры на красителях с распределенной обратной связью [91; 92].

1.2 Накачка красителей импульсными лампами и лазерами

Многие красители обладают сильным поглощением излучения в видимом диапазоне. Это свойственно тем органическим соединениям, которые содержат достаточно протяженную систему сопряженных связей (чередующихся простых и двойных связей). Однако сложность квантовомеханической задачи не позволяет строгим образом связать поглощение света красителями с их молекулярной структурой. Еще сложнее обстоит дело с точным расчетом безызлучательных процессов в молекулах красителя, так как именно они очень часто являются ключевыми с точки зрения эффективности конкретного красителя как лазерной среды. Упрощенные модели помогают полуколичественно получать оценки для сечений переходов, но заранее предсказать, будет ли определенный органический краситель хорошим лазерным веществом все еще затруднительно. Молекулы органических красителей имеют сложную колебательно-вращательную структуру энергетических уровней (рисунок 1.1).

При накачке красителей излучением импульсных ламп или лазера молекулы красителя переходят в первое возбужденное синглетное состояние $S_0 \rightarrow S_1$. Затем происходит быстрая релаксация (порядка пикосекунд) с более высокого колебательного уровня к нижнему, который и является верхним лазерным уровнем. Молекулы красителя накапливаются на этом уровне, пока не будут вовлечены в процесс вынужденного излучения (излучательного перехода в основное электронное состояние $S_1 \rightarrow S_0$). Однако существует много безызлучательных переходов, которые могут эффективно конкурировать с излучательным процессом, снижая квантовый выход флуоресценции. Эти безызлучательные процессы делятся на внутреннюю конверсию, то есть релаксацию к основному синглетному состоянию, и интеркомбинационную конверсию, то есть переход в триплетное состояние $S_1 \rightarrow T_1$. Из-за большого времени жизни молекул красителя в метастабильном триплетном состоянии (от

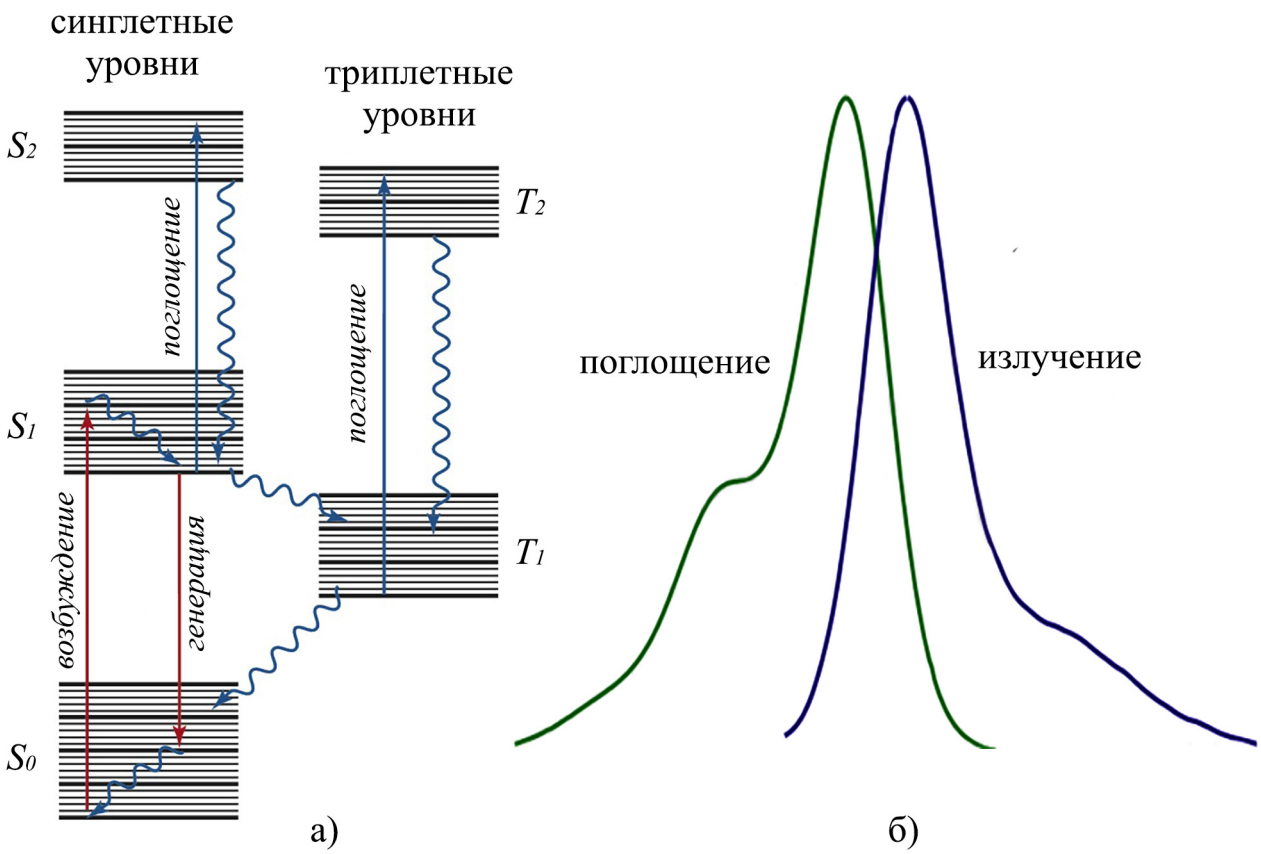


Рисунок 1.1 — а) Схема энергетических уровней молекул красителей (диаграмма Яблонского). б) Полосы поглощения и излучения красителей.

нескольких микросекунд до миллисекунд) происходит их накопление, что существенно влияет на генерационную способность красителя. Помимо того, что молекулы в метастабильном состоянии выключаются из процесса генерации, они могут вносить дополнительные потери в среду за счет триплет-триплетного поглощения $T_1 \rightarrow T_2$. Безызлучательная релаксация к основному состоянию оказывает гораздо меньше влияния на генерацию. Эффективность лазерной генерации также может существенно снижаться за счет дальнейших переходов с первого возбужденного состояния на вышележащие синглетные уровни $S_1 \rightarrow S_2$. На процесс генерации могут оказывать существенное влияние перепоглощение излучения при значительном перекрытии областей поглощения и флуоресценции и термо-оптические искажения, появляющиеся из-за нагрева поглощающей среды, что устраняется за счет быстрой прокачки раствора в области накачки. Стоит упомянуть, что плохая фотохимическая устойчивость многих лазерных красителей является серьезной проблемой при их использовании.

Долгое время, только лазеры на красителях позволяли получать перестройку длины волны в широком спектральном диапазоне, а ламповая накачка была единственным способом получать импульсы с большими энергиями. Основными недостатками импульсной ламповой накачки являлись значительное снижение КПД лампы и уменьшение предельной энергии разряда при переходе к микросекундным импульсам. Другим ключевым моментом, ограничивающим применение импульсных ламп для накачки ЛК, является хорошо известный факт, что коротковолновое излучение играет ключевую роль в процессах фотодеградации органических лазерных красителей.

В 1974 году Балтаков, Барыхин и Суханов получили энергию генерации порядка 400 Дж (КПД $\sim 0{,}8\,\%$) при возбуждении красителя коаксиальной лампой [93]. Позже, в 1991 году Шевченко и сотрудники при ламповой накачке ЛК достигли КПД более 1 % (энергия генерации составила 40 Дж) [94]. Максимальные КПД в лазерах на красителях с ламповой накачкой удавалось получать при использовании коаксиальных импульсных ламп, совмещенных с лазерной кюветой [68, гл. 3].

Преимущества лазерной накачки перед ламповой очевидны: лучшие пространственные и угловые характеристики генерируемого излучения, существенно меньшая скорость фотодеградации красителей, возможность работы с твердотельными ЛК. Наибольшей популярностью пользуются неодимовые лазеры (на кристаллах и стеклах). Большие энергии генерации таких лазеров позволяют осуществлять накачки лазеров на красителях второй, третьей и четвертой гармониками. Реальный КПД таких систем крайне мал. Генерация гармоник также понижает КПД данных систем, хотя и эффективность преобразования может составлять от 50 до 90 % от основной частоты (при генерации второй, третьей и четвертой гармоник). Также можно отметить эксимерные лазеры на XeCl, позволяющие получать энергии в сотни джоулей на импульс. Отсутствие жесткого УФ излучения и малые длительности импульсов накачки, составляющие десятки или сотни наносекунд, дает этим лазерам преимущество над ламповыми системами накачки. С другой стороны, простота и компактность ламповой накачки часто становится решающей в выборе системы накачки. В струйных лазерах на красителях также популярны аргоновый и криптоновый лазеры.

1.3 Диодная накачка лазеров на красителях

Известно немного эффективных неорганических активных сред с широкой областью перестройки длины волны генерации. Например, это кристаллы на титане в сапфире (Ti^{3+}:Al_2O_3), трехвалентном хроме в матрицах LiSAF (Cr^{+3}:$LiSrAlF_6$), LiCAF (Cr^{+3}:$LiCaAlF_6$), LiSGaF (Cr^{+3}:$LiSrGaF_6$) и александрите (Cr^{+3}:$BeAl_2O_4$). Области перестройки лазеров на подобных кристаллах лежат в спектральном диапазоне 700 нм — 1000 нм, т. е. почти полностью в ближней ИК области. Для видимого диапазона спектра 500 нм — 700 нм практически нет альтернативы органическим красителям. Основной проблемой при накачке перестраиваемых лазеров на кристаллах и растворах красителей полупроводниковыми лазерами является нехватка мощности накачки. Плохие пространственные характеристики излучения мощных полупроводниковых лазеров не позволяют обеспечить нужную плотность накачки и достичь заметного превышения над порогом. Причем, чем ниже сечение усиления и время жизни на верхнем лазерном уровне, тем выше порог накачки и хуже эффективность генерации.

Последние наиболее успешные результаты, полученные в области диодной накачки перестраиваемых твердотельных лазеров, приведены в таблице 1. Для удобства сравнения в таблице представлены длина волны накачки ($\lambda_{\text{нак}}$), КПД относительно энергии, поглощенной в АЭ (η), сечения усиления этих сред (σ), времена жизни в возбужденном состоянии (τ) и их произведения $\sigma \cdot \tau$. В настоящее время наиболее активно разрабатываются методы полупроводниковой накачки для перестраиваемых лазеров на трехвалентном хроме в матрицах LiSAF, LiCAF и LiSGaF (подробно описано в обзоре [3]). Уже достигнуты выходные мощности более $P_{\text{ген}} = 2{,}5$ Вт при $\eta \approx 45$ %. Эти среды обладают не только большим сечением поглощения, но и время жизни в возбужденном состоянии достигает десятков микросекунд, что указывает на низкий порог генерации.

Лазеры на александрите тоже успешно накачиваются полупроводниковыми лазерами: как видно из таблицы 1, кристаллы александрита практически не уступают Cr:LiCAF. На данный момент уже получены КПД около 40 % [41; 42]. Накачать полупроводниковыми лазерами лазер на титане в сапфире оказалось гораздо сложнее из-за малого времени возбужденного состояния ионов титана, тем не менее это было продемонстрировано: уже достигнут коэффициент пре-

образования 24 % по отношению к энергии, поглощенной в активном элементе при диодной накачке [40].

Таблица 1 — Лазеры на трехвалентном хроме в матрицах LiSAF, LiCAF, LiSGaF, на титане в сапфире и на александрите с полупроводниковой накачкой.

Активная среда	$\lambda_{нак}$, нм	η, %	σ, $\times 10^{-20}$ см^2	τ, мкс	$\sigma \cdot \tau$, $\times 10^{-26}$ см^2 с	лит.
Cr:LiSAF (Cr^{+3}:$LiSrAlF_6$)	660	44	4,8 (//c)	67	322	[31]
Cr:LiSGaF (Cr^{+3}:$LiSrGaF_6$)	660	49	3,3 (//c)	88	290	[27]
Cr:LiCAF (Cr^{+3}:$LiCaAlF_6$)	660	46,5	1,3 (//c)	175	228	[28]
Alexandrite (Cr^{+3}:$BeAl_2O_4$)	639	40,6	0,7 (//b)	262	183	[42]
Ti:Sapphire (Ti^{3+}:Al_2O_3)	520	21,6	41 (//c)	3,2	131	[38]

Учитывая несомненные плюсы использования полупроводниковых лазеров в качестве источников накачки, исследования проводились и в области диодной накачки лазеров на красителях. Как правило, для комфортной работы с лазерами на красителях требуются довольно мощные источники накачки, с пиковой мощностью не менее 1 Вт. В течение долгого времени в качестве наиболее подходящих источников накачки для непрерывных ЛК применялись аргоновый и криптоновый лазеры. Так как эти лазеры обладают высокой мощностью излучения генерации и отличными пространственными параметрами выходного пучка, возможно получить необходимую плотность мощности излучения накачки. После фокусировки выходного излучения, эти лазеры обеспечивают плотность мощности на активном элементе порядка 10^6 Вт/см^2. Используя лазерные диоды получить сравнимую плотность мощности сложнее.

Первой работой, демонстрирующей лазер на красителях с накачкой лазерными диодами, была статья 1974 года [95]: использовалась импульсная

($\tau = 50$ нс) поперечная накачка GaAlAs диодом ($\lambda = 820$ нм) капилляра с лазерным красителем AIR-140. В некоторых работах помимо лазерных диодов использовались вспомогательные лазеры накачки, чтобы превысить порог генерации красителей [96]. Теоретические исследования и последующие экспериментальные работы демонстрировали лишь небольшое превышение над порогом генерации [97; 98]. Более поздние работы по диодной накачке красителей также не приводили к успеху: до недавнего времени даже в лучших работах КПД не превышал 2 % [46; 47; 51; 52]. Перестройка длины волны с диодной накачкой ЛК была получена лишь в двух работах [45; 51]: диапазоны перестройки составили менее 20 нм с чрезвычайно низким КПД (менее 2 % в работе 2012 года [51]). В 2015 году был получен КПД чуть больше 8 % в твердотельном лазере на красителе с продольной схемой накачки [53]. Для накачки использовались современные мощные голубые полупроводниковые лазеры, но используемый в этой работе резонатор не подходит для перестройки длины волны генерации ЛК.

Результаты наиболее успешных применений диодов для возбуждения лазерных красителей представлены в таблице 2, обозначения те же, что и в таблице 1. Из таблицы хорошо видно, что произведение сечения усиления на время жизни в возбужденном состоянии для красителей значительно ниже, чем в вышеупомянутых кристаллах. Таким образом, высокие пороги генерации в лазерах на красителях являются одним из основных факторов, ограничивающих возможности получения высоких КПД, перестройки в широком диапазоне длин волн и синхронизации мод в ЛК с диодной накачкой.

Параллельно нашим исследованиям, которые подробно описаны в последующих главах и посвящены импульсной накачке лазеров на красителях, проводились работы по накачке непрерывного коммерческого лазера Coherent CR 599 ([99; 100]). Результаты, полученные в этих работах, представлены в таблице после черты, так как эти публикации следовали после наших работ.

Большая часть работ, посвященных полупроводниковой накачке перестраиваемых лазеров, которые опубликованны за последние 15 лет, рассматривает синие или зеленые диоды в качестве оптической накачки. Коммерческий рынок InGaN-диодов в значительной степени определяется их использованием для дисплеев. Именно по этой причине в последних разработках лазерных диодов видимого диапазона делается акцент на спектральные диапазоны с длиной волны 450–465 нм или 520–530 нм [101; 102]. В других спектральных диапазонах также ведется работа. К началу 2020 года также стала появляться информация

Таблица 2 — Лазеры на красителях с полупроводниковой накачкой.

Активная среда	$\lambda_{нак}$, нм	η, %	σ, $\times 10^{-16}$ см^2	τ, нс	$\sigma \cdot \tau$, $\times 10^{-26}$ см^2 с	лит.
Кумарин 102	409	0,6	1,1	3	33	[47]
Кумарин 540A	441	0,8	1,2	3	36	[46]
DCM	450	8	1,6	1,3	21	[53]
Кумарин 498	445	11	–	–	–	[99]
Кумарин 498 + Пиррометен 556	445	9,5	1,2	6,6	79	[100]

о производстве мощных многомодовых диодов с длиной волны около 488 нм, однако в свободной продаже такие устройства пока еще не доступны. Диоды с этой длиной волны генерации будут максимально эффективны в качестве источника накачки лазеров на Ti:Sapphire [101]. Также они могут быть полезны для накачки лазеров на таких красителях как Pyrromethene 546, Pyrromethene 556 или Uranin [103]. Таким образом, в настоящее время происходит активное развитие лазерных диодов видимого диапазона и, как следствие, их использование для возбуждения перестраиваемых лазеров находит все более широкое применение.

Глава 2. Новые эффективные лазерные красители для красной области спектра

Лазеры на красителях позволяют перекрыть спектральный диапазон от 310 нм до 1800 нм, не требуют мощностей накачки, близких к порогам разрушения оптических материалов, позволяют легко получать ширину линии в единицы пикометров и менее, масштабируемы для реализации больших мощностей и энергий. Однако наиболее эффективные красители в основном сосредоточены в желтой и оранжевой областях спектра (родамины и пиррометены), их КПД достигает значений свыше 80 % [104; 105]. Эффективность красителей, генерирующих в других областях спектра, заметно ниже, хотя для этого нет видимых физических причин. Возможно, хорошие красители для этих областей спектра еще будут найдены. Поэтому поиск новых красителей с повышенной эффективностью в зеленой и красной областях по-прежнему актуален.

Выработать четкие рекомендации по целенаправленному синтезу новых эффективных красителей не представляется возможным. Тем не менее практический опыт позволяет сделать разумный выбор при планировании синтеза новых красителей, но для окончательной оценки синтезированных веществ необходимы измерения эффективности генерации.

В настоящей работе измерены генерационные характеристики нескольких десятков впервые синтезированных красителей, относящихся к классу перинденонов и пиронов. Производные перинденонов, в частности бензантрона и феналемина, в последнее время вызывают большой интерес. Среди них найдены не только эффективные люминофоры различного назначения, но и устойчивые соединения с высокой лазерной эффективностью [106—108]. Особое внимание привлечено к фосфорсодержащим производным этих красителей с иминофосфорильными и фосфонатными группировками, которые отличаются значительным стоксовым сдвигом (до 150 нм), большим квантовым выходом флуоресценции и высокими параметрами генерации [109—112]. Кроме того, был проведен ряд исследований лазерных свойств синтезированных флуорофоров на основе 2Н- и 4Н-пиронов, а также нескольких красителей со сходной структурой. Общей характерной чертой пиронов является наличие в шестичленном цикле атома кислорода, который размыкает хромофорную цепь, что значительно уменьшает вероятность перехода молекул красителя из синглетно-

го в триплетное состояние и, таким образом, может улучшать люминесцентные и генерационные характеристики согласно «правилу петли» Дрексхейджа [4]. Поэтому среди пиронов найдено много эффективных лазерных красителей, особенно кумаринов. Однако большинство известных кумаринов излучают только в синей и зеленой областях спектра. Нам известны лишь единичные соединения этого класса, люминесцирующие в красной области. Возможен синтез флуорофоров для красной области и на основе производных 4-пиронов, что представляет интерес в связи с тем, что пока для красной и ближней ИК областей не найдено столь же эффективных красителей, как пиррометены и родамины, используемые в желтой и оранжевой областях спектра [103]. Синтез рассматриваемых в данной главе красителей производился Беловым С. М. и сотрудниками фирмы Альфа-Аконис. Синтез перинденонов и модельных соединений осуществлялся по схемам, описанным в работах [111—113], а синтез производных пиронов проходил по различным схемам в условиях, близких к описанным в статье [114]. Структурные формулы молекул исследованных веществ приведены в приложении А.

2.1 Экспериментальные установки для исследования генерационных характеристик красителей

Накачка растворов исследуемых в этой главе красителей осуществлялась второй гармоникой излучения Nd:YAG-лазера. Длительность импульса накачки равнялась $\tau_{\text{нак}} \approx 20$ нс, а длина волны генерации $\lambda_{\text{нак}} = 532$ нм. Излучение неодимового лазера линейно поляризовано: колебания электрического вектора происходят в xz-плоскости (рисунок 2.1).

Для измерения генерационных характеристик красителей были собраны две установки, с использованием широкополосного и селективного резонатора. В селективном резонаторе измерялись кривые перестройки, т. е. зависимости выходной энергии излучения лазера на исследуемых веществах от длины волны генерации при продольной накачке с фиксированной энергией, одинаковой для всех веществ. В широкополосном резонаторе были измерены зависимости энергии генерации от энергии накачки для наиболее эффективных красителей. Из этих зависимостей определялись пороги генерации и дифференциальные

КПД новых веществ. В качестве растворителя во всех случаях использовался этанол. Схема установки для измерения кривых перестройки с использованием селективного резонатора представлена на рисунке 2.1.

Исследуемые растворы заливались в прямоугольную стеклянную кювету с толщиной слоя красителя 5 мм. Концентрация для каждого вещества подбиралась такой, чтобы излучение накачки практически полностью поглощалось слоем красителя, а его пропускание составляло доли процента. Кювета помещалась под углом Брюстера в дисперсионный резонатор, образованный брюстеровской призмой-крышей и стопой из двух стеклянных пластинок, используемой в качестве выходного зеркала.

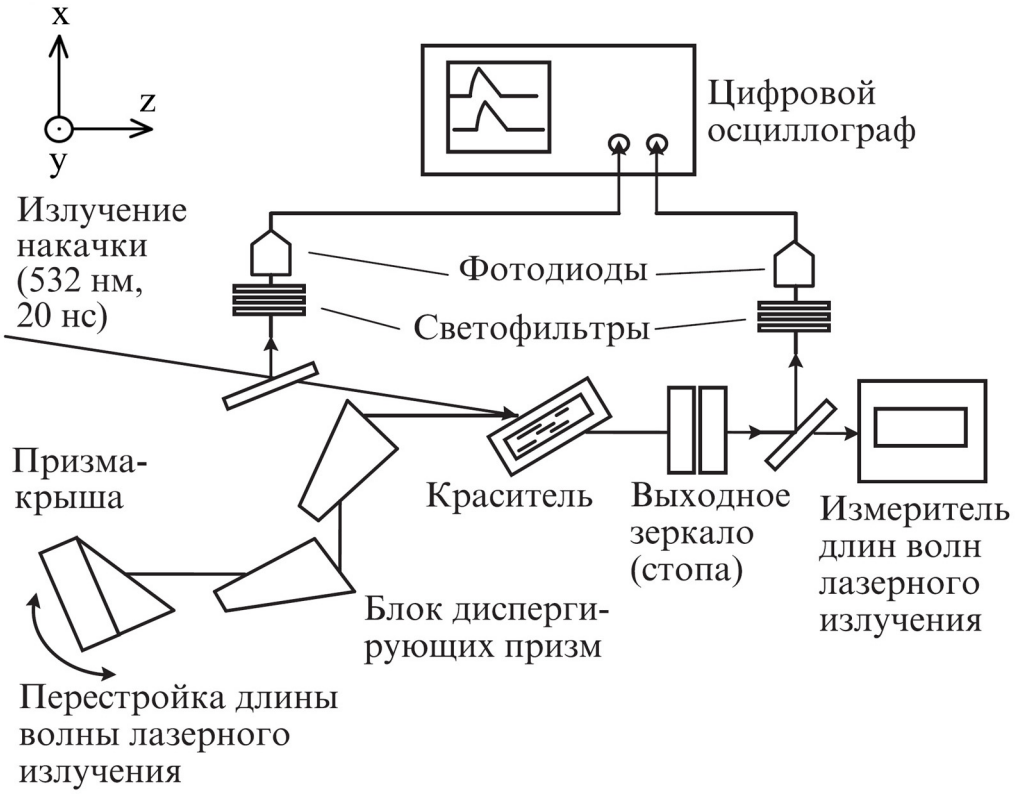


Рисунок 2.1 — Схема установки для измерения кривых перестройки лазерных красителей.

Селекция длины волны осуществлялась двумя брюстеровскими призмами из стекла ТФ–1. Такой резонатор обеспечивал практически одинаковую добротность на выбранной длине волны для всех веществ, генерирующих в разных областях спектра, что позволяло проводить корректное сравнение лазерных красителей. Излучение накачки фокусировалось в область диаметром $d \approx 0{,}8$ мм, энергия накачки равнялась 7 мДж. На каждой длине волны проводилось несколько измерений, затем результаты усреднялись. Прокачка

раствора не осуществлялась, для устранения влияния термооптических искажений выдерживался достаточный интервал (около 1 минуты) между импульсами накачки. Длина волны генерации регистрировалась измерителем длин волн лазерного излучения производства СКБ Физического приборостроения, имеющим точность 0,01 нм. Энергии накачки и генерации измерялись в относительных единицах фотодиодами ФД–24 с коррекцией на их спектральную чувствительность. Сигналы с фотодиодов регистрировались цифровым осциллографом Goodwil Instek GDS–2104.

В широкополосном резонаторе проводились измерения зависимостей энергии генерации от энергии накачки. Схема измерений изображена на рисунке 2.2. Растворы исследуемых красителей заливались в круглую кювету, одно окно которой представляло собой пластинку из стекла ТФ–1. Наружная поверхность этой пластинки выполняла роль выходного зеркала с коэффициентом отражения $\rho_{вых} = 6\,\%$. На наружную поверхность второго окна, которое служило глухим зеркалом, было нанесено отражающее покрытие с коэффициентом отражения $\rho = 99\ \%$. Толщина слоя красителя составляла 8 мм, а общая длина резонатора $L = 2{,}4\,$см. Концентрация красителей подбиралась, как и в предыдущем случае, для практически полного поглощения излучения накачки.

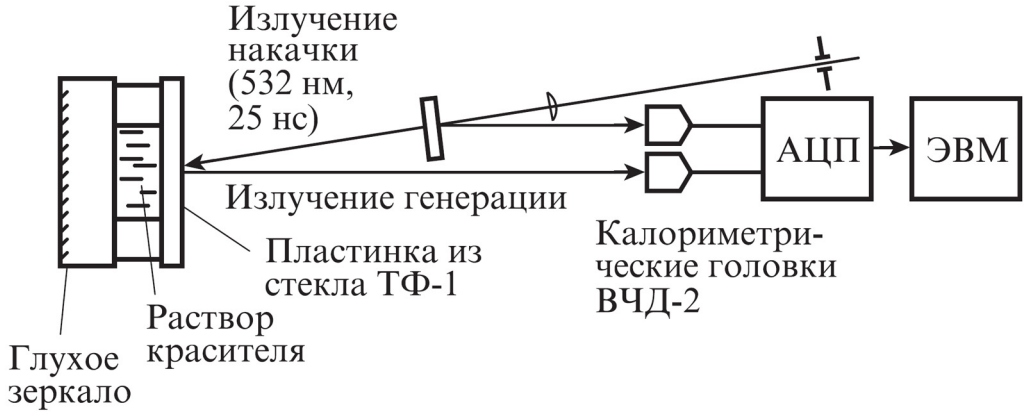


Рисунок 2.2 — Схема установки для измерения зависимости энергии генерации от энергии накачки.

Накачка осуществлялась через выходное зеркало под небольшим углом к оси резонатора в пятно диаметром 3 мм с резкими краями и близким к равномерному распределением интенсивности по площади. Это позволяет с минимальной погрешностью найти пороговую плотность энергии накачки. Равномерное распределение интенсивности достигалось за счет того, что из пучка накачки вырезалась центральная часть круглой диафрагмой, которая затем

отображалась линзой на кювету с красителем. Энергии накачки и генерации измерялись двумя калориметрическими головками ВЧД–2 производства ОКБ ФИАН. Головки калибровались по измерителю энергии лазерного излучения ИМО–2Н. Сигналы с калориметрических головок оцифровывались 14-битным АЦП USB–3000 и заносились в память персонального компьютера.

2.2 Результаты измерений генерационных характеристик

Обработка результатов измерений показала, что зависимости энергии генерации от энергии накачки выше пороговой представляют собой прямые линии только в первом приближении: тангенс угла наклона заметно уменьшается при превышении порога в несколько раз. Для определенности дифференциальный КПД находился как тангенс угла наклона при превышении порога в два-три раза. Пороговые энергии накачки определялись экстраполяцией начального линейного участка в область нулевой энергии генерации. Итоговые результаты измерений для удобства разделены на две части по типу исследуемых веществ: перинденоны и производные пиронов.

2.2.1 Перинденоны

На рисунке 2.3 представлены зависимости энергии генерации от энергии накачки для наиболее эффективных красителей в широкополосном резонаторе. При этом под энергией накачки понимается энергия излучения, прошедшего через выходное зеркало и реально достигающего раствора красителя. Для сравнения исследуемых красителей с известными веществами (эталонами) в тех же условиях измерялись генерационные характеристики родамина 6Ж (Rh6G), родамина 101 (Rh101) и DCM.

В таблице 3 представлены результаты измерений основных характеристик: длины волны в максимуме поглощения $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, длины волны в максимуме генерации $\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}}$, ширины области перестройки $\Delta\lambda$, дифференциального КПД $\eta_{\text{диф}}$ и пороговой энергии накачки в неселективном резонаторе $E_{\text{пор}}$.

Таблица 3 — Периинденоны и эталонные вещества.

№	Краситель		Селективный резонатор		Широкополосный резонатор	
		$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\eta_{\text{диф}}$, %	$E_{\text{пор}}$, мДж
1	N-999	522	605	576 – 674 (98)	40,6	6,7
2	N-2	454	623	596 – 663 (67)	23,0	11,0
3	C-9	518	619	577 – 681 (104)	43,1	7,4
4	C-4	503	612	565 – 666 (101)	40,3	7,7
5	C-153	506	603	565 – 689 (124)	35,4	9,3
6	C-61	537	618	585 – 674 (89)	39,4	9,8
7	C-108-1	503	607	570 – 673 (103)	45,7	7,9
8	M-162	538	615	590 – 675 (85)	43,6	6,6
9	M-147	552	620	578 – 677 (99)	45,4	5,9
10	C-114	515	604	572 – 687 (115)	39,1	7,3
11	C-112	501	610	565 – 681 (116)	30,3	10,0
12	C-119	519	615	576 – 681 (105)	27,6	9,45
13	Cyclo-6	552	623	583 – 680 (97)	46,7	5,5
14	N-17	495	644	627 – 667 (40)		
15	M-72	610	670	636 – 687 (51)		
16	C-102	457	690	656 – 715 (59)		
17	C-101	519	Генерация на пороге		13,5	20,0
18	C-7	499	Нет генерации			
19	N-15	444	Нет генерации			
20	C-47	462	Нет генерации			
21	Rh6G		570	550 – 618 (68)	50,9	4,9
22	Rh101		612	593 – 665 (72)	42,3	4,6
23	DCM		635	595 – 691 (96)	28,9	7,4

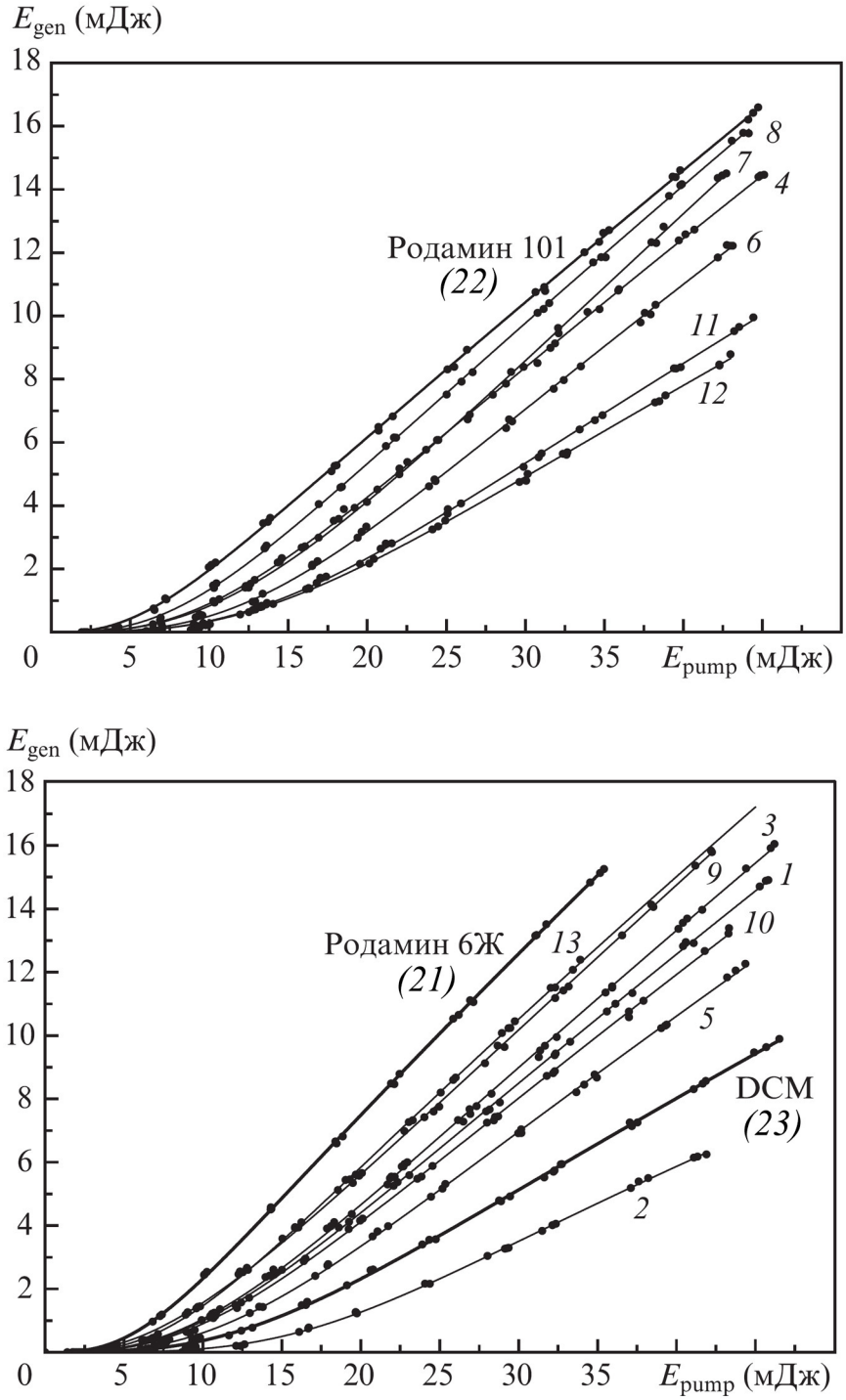


Рисунок 2.3 — Зависимости энергии генерации красителей от энергии накачки в широкополосном резонаторе.

Перестроечные кривые исследованных красителей приведены на рисунке 2.4. Номера кривых соответствуют номерам красителей в таблице 3.

Из рисунка 2.4 видно, что некоторые из новых красителей имеют высокую эффективность, сравнимую с эффективностью широко используемых красителей (родамин 6Ж, родамин 101, DCM) или превышающую ее. Все

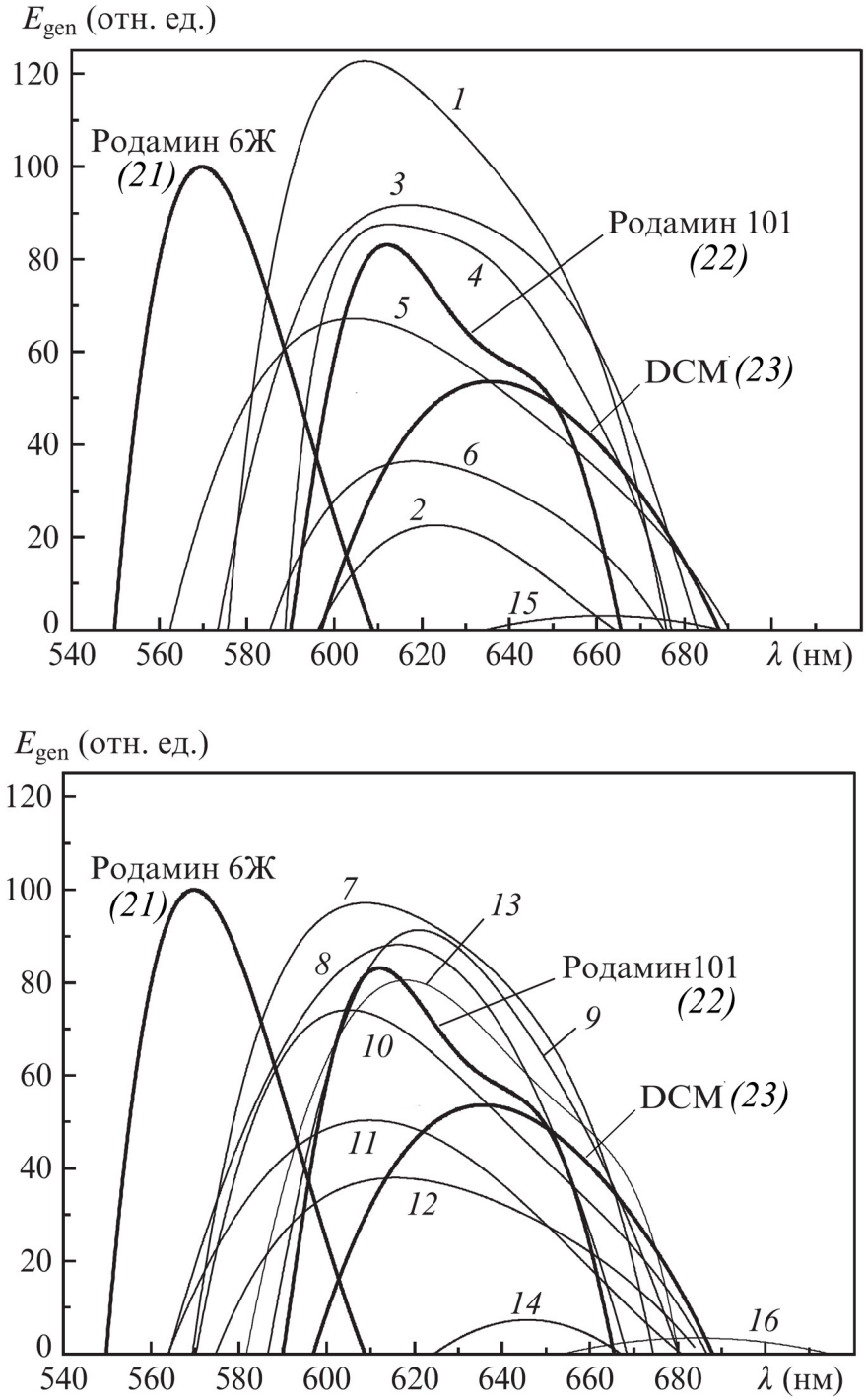


Рисунок 2.4 — Зависимости энергии генерации красителей от длины волны в селективном резонаторе.

исследованные вещества хорошо поглощают вторую гармонику излучения неодимового лазера. При этом новые красители обеспечивают широкую область перестройки, существенно превосходя по данному параметру родаминовые красители. Это позволяет рекомендовать их к применению. Некоторые красители перспективны для накачки полупроводниковыми лазерами. Например, вещества с номерами *9* (М-147) и *13* (Cyclo-6) хорошо поглощают излучение зеленых

лазерных диодов (520 нм), незначительно уступают родамину 6Ж по пороговой энергии накачки и дифференциальному КПД, но имеют в полтора раза большую ширину области перестройки.

2.2.2 Производные пиронов

Для сравнения исследуемых красителей с известными веществами в случае производных пиронов в качестве эталонных веществ были выбраны родамин 6Ж, родамин 101, DCM и пиридин-1.

Измеренные кривые перестройки приведены на рисунке 2.6, зависимости энергии генерации от энергии накачки — на рисунке 2.5. В таблице 4 представлены результаты измерений основных характеристик в широкополосном и селективном резонаторах, обозначения в таблице аналогичны использованным в части 2.2.1.

Из рисунка 2.6 видно, что краситель *39* (Р-56) превосходит по эффективности широко используемое вещество Пиридин-1 за счет более низкого порога, обеспечивая при этом аналогичную область перестройки, что позволяет рекомендовать его к применению. Красители *36* (Т-807) и *37* (Т-808), относящиеся к кумаринам, обеспечивают эффективную генерацию в области 590 нм между областями генерации Родаминов 6Ж и 101, незначительно уступая по КПД Родамину 101. Обычно в этой области используется краситель Родамин В, который также имеет эффективность, сравнимую с эффективностью родамина 101, но характеризуется небольшой шириной области перестройки (45 нм), заметно уступая по данному параметру красителям *36* и *37*. Еще один кумариновый краситель *33* (LDhalcon) генерирует излучение с еще большей длиной волны с максимумом в области 640 нм. Следует подчеркнуть, что обычно кумарины генерируют в более коротковолновой области, например в известном справочнике по лазерным красителям фирмы Lambda Physik [103] самое «длинноволновое» вещество данного класса — кумарин 540А (кумарин 153) с длиной волны в максимуме генерации 540 нм. Нам неизвестны более «длинноволновые» кумариновые лазерные красители. Краситель *33* (LDhalcon) имеет неплохую эффективность, невысокий порог и при этом за счет большого стоксового сдвига хорошо поглощает излучение мощных полупроводниковых лазеров,

Таблица 4 — Производные пиронов и эталонные вещества.

№	Краситель		Селективный резонатор		Широкополосный резонатор	
		$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\eta_{\text{диф}}$, %	$E_{\text{пор}}$, мДж
24	DCM-5	491	698	665 – 722 (57)		
25	DCM-17	470	637	602 – 684 (82)	33,8	7,0
26	DCM-Yul	512	675		30,1	11,4
27	P-63	467	635	590 – 680 (90)	25,5	8,5
28	N-45	513	700	671 – 720 (49)	16,7	18,2
29	N-46	503	Нет генерации			
30	N-46A	482	695	665 – 726 (61)	11,4	20,5
31	P-92	510	593	574 – 618 (44)	22,5	28,0
32	P-207	507	700	661 – 751 (90)	32,2	13,0
33	LDhalcon	470	638	590 – 694 (104)	35,8	7,4
34	P-71	512	582	573 – 594 (21)	6,0	40,0
35	P-276	520	Нет генерации			
36	T-807	550	595	579 – 648 (69)	40,6	8,3
37	T-808	507	584	563 – 635 (72)	40,7	9,7
38	OP-240	540			15,5	12,9
39	P-56	510	711	650 – 755 (105)	28,6	12,4
40	P-175	475	690	624 – 725 (101)	24,4	9,8
21	Rh6G		570	550 – 618 (68)	50,9	4,9
22	Rh101		612	593 – 665 (72)	42,3	4,6
23	DCM		635	595 – 691 (96)	28,9	7,4
41	Пиридин-1		700	654 – 746 (92)	26,7	18,8

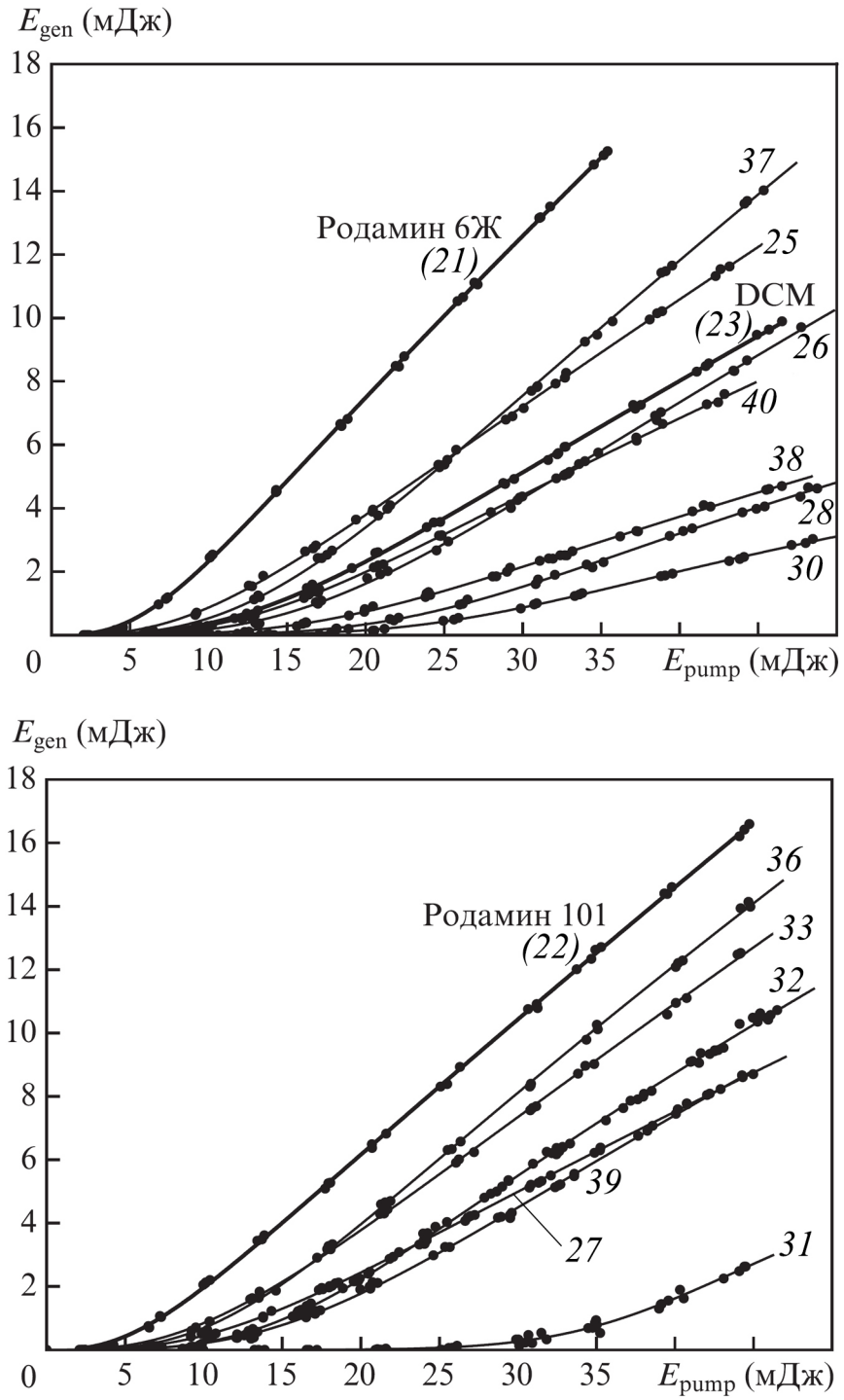


Рисунок 2.5 — Зависимости энергии генерации красителей от энергии накачки в широкополосном резонаторе.

работающих на длине волны 445 нм. Поэтому данное вещество перспективно для создания лазеров на красителях с полупроводниковой накачкой.

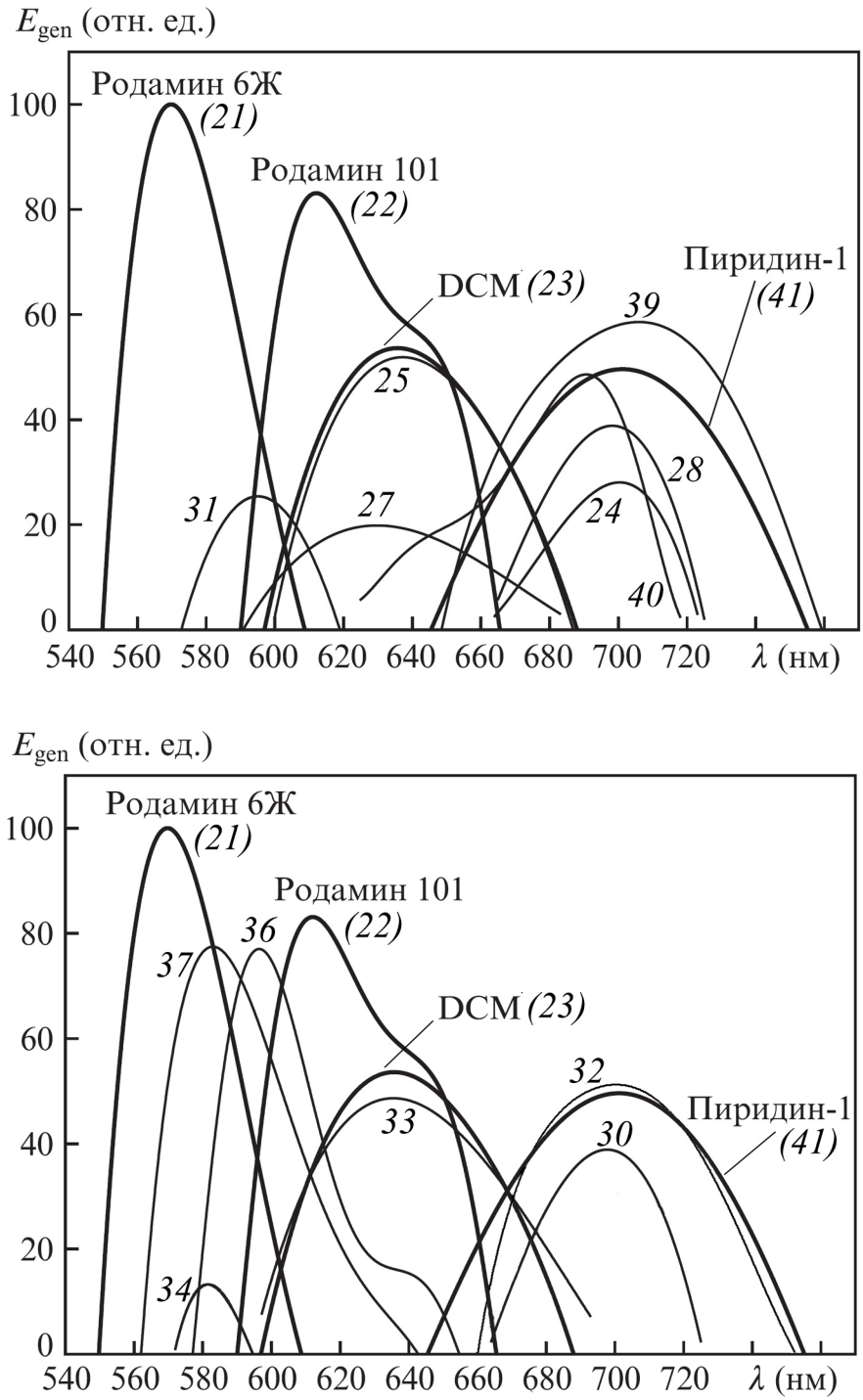


Рисунок 2.6 — Зависимости энергии генерации красителей от длины волны в селективном резонаторе.

2.3 Выводы к главе 2

Для растворов 37 впервые синтезированных красителей были измерены генерационные характеристики в селективном и широкополосном резонаторах.

Исследованные красители генерируют в оранжевой и красной областях спектра. Измерены перестроечные кривые этих красителей, а также зависимости энергии генерации от энергии накачки в неселективном резонаторе. Красители под номерами *5*, *10*, *11*, *12* и *39* продемонстрировали диапазоны перестройки заметно превышающие 100 нм, что больше, чем у известного красителя DCM и существенно больше, чем у родаминовых красителей. Энергетическая эффективность лучших из исследованных веществ не уступает эффективности широко используемых красителей. Наиболее перспективными веществами с точки зрения диодной накачки являются красители, обладающие наиболее низкими порогами генерации. Из периинденонов это красители под номерами *1*, *3*, *8*, *10* и *13*, а из производных пиронов — *25* и *33*.

Глава 3. Лазер на красителях с поперечной диодной накачкой

За последние 40 лет неоднократно предпринимались попытки использовать полупроводниковые лазерные диоды как источник накачки перестраиваемых лазеров. В большинстве работ, посвященных диодной накачке лазеров на красителях, основной проблемой являлась низкая интенсивность излучения накачки. Наиболее мощными полупроводниковыми лазерами в видимом диапазоне на данный момент являются многомодовые диоды на нитриде галлия, их спектр генерации имеет максимум в синем диапазоне $\lambda_{\text{нак}} \approx 445\,\text{нм}$. Эти диоды хорошо подходят для накачки перестраиваемых лазеров на кристалле Ti:Sapphire, но также могут использоваться для накачки лазеров на красителях, имеющих поглощение в синей спектральной области. Благодаря большой мощности таких полупроводниковых лазеров можно заметно превысить порог генерации лазерных красителей. К недостаткам этих полупроводниковых лазеров можно отнести плохое качество пучка генерации: согласно статье [40] параметр M^2 составляет $6{,}1 \times 14{,}5$ для диодов, позволяющих получать до 3,5 Вт мощности в непрерывном режиме.

3.1 Полупроводниковая накачка: 445 нм диоды NDB7K75

Источником оптической накачки были выбраны три нитрид-галлиевых (InGaN) полупроводниковых лазера NDB7K75 фирмы Nichia. Согласно документации, представленной производителем, максимальный ток через диод для непрерывного режима работы не должен превышать 3,0 А, при этом типичная мощность такого лазера составит 3,5 Вт. Однако, при работе с такими диодами в импульсном режиме можно значительно превышать предельно допустимый ток, тем самым увеличивая их пиковую мощность. Так, например, в работах [51; 53] ток превышался более чем в 10 раз. Работая с данными диодами, мы подавали ток питания короткими импульсами длительностью менее 1 мкс и амплитудой до 4,0 А, что позволяло получить около 5 Вт импульсной мощности с каждого диода. При этом режиме работы деградация диодов не на-

блюдалась. Измеренные ватт-амперные характеристики для трех экземпляров диодов представлены на рисунке 3.1.

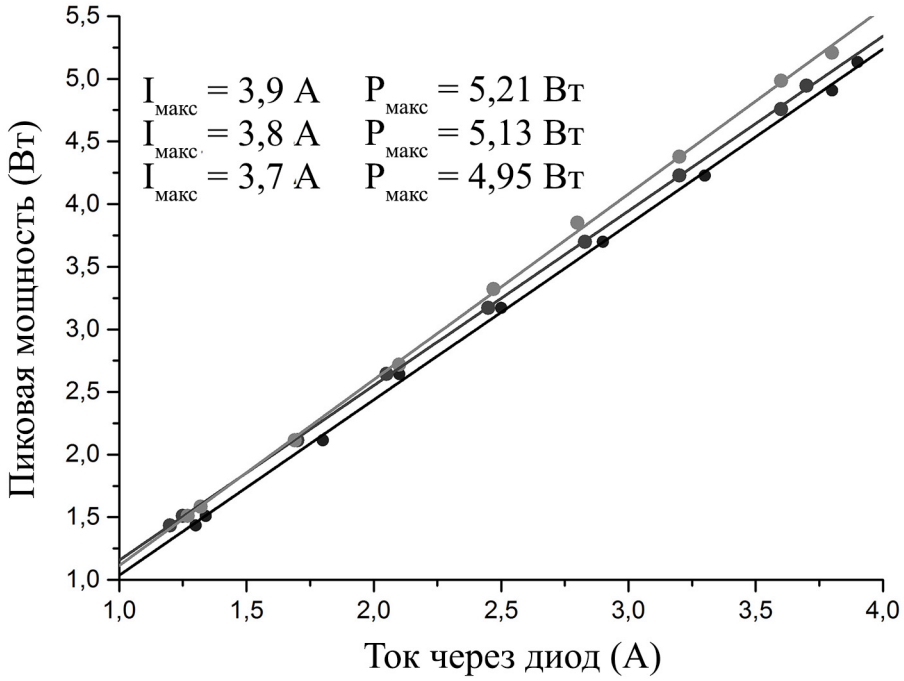


Рисунок 3.1 — Выходная мощность излучения полупроводниковых лазеров NDB7K75 в зависимости от подаваемого тока.

Драйвер питания для данных лазерных диодов, изготовленный в лаборатории фотоники молекул ФИАН, позволял изменять длительность импульсов накачки в диапазоне 100 нс — 2 мкс. Все измерения, описанные в данной главе, проводились при фиксированной оптимальной длительности накачки $\tau_{\text{имп}} = 200\,\text{нс}$, что будет подробно обсуждаться далее. Частота следования устанавливалось $\nu_{\text{имп}} \approx 2\,\text{Гц}$, чтобы избежать термооптических искажений в растворе красителя. Излучающая поверхность таких мощных полупроводниковых лазеров представляет собой полоску: высота $h \approx 0{,}5\,\text{мкм}$, ширина $d \approx 30\,\text{мкм}$. Излучение линейно поляризовано: электрический вектор ориентирован в плоскости $p - n$ перехода полупроводникового лазера.

На рисунке 3.2 показан характерный спектр генерации одного из используемых диодов при токе питания 4,0 А и указанном импульсном режиме, измеренный на спектрометре ASP-150 (разрешение 0,09 нм). Стоит отметить, что импульс генерации незначительно меняется как по спектральной ширине, так и по максимуму генерируемого излучения (не более 3 нм) в зависимости от конкретного образца. Кроме того, спектр генерации так же меняется

при изменении температуры полупроводникового лазера. Это является важным фактором, если требуется определенная длина волны генерации, например как в работе по диодной накачке Pr^{3+}:YLF лазера [115]. В данной диссертационной работе разброс по длинам волн генерации не оказывает особого влияния, так как лазерные красители обладают достаточно широкими спектрами поглощения. Используемые диоды генерируют излучение с максимумом на $\lambda_{макс} = 443 - 445$ нм и спектральной шириной $\Delta\lambda = 1{,}4 - 1{,}6$ нм.

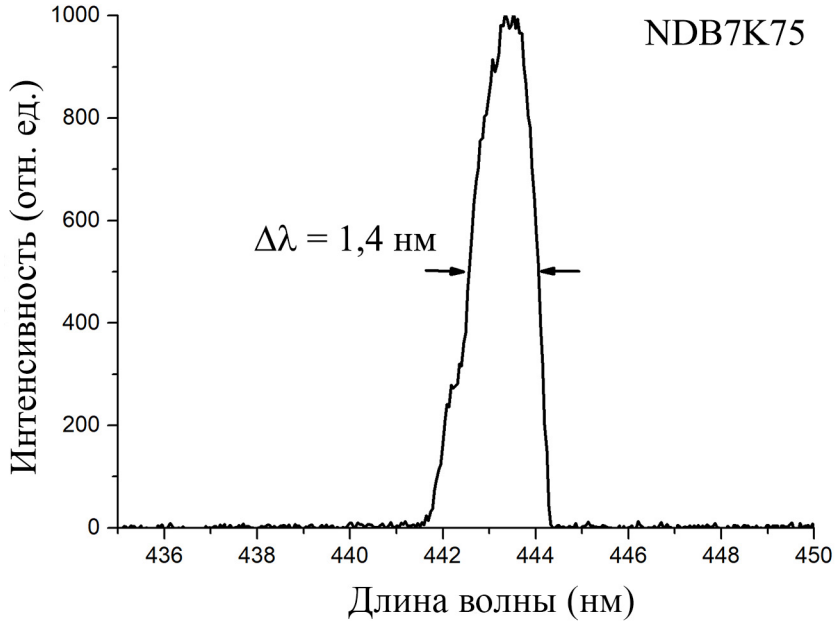


Рисунок 3.2 — Спектр излучения полупроводникового лазера NDB7K75.

3.2 Схема оптической накачки

Оптическую накачку лазеров на красителях можно осуществить различными способами: продольно или поперек оптической оси. В схемах продольной накачки часто используется вариант, когда пучок накачки распространяется под небольшим углом к оси резонатора, минуя при этом его зеркала — квазипродольная накачка. Однако, предпочтительнее является другая схема, требующая наличие дихроичного зеркала: пучок возбуждающего лазера проходит через одно из зеркал резонатора, которое имеет низкий коэффициент отражения на длине волны накачки и высокий коэффициент на длине волны генерации лазера. Этот вариант накачки свободен от одного из главных недостатков по-

перечной схемы — неоднородности накачки (а значит и высокой расходимости излучения генерации).

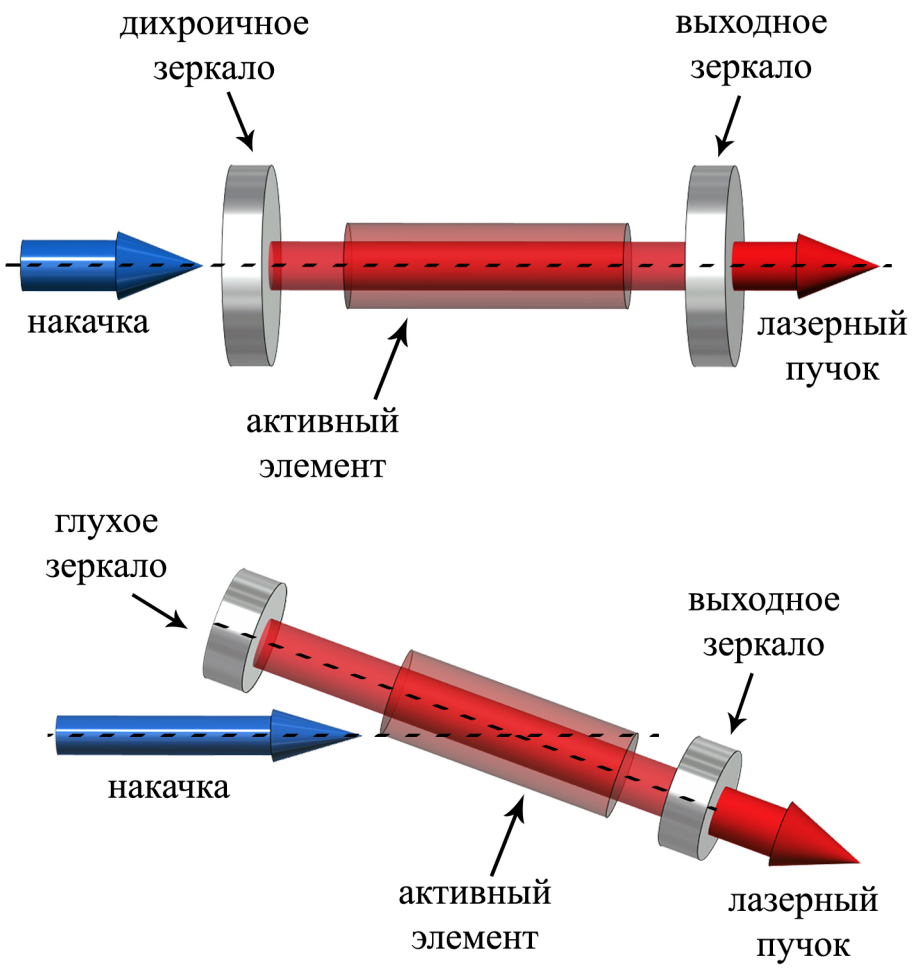


Рисунок 3.3 — Варианты схем с продольной накачкой.

Продольные схемы для диодной накачки разумно выбирать, если есть возможность сфокусировать излучение на активной среде в виде симметричного пятна. В таком случае перекрытие области возбуждения и резонаторной моды может быть осуществлено достаточно эффективно. В противном случае, при сильной асимметрии пучка накачки, часть возбуждаемой области будет вне основной TEM_{00} моды. Например в работе [40], посвященной продольной накачке лазера на Ti:Sapphire диодами, перекрытие областей возбуждения и лазерной моды оценивается как 57 % для 3,5 Вт лазеров при $\lambda_{\text{ген}} \approx 450$ нм. Таким образом, почти половина мощности таких лазеров не дает вклад в усиление активной среды при продольном возбуждении. В связи с этим, мы остановились на поперечной схеме накачки активной среды. Этот вариант позволяет использовать большое число источников накачки (рисунок 3.4), а так же полу-

чать большее усиление в тех случаях, когда затруднена фокусировка накачки в малую область.

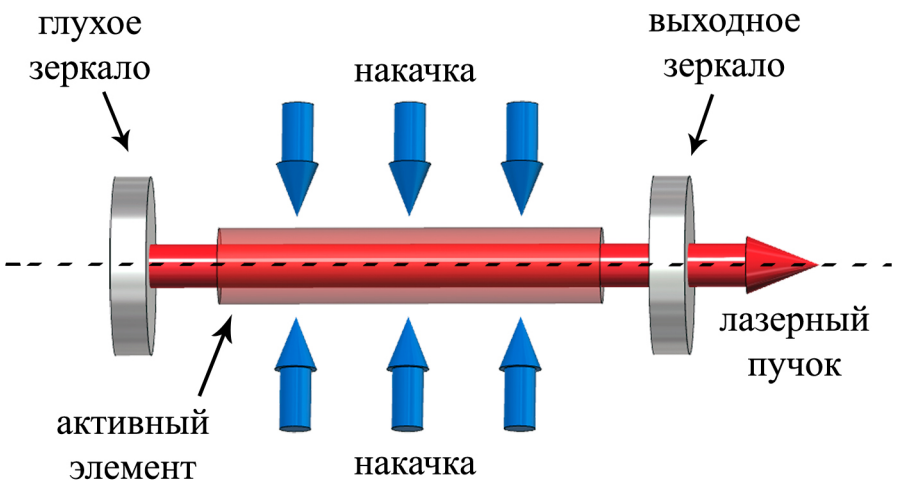


Рисунок 3.4 — Схема поперечной накачки.

При возбуждении поперек оптической оси резонатора инверсия населенности в растворе красителя неоднородна вдоль направления распространения возбуждающего лазерного пучка, так как он поглощается в растворе. Из-за этого при больших концентрациях красителя можно достичь порога генерации только в тонком слое непосредственно за входным окном, через которое осуществляется накачка. Поэтому такая геометрия приводит к большим дифракционным потерям и расходимости лазерного пучка.

Как правило, одномодовые полупроводниковые лазеры видимого диапазона имеют малую мощность выходного излучения ($P_{\text{ген}} \approx 200 - 300\,\text{мВт}$). У мощных же полупроводниковых лазеров ($P_{\text{ген}} > 1\,\text{Вт}$) излучающая поверхность представляет собой полоску, которую затруднительно сфокусировать в малую и однородную область накачки из-за существенной анизотропии излучения (расходимость по «быстрой» и «медленной» оси значительно отличаются).

Именно поэтому для накачки мощными голубыми диодами поперечная накачка более предпочтительна. В данной работе предложено использовать представленную ниже схему поперечной накачки с полным внутренним отражением генерируемого излучения (рис. 3.5), так как она сочетает в себе все преимущества поперечной накачки и лишена одного из главных недостатков, а именно — неоднородности генерируемого излучения по сечению пучка и большой расходимости лазерного пучка. Такая схема была успешно применена для накачки диодной линейкой твердотельного Nd:YVO_4 лазера, при этом был получен рекордный КПД ($> 68\,\%$) для такого лазера с диодной накачкой [116].

Также подобную схему поперечной накачки используют при диодном возбуждении лазера на александрите [41].

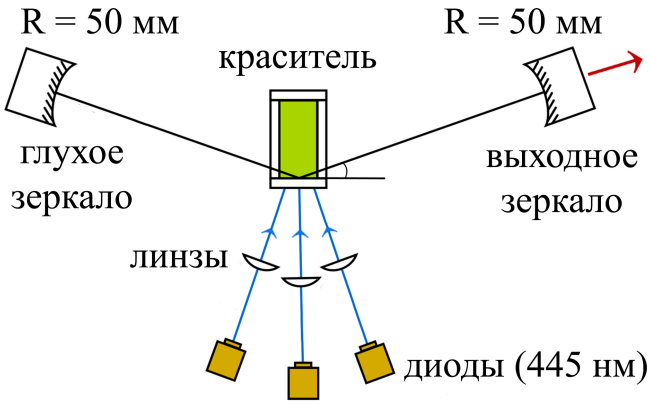


Рисунок 3.5 — Схема поперечной накачки с полным внутренним отражением генерируемого излучения.

Этот вариант накачки позволяет увеличить число возбуждающих лазеров и не требует сильной фокусировки излучения диодов в тангенциальной плоскости. Однако, в случае жидкостных лазеров на красителях, предложенная схема накладывает ряд ограничений. Например, появляется необходимость использовать растворители с показателем преломления, превышающим показатель преломления материала кюветы (для кварцевого стекла $n_{\text{qz}} = 1{,}46$). К сожалению, этому условию не удовлетворяет наиболее часто используемый и удобный для работы растворитель — этанол ($n_{\text{EtOH}} = 1{,}36$). Мы подобрали два растворителя, удовлетворяющих этому условию: диметилсульфоксид ($n_{\text{DMSO}} = 1{,}48$) и бензиловый спирт ($n_{\text{BnOH}} = 1{,}54$). Генерационные характеристики и растворимость лазерных красителей в различных веществах могут значительно отличаться. Поэтому исследовались последовательно три раствора для каждого лазерного вещества: этанол, диметилсульфоксид и бензиловый спирт.

3.3 Отбор лазерных красителей для накачки 445 нм диодами

В литературе практически отсутствуют исследования порогов генерации и эффективности лазеров на органических красителях при этой длине волны возбуждающего лазера. Для получения генерации в лазерах на красителях с диодной накачкой нужны активные среды с наиболее низкими порогами из-за

невысокой мощности лазерных диодов. Чтобы исследовать генерационные характеристики доступных красителей, в том числе и впервые синтезированных, был предварительно собран вспомогательный лазер, частично имитирующий полупроводниковую накачку. На рисунке 3.6 представлена схема установки для измерения генерационных характеристик красителей при длине волны возбуждающего излучения $\lambda_{\text{нак}} \approx 453\,\text{нм}$.

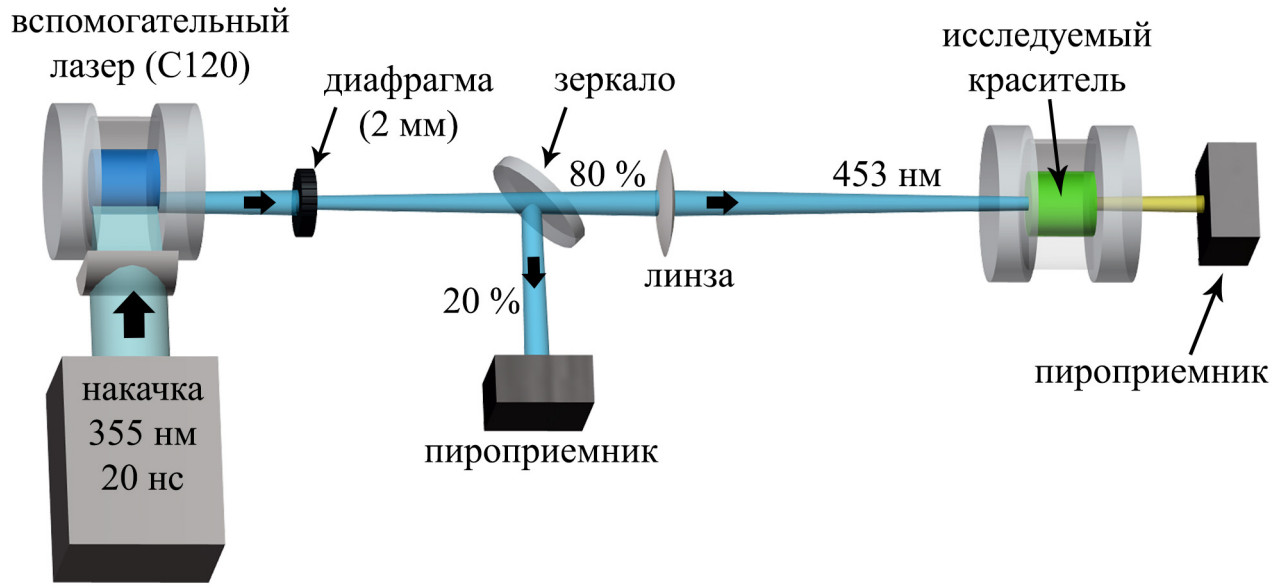


Рисунок 3.6 — Схема для исследования генерационных характеристик красителей при помощи вспомогательного лазера на красителе.

Для получения необходимой длины волны возбуждения был собран импульсный лазер на красителе кумарин 120 (C120) в этаноле. Использовалась поперечная схема накачки вспомогательного лазера: третья гармоника излучения Nd:YAG лазера ($\lambda = 355\,\text{нм}$ и $\tau \approx 20\,\text{нс}$) фокусировалась 35 мм цилиндрической линзой на кювету с раствором красителя. Требуемая длина волны генерации достигалась подбором пары зеркал, имеющих отдельно отстоящий пик в спектре отражения, совпадающий с нужной нам длиной волны. В результате импульсный лазер на красителе C120 (*42*) генерировал излучение с длиной волны, близкой к необходимой: $\lambda_{\text{ген}} = 453\,\text{нм}$. Исследование порогов генерации и дифференциальных КПД при помощи вспомогательного лазера проводились аналогично измерениям, описанным в главе 2. Для наиболее точного определения порогов генерации необходим профиль интенсивности накачки близкий к прямоугольному. Из пучка генерации лазера на красителе C120 вырезалась центральная часть круглой диафрагмой диаметром 2 мм. Диафрагма

отображалась сферической линзой на входное окно кюветы, в которую заливались растворы исследуемых красителей. Часть излучения накачки $\approx 20\,\%$ отводилась на пироприемник QE12LP-H-MB-D0 фирмы Gentec. Широкополосный резонатор, в котором проводились испытания лазерных веществ, состоял из кюветы с толщиной активного слоя 1 см и пары плотно примыкающих к ней зеркал. Исследования проводились в два этапа, так как было необходимо обеспечить одинаковую добротность резонатора как для коротковолновых веществ (флуоресцирующие в диапазоне 490 — 560 нм), так и для длинноволновых красителей (560 — 700 нм).

Для исследования коротковолновых красителей использовалось «глухое» зеркало (расположенное со стороны накачки), обладающее высоким пропусканием на длине волны возбуждения $T_{450} = 91\,\%$ и коэффициентом отражения $\rho > 0{,}99$ для $\lambda \simeq 520 - 610$ нм. В качестве «выходного» использовалось зеркало с отражением $\rho_{\text{вых}} \approx 0{,}98$ в диапазоне $\lambda \simeq 490 - 560$ нм.

При измерении зависимости энергии генерации от энергии накачки длинноволновых веществ зеркала резонатора были заменены: «глухое» зеркало с отражением $\rho > 0{,}99$ для $\lambda \simeq 550 - 640$ нм и пропусканием излучения накачки $T_{450} = 82{,}5\,\%$; «выходное» зеркало с коэффициентом отражения $\rho_{\text{вых}} \approx 0{,}98$ в диапазоне $\lambda \simeq 540 - 670$ нм.

Концентрация красителей подбиралась индивидуально таким образом, чтобы оптическая плотность раствора равнялась $D_{453} = 2{,}0$, т. е. поглощалось около 99 % излучения накачки, прошедшего через глухое зеркало. После «выходного» зеркала дополнительно устанавливался светофильтр, отсекающий излучение накачки, прошедшее сквозь резонатор. Энергия генерации исследуемого красителя измерялась вторым пироэлектрическим детектором QE12LP-H-MB-D0 Gentec (погрешность калибровки не более 3 %). Сигналы с пироприемников выводились на цифровой осциллограф. Для каждой фиксированной энергии накачки проводилось не менее пяти измерений энергии генерации, после чего результаты усреднялись. Все измерения проходили в режиме одиночных импульсов с интервалом между ними порядка одной минуты.

В качестве растворителей для каждого из красителей мы использовали три вещества: этанол (EtOH), диметилсульфоксид (DMSO) и бензиловый спирт (BnOH). Последние два растворителя выбраны из-за высоких значений показателя преломления $n_{\text{DMSO}} = 1{,}48$ и $n_{\text{BnOH}} = 1{,}54$, превышающих показатель преломления плавленого кварца $n_{\text{qz}} = 1{,}46$, что позволяет в дальнейшем исполь-

зовать резонатор с полным внутренним отражением от границы растворитель — стенка кюветы. Результаты измерений генерационных характеристик всех исследованных красителей в различных растворителях приведены в таблице 5, где $\eta_{\text{диф}}$ — дифференциальный КПД; $E_{\text{пор}}$ — пороговая энергия накачки. Прочерк в таблице 5 означает либо слабый сигнал на пороге генерации красителя, либо недостаточную растворимость в выбранном растворителе. Структурные формулы лазерных красителей с соответствующими номерами приведены в приложении А.

Анализ данных из таблицы 5 показывает, что некоторые из рассмотренных красителей обладают достаточно низкими порогами генерации и высокой эффективностью. Из коротковолновых веществ, перспективными для накачки 445 нм диодами, можно считать красители под номерами *48* (C540A), *47* (C334) и кумариновый краситель *49* (547). Из красителей, генерирующих в длинноволновой области спектра (600 нм — 700 нм), были отобраны следующие пироны: широко известный краситель *23* (DCM) и новый краситель *33* (LDhalcon), исследованный в главе 2. Все указанные красители обладают наиболее низкими порогами генерации в бензиловом спирте $E_{\text{пор}} < 7\,\text{мДж/см}^2$, что являлось основным критерием при отборе перспективных для диодной накачки веществ.

Первые эксперименты по диодной накачке показали, что использование диметилсульфоксида в качестве растворителя приводит к ряду трудностей. В схеме с полным внутренним отражением генерируемого излучения в кювете с раствором красителя угол между оптической осью резонатора и нормалью к кювете не равен нулю, что приводит к появлению астигматизма. Согласно работе Когельника [117] астигматизм в таких резонаторах можно компенсировать за счет перехода к трехзеркальной схеме резонатора и наклона одного из сферических зеркал. При этом меньшему углу падения генерации на кювету соответствует меньший угол компенсации астигматизма. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен далее. Так как показатели преломления у кварцевой кюветы и DMSO отличаются незначительно (1,44 и 1,48), необходимо использовать малые углы падения, что в свою очередь ведет к малым углам компенсации астигматизма. Все эти факторы значительно осложняют юстировку резонатора. Опираясь на результаты измерений, а также учитывая вышеизложенные причины, было принято решение выбрать бензиловый спирт как основной растворитель для резонатора с полным внутренним отражением излучения генерации в кювете с красителем.

Таблица 5 — Пороги генерации и дифференциальные КПД красителей при накачке вспомогательным лазером $\lambda_{\text{ген}} = 453$ нм.

№	Краситель	EtOH		DMSO		BnOH	
		$E_{\text{пор}}$, Дж/см^2	$\eta_{\text{диф}}$, %	$E_{\text{пор}}$, Дж/см^2	$\eta_{\text{диф}}$, %	$E_{\text{пор}}$, Дж/см^2	$\eta_{\text{диф}}$, %
21	Rh6G	0,013	17	0,026	16,6	0,009	3,6
43	PM546	0,006	6,3	–	–	0,011	11,8
44	C6	0,007	5,3	–	–	0,011	0,7
45	C7	0,009	4,9	0,017	2,4	–	–
46	C522T	0,006	5,3	0,006	2,7	0,009	1,8
47	C334	0,005	5,7	0,004	5,3	0,006	2,5
48	C540A	0,007	8,4	0,037	2,2	0,005	5,9
49	547	0,009	6,9	0,008	8,1	0,007	4,1
50	AC1F	0,007	6,6	0,008	6,0	0,01	3,8
51	881	0,01	8,9	–	–	0,008	1,8
52	882	0,013	10,6	–	–	0,008	8,9
53	T-14	0,007	6,7	–	–	0,01	3,0
33	LDhalcon	0,006	48,8	0,008	65	0,006	36,4
23	DCM	0,007	47,4	0,016	48,1	0,006	40,9
3	C-4	0,008	20,5	–	–	0,013	36,9
4	C-9	0,01	23,3	0,019	8,7	0,017	14,9
7	C-108-1	0,009	16,6	–	–	0,022	19,5
10	C-114	0,01	17,2	0,017	8,5	0,013	34,4
9	M-147	0,011	46,3	0,024	16,9	0,017	49,1
25	DCM-17	0,006	49,3	0,007	69,8	0,015	25,8

3.4 Схема резонатора для лазера на красителях с поперечной диодной накачкой

В первую очередь была опробована двухзеркальная схема резонатора с полным внутренним отражением генерируемого излучения от стенки кюветы (рис. 3.7). Такая схема позволяет увеличить число лазеров накачки, а также не требует сильной фокусировки излучения диодов в тангенциальной плоскости.

В кварцевую прямоугольную кювету с расстоянием между внутренними стенками $d = 2$ мм заливался раствор красителя. Для уменьшения потерь, связанных с отражением излучения генерации на стенках кюветы, на ее боковые поверхности (через которые проходит оптическая ось резонатора) было нанесено просветляющее покрытие. Таким образом, потери на отражение для каждой грани не превышали 1 %. В качестве растворителя использовался бензиловый спирт ($n_{\mathrm{BnOH}} = 1{,}54$), концентрация красителя подбиралась таким образом, чтобы излучение накачки поглощалось на растоянии $l_{1/e} \approx 20$ мкм по уровню I_0/e. Характерные концентрации лазерных красителей в таких условиях довольно высоки и лежат в диапазоне от $C = 3 \times 10^{-3}$ М/л до 10^{-2} М/л. При таких значениях концентраций для ряда красителей уже может проявляться эффект концентрационного тушения.

Излучение каждого диода, проходя через асферическую линзу и приобретая плоский фронт, попадало на полуволновую пластинку $\lambda/2$, а затем фокусировалось линзой с $f = 5{,}2$ см на кювету с красителем. Размер пятна накачки в сагиттальной (вертикальной) плоскости составил $\omega_{\mathrm{S}} \approx 20$ мкм, а в тангенциальной (горизонтальной) $\omega_{\mathrm{T}} \approx 0{,}3$ мм. Суммарная энергия накачки, поглощенной в активной среде, составила $E_{\mathrm{нак}} = 2{,}4$ мкДж.

Пластинки $\lambda/2$ устанавливались для поворота плоскости поляризации. Известно, что ориентация молекул влияет на сечение поглощения поляризованного возбуждающего излучения: оно максимально в случае совпадения направления колебаний электрического вектора и направления разрешенного дипольного оптического перехода молекулы, но минимально в случае их ортогональности. Кроме того, колеблющийся диполь не излучает в направлении своих колебаний, то есть при поперечной накачке поляризованным в тангенциальной плоскости излучением эффективное сечение усиления будет меньше, чем в случае поляризации накачки в сагиттальной плоскости. Ориентационная

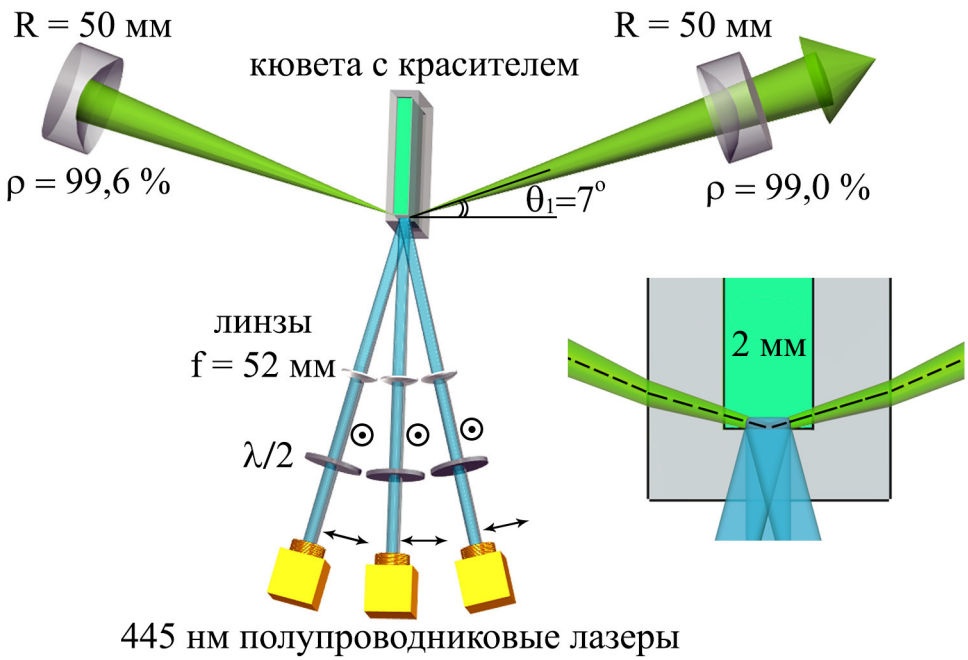


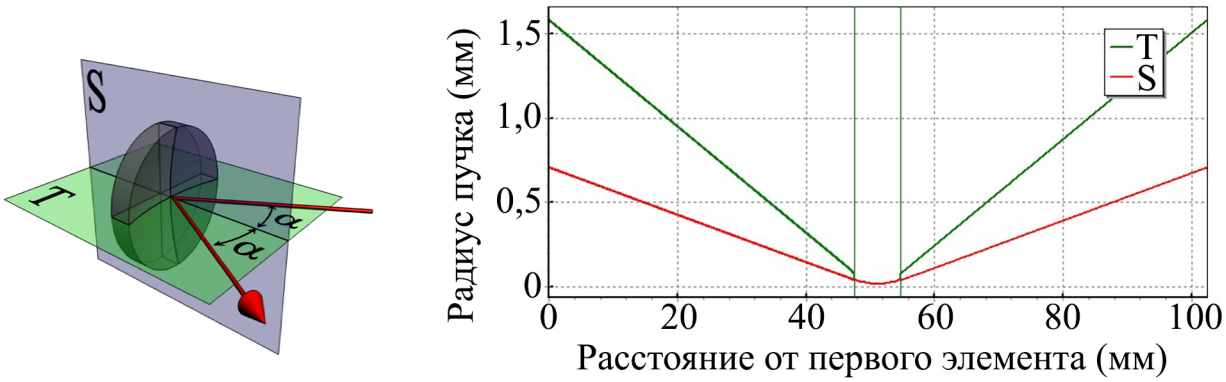
Рисунок 3.7 — Схема двухзеркального резонатора с полным внутренним отражением. Вставка: полное внутреннее отражение генерации в кювете с красителем (вид сверху).

релаксация улучшает ситуацию, но типичное время переориентации молекул красителя в этаноле составляют 0,2 — 0,3 нс [118; 119]. Вязкость бензилового спирта примерно в шесть раз больше, чем у этилового спирта, поэтому ожидаемое время ориентационной релаксации 1 – 2 нс. Это время сравнимо с временем жизни возбужденного состояния молекул красителя ($\tau \approx 1{,}3$ нс для DCM), но этого недостаточно для полной релаксации. Все эти факторы указывают на необходимость использования полуволновых фазовых пластинок при выбранной схеме резонатора для поворота плоскости поляризации излучения диодов накачки.

Угол между оптической осью резонатора и стенкой кюветы (через которую осуществлялась накачка) составлял $\theta_1 = 7°$. Полная оптическая длина резонатора (концентрическая схема) $L = 102{,}3$ мм. Использовались сферические зеркала с радиусами кривизны $R = 50$ мм и коэффициентами отражения $\rho = 0{,}996$ («глухое»), $\rho = 0{,}99$ («выходное») для спектрального диапазона 500 нм — 600 нм. Энергия генерации измерялась с помощью калиброванного фотодиода, с поправкой на его спектральную чувствительность.

Расчетный радиус поперечной TEM_{00} моды (далее — радиус пучка) в области перетяжки $\omega_S \approx \omega_T = 12{,}2$ мкм, где S — сагиттальная плоскость, T — тангенциальная плоскость (рис. 3.8а). Радиус пучка внутри резонатора

рассчитывался с помощью аппарата матричной оптики (ABCD-матриц), реализованного в свободно распространяемой компьютерной программе «reZonator» версии 1.6.0 [120]. Результаты расчета радиуса пучка для двухзеркальной схемы резонатора приведены на рисунке 3.8б). За первый оптический элемент при расчетах в программе было принято «глухое» сферическое зеркало с радиусом кривизны $R = 50$ мм.



а) б)

Рисунок 3.8 — а) Сагиттальная и тангенциальная плоскости. б) Радиус пучка для TEM_{00} моды в двухзеркальном резонаторе.

Для данного двухзеркального резонатора была измерена зависимость энергии генерации лазера на красителе кумарин 334 (С334) от энергии диодной накачки, поглощенной в активной среде (рисунок 3.9). Опираясь на полученные результаты, был расчитан порог генерации $E_{\text{пор}} = 0{,}6$ мкДж и дифференциальный КПД $\eta_{\text{диф}} = 0{,}9\,\%$ такого лазера.

Низкое значение дифференциального КПД обусловлено двумя основными факторами. Первым является пропускание выходного сферического зеркала около 1 %, это значение далеко от оптимального, так как очевидно наличие значительных неполезных потерь в используемом резонаторе. Второй фактор — это влияние астигматизма, связанного с ненулевым углом падения излучения генерации на кювету с красителем $\theta_1 = 7^\circ$.

3.4.1 Частичная компенсация астигматизма

Астигматизм возможно частично компенсировать за счет перехода к трехзеркальному резонатору. Впервые этот метод был предложен в работе

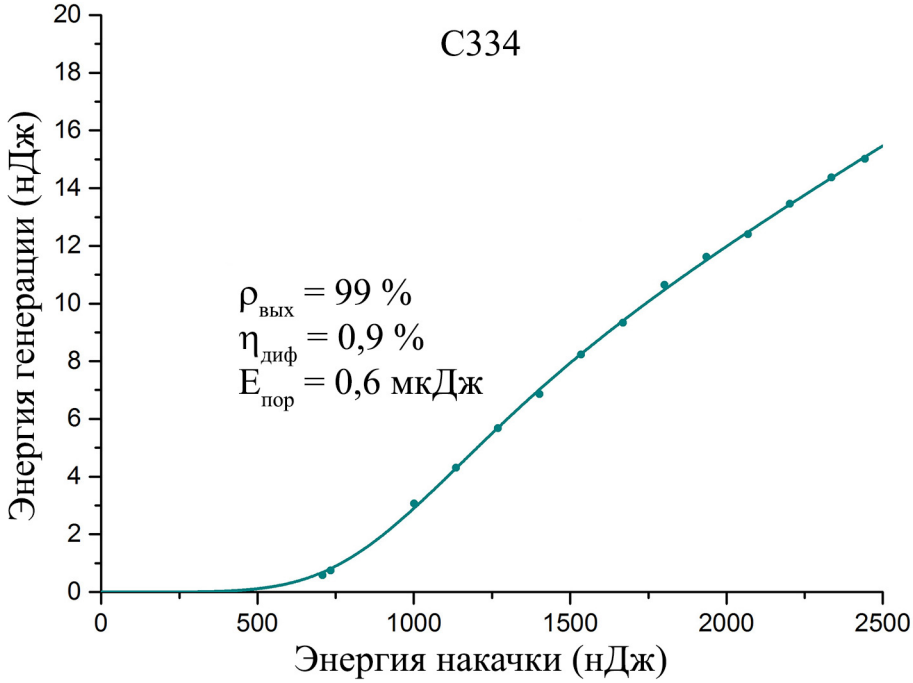


Рисунок 3.9 — Зависимость генерации от поглощенной энергии для лазера на кумарине 334 с диодной накачкой.

Х. Когельника [117]. Кроме того, переход к трехзеркальному резонатору значительно облегчает подбор «выходного» зеркала с оптимальным коэффициентом пропускания (плоское зеркало в компенсирующем плече резонатора).

В статьях, посвященных компенсации астигматизма с использованием трех- и четырехзеркальных резонаторов, как правило, приведены расчеты углов компенсации для струй красителя, тонких пластин $t \approx 2$ мм или же для кристаллов, расположенных под углом Брюстера θ_B. Для нашей схемы с полным внутренним отражением нужен расчет углов компенсации астигматизма в общем виде, т. е. для произвольного угла падения пучка на активный элемент. Для проходящего пучка кювета с полным внутренним отражением излучения эквивалентна плоскопараллельной пластинке. Рассмотрим добавление в резонатор следующего оптического элемента: плоскопараллельная пластина толщины t с показателем преломления n, расположенная в области перетяжки под произвольным углом падения θ_1 к оси резонатора (рисунок 3.10).

ABCD-матрица этого оптического элемента, согласно работе [121], принимает вид:

xz-плоскость:

$$\begin{bmatrix} 1 & \dfrac{t\,n^2(1-\sin^2\theta_1)}{(n^2-\sin^2\theta_1)^{\frac{3}{2}}} \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

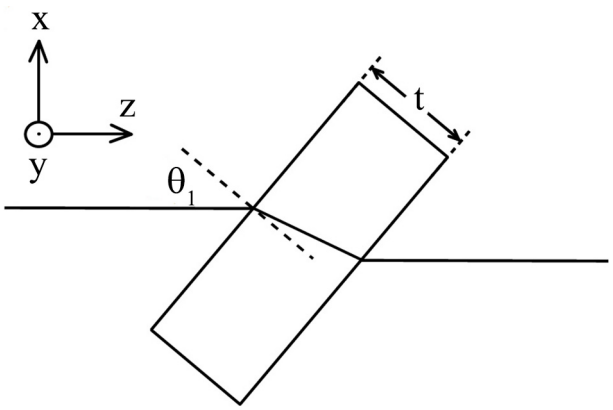


Рисунок 3.10 — Плоскопараллельная пластина.

yz-плоскость:

$$\begin{bmatrix} 1 & \dfrac{t}{(n^2-\sin^2\theta_1)^{\frac{1}{2}}} \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Получаем, что для координат x и y будут разные смещения лучей после прохождения этого оптического элемента. Разница между ними составит

$$dx - dy = \frac{t}{(n^2-\sin^2\theta_1)^{\frac{1}{2}}} - \frac{t\,n^2(1-\sin^2\theta_1)}{(n^2-\sin^2\theta_1)^{\frac{3}{2}}} = t\cdot\frac{(n^2-1)\sin^2\theta_1}{(n^2-\sin^2\theta_1)^{\frac{3}{2}}} = t\cdot N(\theta_1).$$

Астигматизм, обусловленный наклоном плоскопараллельной пластины, расположенной в области перетяжки пучка, возможно компенсировать наклоном сферического зеркала на угол θ [117]. Соотношение для угла компенсации θ получаем исходя из равенства смещений луча от двух оптических элементов (смещения имеют разный знак):

$$dx - dy = t\cdot N(\theta_1) = f\cdot\sin\theta\cdot\operatorname{tg}\theta,$$

где $f = R/2$ — фокусное растояние сферического зеркала, наклоном которого компенсируется астигматизм. Иллюстрация по расчету угла компенсации для произвольного угла падения θ_1 показан на рисунке 3.11. Для угла падения $\theta_1 = 7^\circ$ соответствующий угол компенсации $\theta \approx 1{,}62^\circ$ при параметрах: $t = 7{,}22$ мм, $n = 1{,}48$, $f = 50$ мм.

Таким образом, с помощью наклона сферического зеркала на угол θ удалось почти полностью компенсировать астигматизм, который вносит кювета с красителем. Расчетный радиус пучка в трехзеркальном резонаторе представлен на рисунке 3.12. Полная компенсация астигматизма, а также компенсация комы

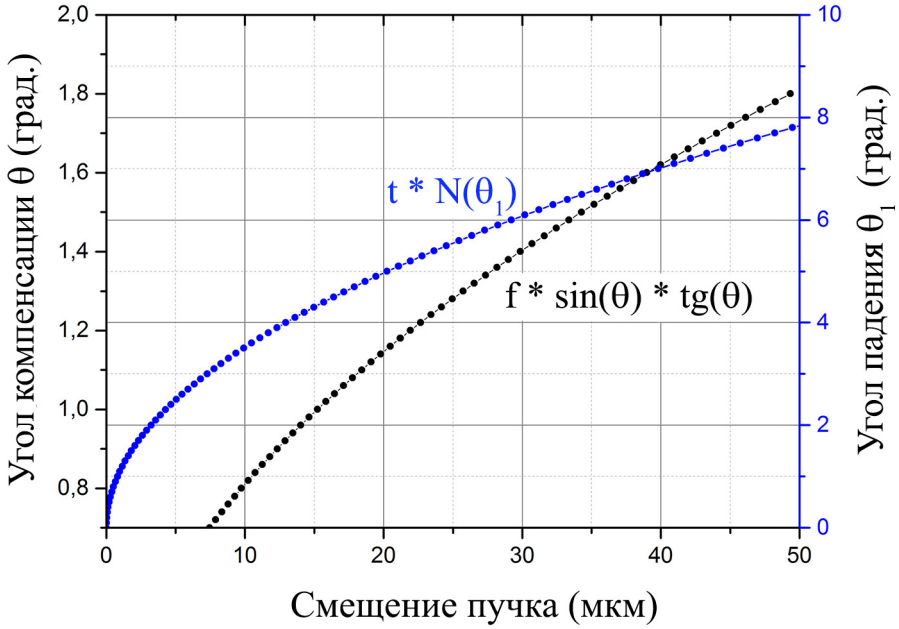


Рисунок 3.11 — Расчет угла компенсации астигматизма.

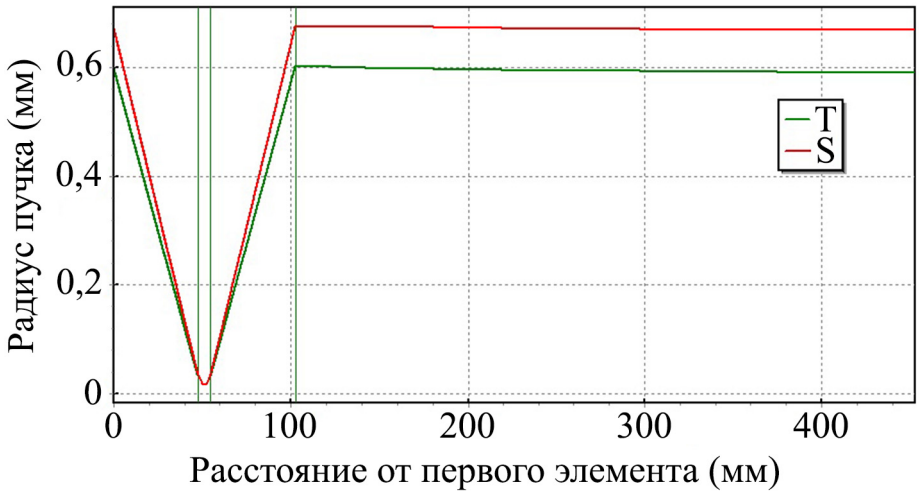


Рисунок 3.12 — Радиус пучка в трехзеркальном резонаторе с частичной компенсацией астигматизма.

возможна при переходе к четырехзеркальному резонатору, что подробно описано в статье [122]. В рамках данной диссертационной работы использовались только трехзеркальные схемы с частичной компенсацией.

Схема широкополосного трехзеркального резонатора представлена на рисунке 3.13. Угол между оптической осью и передней стенкой (через которую осуществлялась накачка) составлял $\theta_1 = 7°$. Угол поворота пучка $2\theta \approx 3{,}24°$. Полная оптическая длина резонатора составляла $L = 45$ см. Длина компенсирующего плеча, т. е. растояние между плоским «выходным» зеркалом и наклоненным сферическим зеркалом, $d_{\text{комп}} = 35$ см. Использовались сфериче-

ские зеркала с радиусами кривизны $R = 50$ мм и $R = 100$ мм с отражением $\rho = 99{,}6\,\%$ («глухие»), и плоское «выходное» зеркало, частично пропускающее излучение на длине волны генерации. Радиус пучка в области перетяжки по оценке составил $\omega_S \approx \omega_T = 15$ мкм.

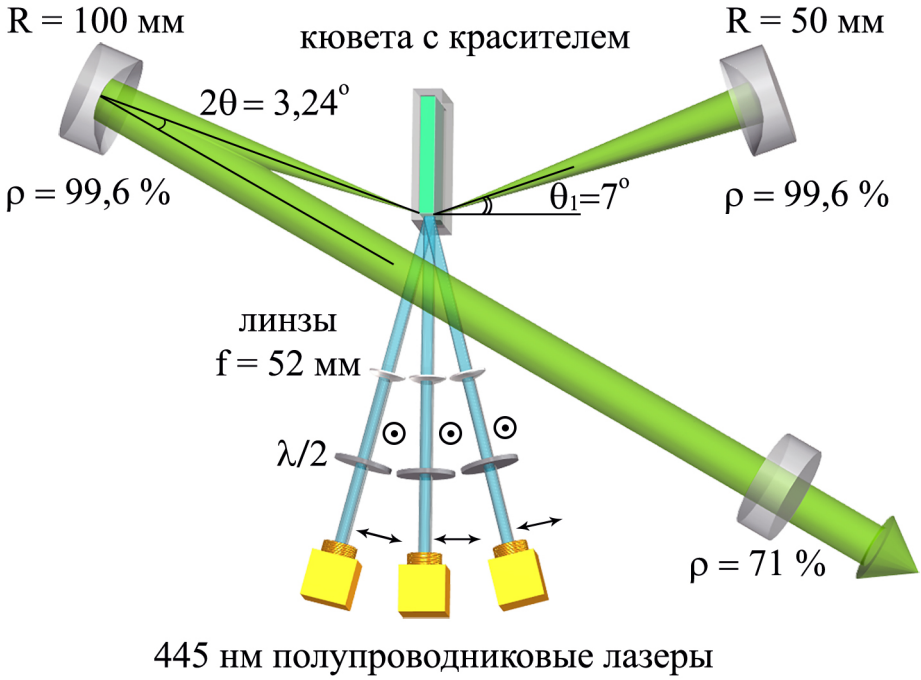


Рисунок 3.13 — Схема трехзеркального широкополосного резонатора с частичной компенсацией астигматизма.

3.4.2 Оптимальное пропускание выходного зеркала

Важным вопросом при создании макета лазера является выбор такого параметра, как пропускание выходного зеркала. В данной диссертационной работе под оптимальным пропусканием будем понимать такое значение параметра, при котором КПД будет максимальным. Как правило, оптимальное пропускание определяют экспериментально путем измерения энергии генерации лазера при фиксировании энергии накачки и других параметров лазера, варьируя только параметр полезных потерь резонатора. В данной главе для определения оптимального пропускания проводились измерения энергии генерации при поглощенной накачке $E_{\text{нак}} = 2{,}4$ мкДж с использованием плоских выходных зеркал с разными коэффициентами отражения $\rho_{\text{вых}} = 0{,}99\,;\ 0{,}87\,;\ 0{,}80\,;\ 0{,}77\,;\ 0{,}71\,;\ 0{,}65\,;\ 0{,}56\,;\ 0{,}46\,;\ 0{,}37\,;\ 0{,}25\,;\ 0{,}10$. Согласно

[123], зависимость мощности генерации лазера от пропускания выходного зеркала определяется следующим выражением:

$$P_{\text{out}} = T\frac{P_{\text{s}}}{2}\left(\frac{G_0}{L - \ln(1-T)} - 1\right), \tag{3.1}$$

где P_{out} – выходная мощность лазера; P_{s} – мощность насыщения; G_0 – усиление в резонаторе на полный обход; L – все потери в резонаторе на полный обход, за исключением полезных потерь от выходного зеркала; T – пропускание выходного зеркала. Таким образом, аппроксимируя экспериментальные данные теоретической кривой, можно оценить такие параметры как усиление G_0 и потери в резонаторе L.

Результаты этих измерений для лазерных красителей под номерами *47* (C334), *33* (LDhalcon) и *23* (DCM) представлены точками на рисунке 3.14. Сплошными линиями показаны теоретические кривые, рассчитанные по формуле (3.1). Значения усиления и потерь в резонаторе, полученные из экспериментальных зависимостей мощности генерации от пропускания выходного зеркала $P_{\text{out}}(T)$, сведены в таблице 6.

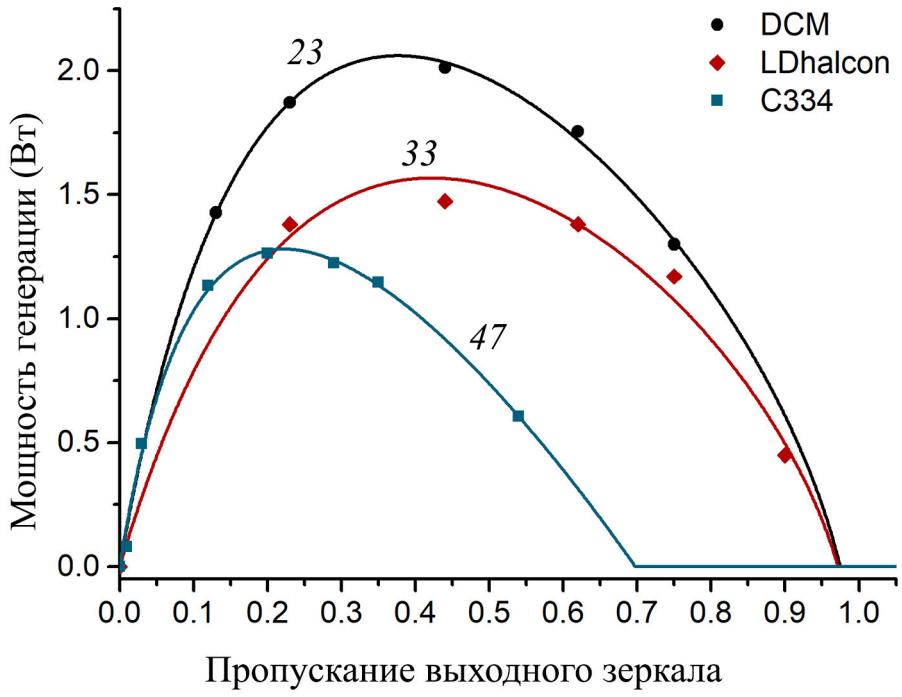


Рисунок 3.14 — Зависимость мощности генерации от пропускания выходного зеркала для красителей *23*, *33* и *47*. Сплошными линиями показаны кривые аппроксимации, рассчитанные согласно формуле (3.1).

Таблица 6 — Оценка усиления и потерь на обход для лазера на красителях с поперечной диодной накачкой в неселективном резонаторе.

№	Краситель	G_0	L
47	C334	1,4 (±0,1)	0,16 (±0,03)
33	LDhalcon	4,0 (±0,4)	0,42 (±0,14)
23	DCM	4,0 (±0,3)	0,27 (±0,02)

3.5 Генерационные характеристики лазера на красителях с поперечной диодной накачкой

3.5.1 Широкополосный резонатор

Зависимости энергии генерации красителей от энергии накачки при оптимальных выходных зеркалах представлены на рисунке 3.15. Результаты измерений генерационных характеристик ЛК с поперечной диодной накачкой в широкополосном резонаторе сведены в таблицу 7. При этом использовались следующие обозначения: $\rho_{\text{вых}}$ — коэффициент отражения выходного зеркала, при котором проводились измерения; $\eta_{\text{диф}}$ — дифференциальный КПД, т. е. тангенс угла наклона при энергиях накачки в 2–3 раза превышающих порог генерации; η — КПД лазера относительно энергии, поглощенной в активном элементе; $E_{\text{пор}}$ — пороговая энергия накачки, определенная по экстраполяции начального линейного участка зависимости к нулю энергии генерации.

Наиболее низкие пороги генерации $E_{\text{пор}} \approx 0{,}3 - 0{,}5$ мкДж продемонстрировали красители класса пиронов с номерами *23* (DCM), *33* (LDhalcon) и *25* (DCM-17), генерирующие в красной области спектра. Среди коротковолновых веществ относительно низкий порог генерации $E_{\text{пор}} \approx 0{,}6$ мкДж показали широкоизвестные кумарины под номерами *47* (C334), *48* (C540A) и *54* (C519). Максимальный дифференциальный КПД был получен для красителя *48* (C540A) $\eta_{\text{диф}} = 18\,\%$ и красителя *23* (DCM) $\eta_{\text{диф}} = 17{,}3\,\%$, при этом КПД для этих веществ превысил 12 %.

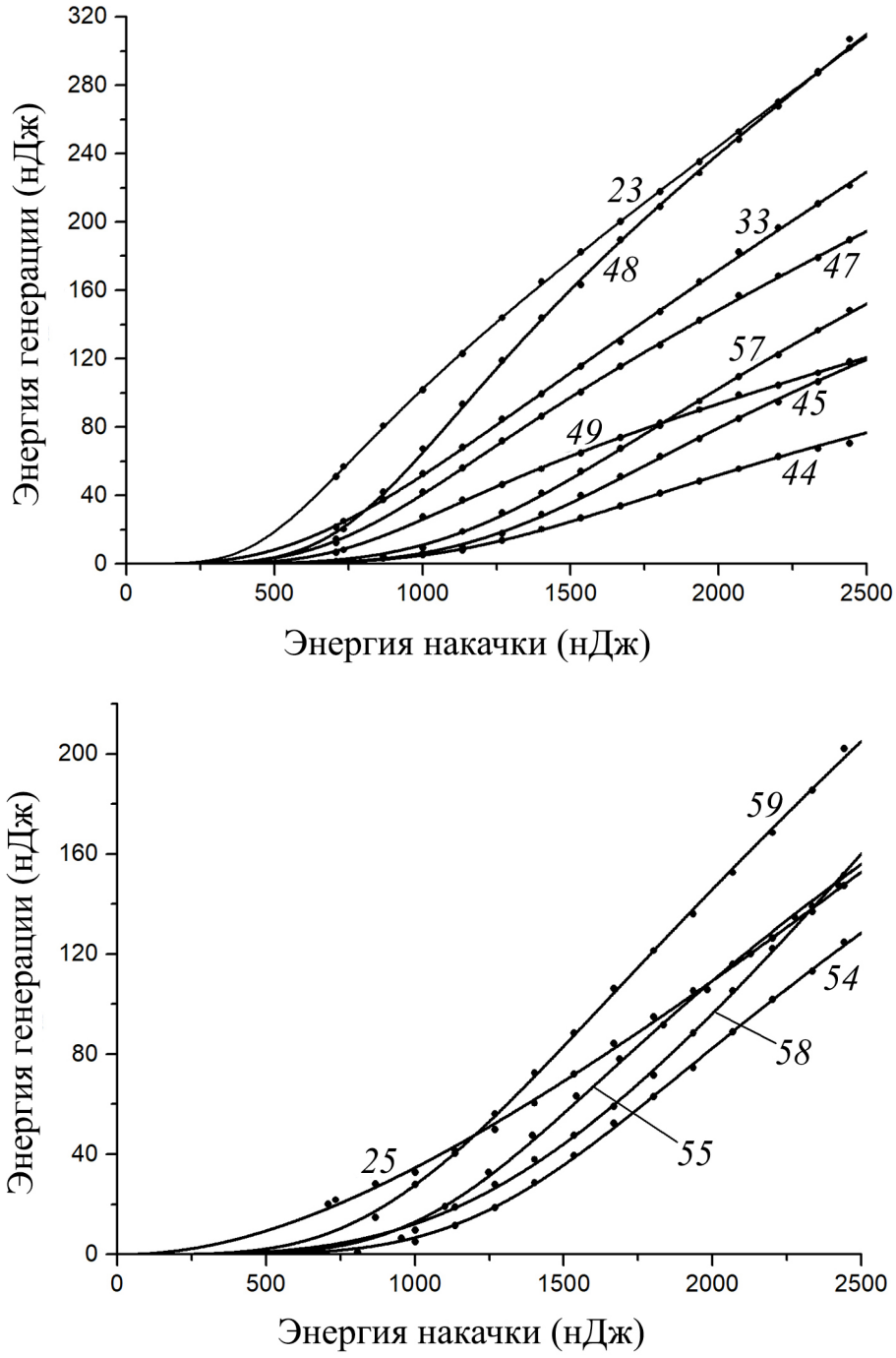


Рисунок 3.15 — Зависимость энергии генерации от энергии накачки для красителей в неселективном резонаторе.

Временной профиль для импульсов накачки и генерации представлен на осциллограмме 3.16. В нашей конфигурации лазера интенсивность лазерного импульса начинала уменьшаться через несколько десятков наносекунд после старта и спадала вдвое к концу импульса накачки (рис. 3.16). Полная ширина на половине высоты (FWHM) импульса генерации составила примерно $\tau_{\mathrm{FWHM}} \approx 140$ нс. Этот эффект аналогичен описанному в работе [53]. Наиболее вероятной причиной ограниченной длительности лазерного импульса являют-

Таблица 7 — Генерационные характеристики красителей с поперечной диодной накачкой в широкополосном резонаторе.

№	Краситель	$\rho_{вых}$	$\eta_{диф}$, %	η, %	$E_{пор}$, мкДж
44	C6	0,71	5,3	2,7	0,65
45	C7	0,71	8,4	4,5	0,79
47	C334	0,80	10,9	7,9	0,60
48	C540A	0,65	18,0	12,6	0,63
49	547	0,80	6,4	4,6	0,71
54	C519	0,75	9,5	5,1	0,62
55	C523	0,71	9,8	6,6	0,71
57	AB394	0,77	10,4	6,1	0,79
58	AB395	0,77	12,5	6,2	0,86
59	AB420	0,77	12,2	8,3	0,71
23	DCM	0,56	17,3	12,4	0,40
25	DCM-17	0,77	8,2	6,0	0,29
33	LDhalcon	0,56	12,5	9,1	0,51

ся термооптические искажения, обусловленные пространственно неоднородным профилем накачки. Основываясь на измерениях временного профиля импульса генерации ЛК была выбрана оптимальная длительность накачки $\tau_{нак} \approx 200$ нс. Дальнейшее увеличение длительности импульсов диодной накачки приводит лишь к снижению КПД лазера на красителе.

3.5.2 Селективный резонатор

Одной из основных задач данной главы являлось создание макета компактного перестраиваемого лазера на красителе с диодной накачкой. Для этого в широкополосный резонатор, описанный в 3.4.1 был добавлен селективный элемент, схема лазера представлена на рисунке 3.17. Селекция длины волны осу-

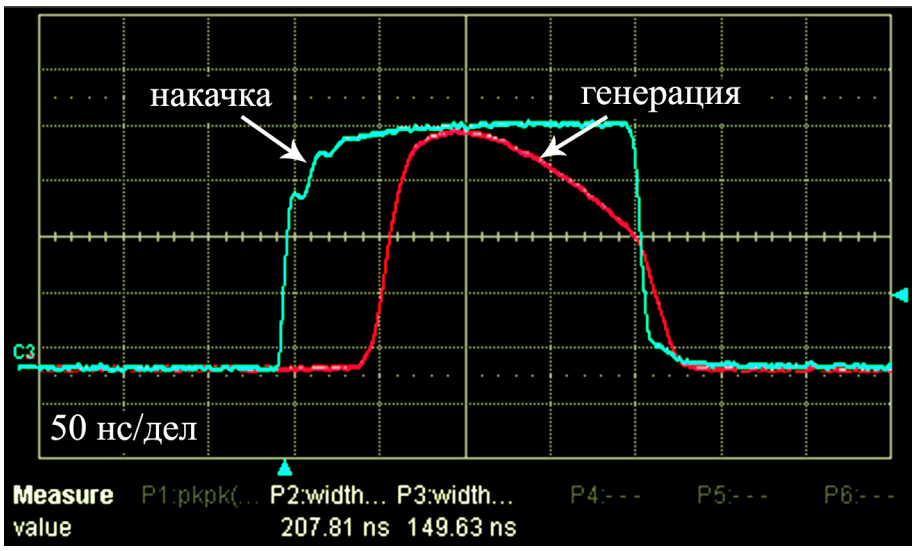


Рисунок 3.16 — Временные профили импульсов накачки (диод $\lambda = 445$ нм) и генерации (лазер на красителе *55* в бензиловом спирте).

ществлялась одноэлементным интерференционно-поляризационным фильтром (ИПФ) Лио: двулучепреломляющая пластинка из кристаллического кварца и стеклянная стопа (стекло К-8), установленные под углом Брюстера внутри резонатора. Роль частичных поляризаторов в такой схеме выполняют наклонные грани пластины и стопы. Перестройка длины волны генерации осуществлялась поворотом ИПФ в плоскости преломляющих поверхностей. Для измерения длины волны генерации использовался монохроматор МСД-1.

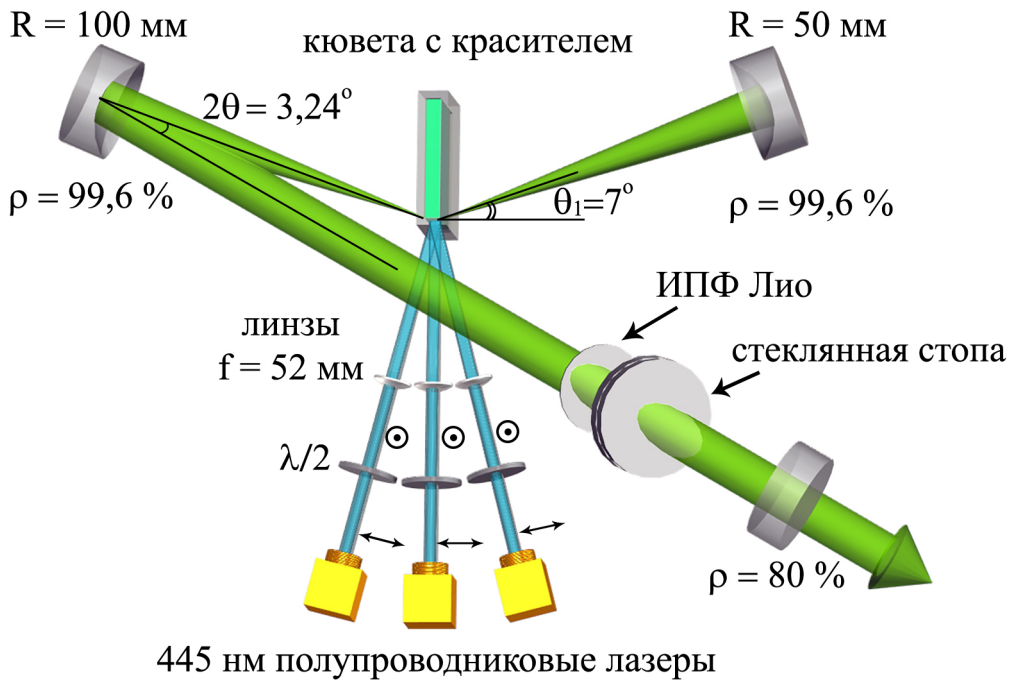


Рисунок 3.17 — Схема селективного трехзеркального резонатора с частичной компенсацией астигматизма.

В селективном резонаторе были измерены характеристики генерации 13 красителей при постоянной поглощенной энергии накачки $E_{\text{нак}} = 2{,}4$ мкДж. Кривые перестройки, т. е. зависимости энергии от длины волны генерации, для различных красителей показаны на рисунке 3.18.

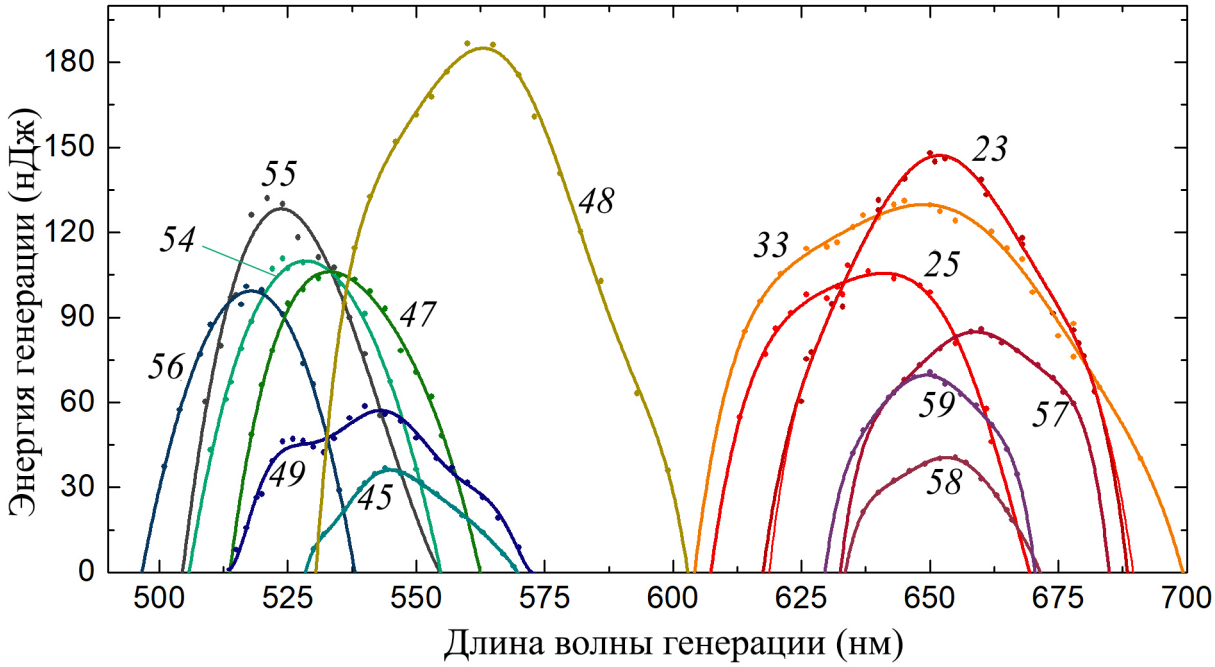


Рисунок 3.18 — Зависимость энергии генерации от длины волны для лазера на красителе с поперечной накачкой полупроводниковыми лазерами.

Пороговая энергия генерации в максимуме кривой перестройки для лучших красителей *48* и *23* равнялась $E_{\text{пор}} \approx 0{,}8 - 0{,}9$ мкДж. Максимально широкая область перестройки для одного красителя $\Delta\lambda \approx 90$ нм была получена для вещества *33* (LDhalcon). Используя различные лазерные красители, была достигнута перестройка в диапазоне более 200 нм (от 497 нм до 699 нм), при ширине линии генерации около 1 нм. Выходная энергия в максимуме генерации составляла 0,18 мкДж для красителя *48* (C540A). Достигнутые генерационные характеристики для всех измеренных красителей в селективном резонаторе сведены в таблице 8, где $\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}}$ — длина волны в максимуме перестроечной кривой; $\Delta\lambda$ — диапазон перестройки по длине волны генерации; $\eta^{\text{макс}}$ — КПД в максимуме кривой перестройки; $\rho_{\text{вых}}$ — коэффициент отражения выходного зеркала.

Таблица 8 — Генерационные характеристики красителей в селективном резонаторе при поперечной диодной накачке.

№	Краситель	$\lambda_{ген}^{макс}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\eta^{макс}$, %	$\rho_{вых}$
45	C7	544	530 – 570 (40)	1,5	0,80
47	C334	533	514 – 562 (48)	4,3	0,80
48	C540A	562	532 – 603 (71)	7,6	0,80
49	547	543	513 – 572 (59)	2,4	0,87
54	C519	528	506 – 555 (49)	4,5	0,75
55	C523	524	504 – 554 (50)	5,3	0,80
56	C314	518	497 – 538 (41)	4,1	0,71
57	AB394	659	633 – 685 (52)	3,5	0,77
58	AB395	653	634 – 671 (37)	1,7	0,77
59	AB420	649	630 – 670 (40)	2,8	0,77
23	DCM	651	618 – 688 (70)	6,0	0,56
25	DCM-17	641	608 – 669 (61)	4,3	0,77
33	LDhalcon	649	605 – 699 (94)	5,3	0,56

3.6 Выводы к главе 3

Создан макет импульсного перестраиваемого лазера на красителях в трехзеркальной схеме резонатора с полным внутренним отражением и частичной компенсацией астигматизма при поперечной схеме возбуждения полупроводниковыми лазерами NDB7K75. Впервые получена перестройка длины волны генерации в большом диапазоне длин волн для ЛК с диодной накачкой [124]: общий диапазон перестройки составил более 200 нм (от 497 нм до 699 нм). В лазере на растворах красителей кумарин 540A и DCM в бензиловом спирте получены: импульсы генерации с энергией 0,3 мкДж и длительностью около 140 нс (длительность накачки — 200 нс), частота следования импульсов 2 Гц, дифференциальный КПД для широкополосного резонатора превысил 17 % [125], индивидуальные диапазоны перестройки составили 70 нм, КПД около 6 % (в

селективном резонаторе), расходимость излучения — 0,5 мрад. Значительные успехи в накачке ЛК полупроводниковыми лазерными диодами были получены благодаря особенностям выбранной схемы резонатора: она позволила эффективно использовать все излучение накачки с трех диодов, а также добавить в компенсирующее плечо резонатора селективный элемент для перестройки длины волны генерации.

Глава 4. Лазер на красителях с продольной диодной накачкой

Лазер на красителях с поперечной накачкой синими (445 нм) диодами, описанный в главе 3, имеет ряд особенностей, которые могут ограничивать удобство его использования. Самым очевидным недостатком предложенного лазера является ограничение в выборе растворителей. Использование в резонаторе эффекта полного внутреннего отражения излучения генерации на границе стенка кюветы – растворитель приводит к необходимости выбора растворителя среди веществ, обладающих высоким показателем преломления. Множество распространенных веществ, широко используемых в жидкостных лазерах на красителях, таких как толуол, этанол, метанол или этиленгликоль, не могут применяться в предложенном лазере. Вторая особенность предложенной схемы — высокие значения концентраций лазерных красителей. Достаточно хорошее перекрытие возбуждаемой области раствора красителя и резонаторной моды в области перетяжки обеспечивается тем, что излучение накачки поглощается в очень тонком слое вблизи стенки кюветы ($l_{1/e} \approx 20$ мкм). Концентрации красителей в таком случае достигают величин $C = 10^{-2}$ М/л, что может приводить к таким эффектам как концентрационное тушение [126] и сужение диапазона перестройки из-за увеличения влияния перепоглощения в коротковолновой области генерации красителей. Кроме того, некоторые красители не обладают достаточной растворимостью в выбранных растворителях.

Все вышеперечисленные факторы оказывают негативное влияние на КПД и пороги генерации лазера на красителях с диодной накачкой, однако ключевым фактором является все же эффективность самих лазерных красителей. К сожалению, наиболее эффективные красители (родамины и пиррометены) плохо поглощают излучение накачки на длине волны 445 нм (диоды NDB7K75), поэтому мы рассмотрели наиболее мощные зеленые лазерные диоды NDG7475 фирмы Nichia ($P_{\mathrm{CW}} = 1$ Вт, $\lambda_{\mathrm{нак}} \approx 520$ нм) в качестве источника накачки. Поскольку эти диоды имеют лучшее качество пучка ($M_x^2 \times M_y^2$ составляет $1{,}2 \times 5{,}1$ [40]), чем синие, их можно использовать в продольной схеме возбуждения. Как правило, преимуществами продольной накачки являются лучшее качество выходного лазерного пучка, свобода в выборе растворителя и более низкие требования к растворимости лазерных красителей. Кроме того, исследование лазеров на красителях с диодной накачкой в продольной конфигурации

является большим шагом на пути к получению ультракоротких импульсов в таких системах.

4.1 Полупроводниковая накачка: 513 нм диоды NDG7475

Для продольной схемы накачки использовалось два нитрид-галлиевых (InGaN) полупроводниковых лазера NDG7475 фирмы Nichia. Драйвер для питания зеленых диодов использовался аналогичный: длительность импульсов накачки составляла около 200 нс при частоте следования около 2 Гц. Максимальный ток через такой лазерный диод в непрерывном режиме работы не должен превышать 1,8 А, мощность при этом составит около 1 Вт. Однако, в статье [38] при непрерывной диодной накачке лазера на Ti:Sapphire ток через такие диоды составлял 2.5 А, при этом выходная мощность этих полупроводниковых лазеров достигала 1,5 Вт. Деградации диодов в таком экстремальном режиме работы не наблюдалось после $>$ 100 часов работы. Мы использовали ток питания около 4,0 А в режиме коротких импульсов, что позволяло получить порядка 2 Вт пиковой мощности с каждого диода. Деградация лазерных диодов в этом режиме не наблюдалась. Ватт-амперная характеристика используемых диодов представлена на рисунке 4.1. На вставке рисунка 4.1 представлено фото пучка лазерного диода NDG7475 в фокальной плоскости асферической линзы с фокусным расстоянием 18 мм, после его коррекции вдоль «медленной» оси цилиндрическим телескопом. Электрический вектор ориентирован в плоскости $p-n$ перехода полупроводникового лазера.

На рисунке 4.2 показан характерный спектр генерации одного из зеленых диодов при токе питания 4,2 А и указанном импульсном режиме. Длина волны максимума генерации, как и спектральная ширина для зеленых диодов зависит не только от конкретного образца, но и от величины тока, подаваемого на диоды. Для таких полупроводниковых лазеров справедливы заключения, сделанные в части 3.1. Используемые диоды генерируют излучение с максимумом на $\lambda_{\text{макс}} = 513 - 514\,\text{нм}$ и спектральной шириной $\Delta\lambda = 2{,}8 - 3{,}2\,\text{нм}$.

Предварительных испытаний лазерных красителей с целью отбора наиболее эффективных и обладающих низкими порогами генерации в данном случае не требуется, так как длина волны генерации зеленых лазерных диодов близка

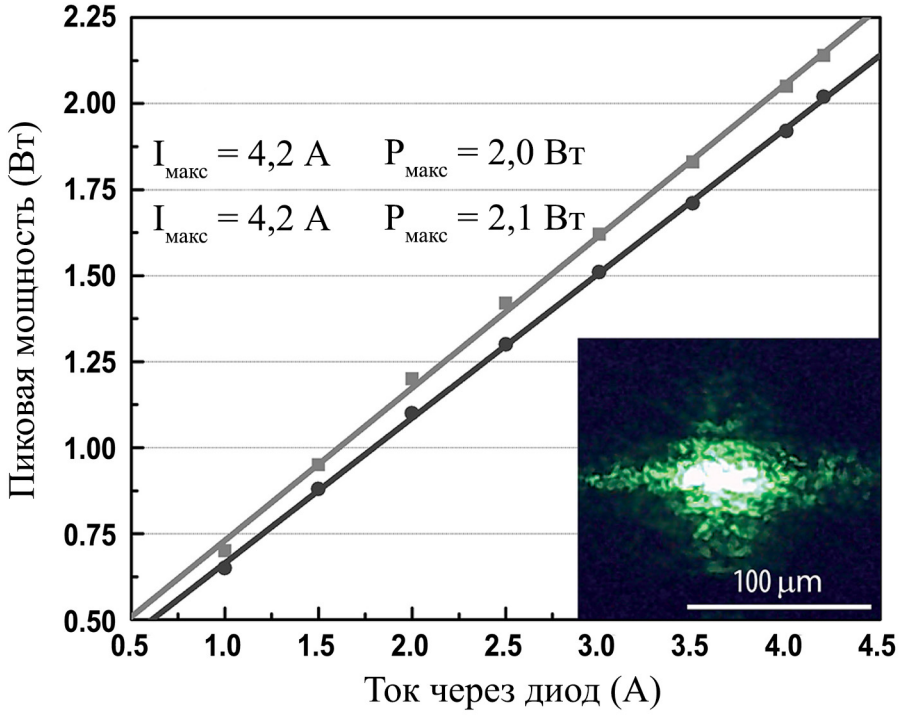


Рисунок 4.1 — Ватт-амперная характеристика зеленых диодов. Вставка: изображение пучка накачки в фокальной плоскости 18-мм фокусирующей линзы после его коррекции по «медленной» оси.

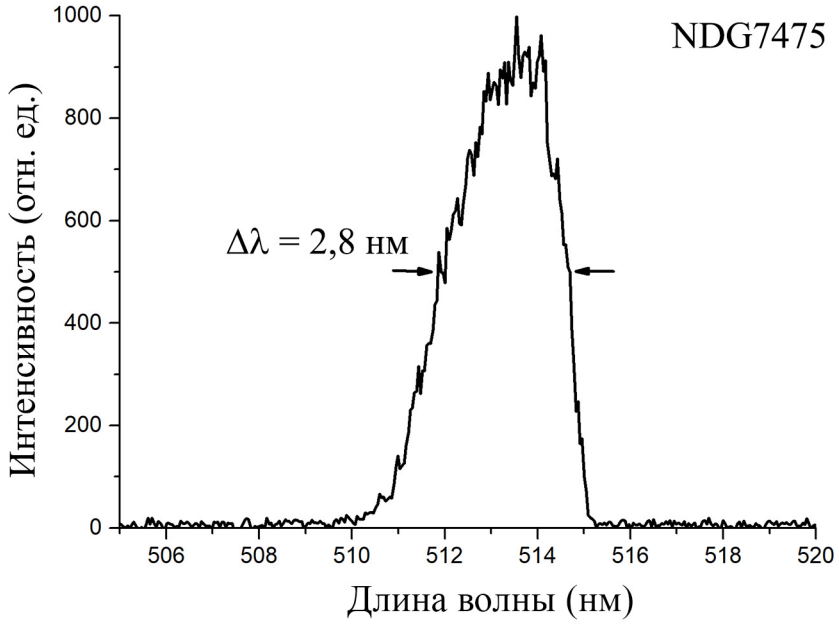


Рисунок 4.2 — Спектр излучения полупроводникового лазера NDG7475.

ко второй гармонике неодимового лазера (532 нм) и почти совпадает с одной из линий аргонового лазера (514,5 нм). Кроме того, в продольной схеме накачки нет необходимости использовать экзотические растворители, а можно обойтись широко распространенным этиловым спиртом. Таким образом, пер-

спективные для диодной накачки красители можно легко отобрать исходя из литературных данных.

4.2 Схема резонатора для лазера на красителях с продольной диодной накачкой

Пучки накачки сначала коллимировались асферическими линзами с фокусным расстоянием 4,2 мм. Поляризация одного из диодов менялась на ортогональную при помощи полуволновой пластинки из кристаллического кварца с просветленными поверхностями. Затем пучки сводились вместе поляризационным светоделителем (ПСД), после чего они расширялись вдоль «медленной» оси цилиндрическим телескопом. Используя для фокусировки 18-мм просветленную асферичискую линзу, мы получили область накачки 20×40 мкм (сагиттальная плоскость $\times$ тангенциальная плоскость, рисунок 4.1).

В случае квазипродольной накачки мы собрали резонатор в конфигурации, близкой к концентрической (рисунок 4.3), состоящий из двух сферических зеркал (радиусы кривизны $R = 50$ мм и $R = 100$ мм), плоского выходного зеркала и кюветы с красителем, установленной в область перетяжки под углом Брюстера к оптической оси резонатора. Оптическая длина резонатора равнялась 45 см. Для такой схемы резонатора использовалась стеклянная кювета общей толщиной 6 мм (показатель преломления $n = 1{,}5$), при этом толщина слоя красителя равнялась 200 мкм. Угол падения лазерного пучка на компенсирующее астигматизм сферическое зеркало ($R = 100$ мм) был рассчитан согласно [117] и составлял 13,2°. Радиус пучка для TEM_{00} моды в центре кюветы по оценкам равен 10 мкм.

Оптимальное пропускание выходного зеркала определялось экспериментально таким образом, чтобы получить максимальную энергию генерации, как и в случае с поперечной накачкой. В данной главе для определения оптимального пропускания проводились измерения энергии генерации при поглощенной накачке $E_{\text{нак}} = 0{,}75$ мкДж с использованием плоских выходных зеркал с разными коэффициентами отражения $\rho_{\text{вых}} = 0{,}99\,;\ 0{,}91\,;\ 0{,}87\,;\ 0{,}79\,;\ 0{,}65\,;\ 0{,}45\,;\ 0{,}30\,.$ Аппроксимируя экспериментальные зависимости мощности генерации от пропускания выходного зеркала теоретической кривой, рассчитанной по форму-

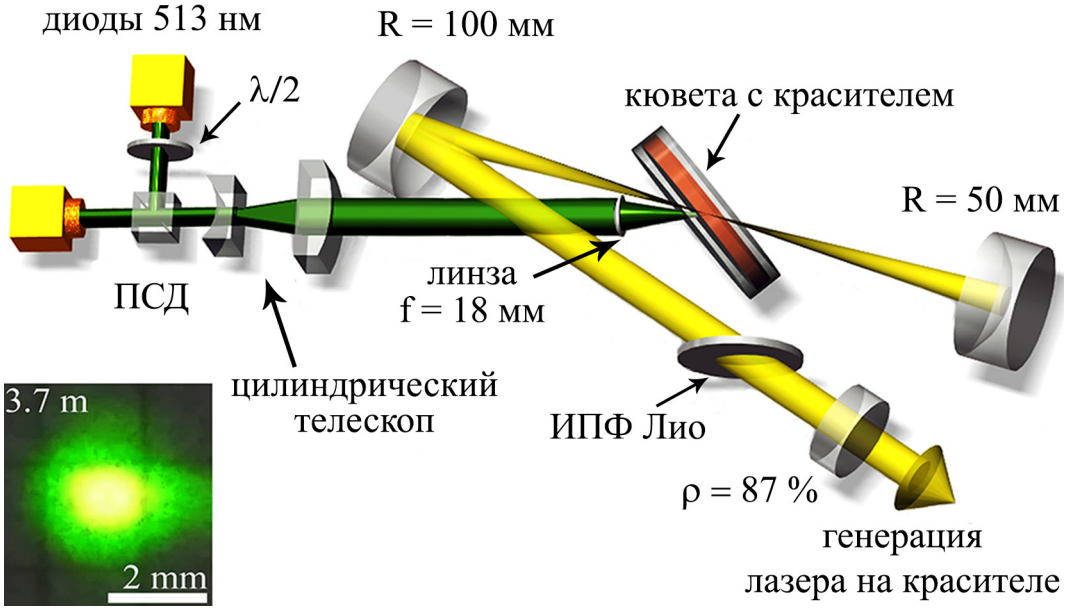


Рисунок 4.3 — Схема перестраиваемого лазера на красителе с продольной накачкой двумя зелеными диодами. ПСД – поляризационный светоделитель, $\lambda/2$ – полуволновая пластина. Вставка: пространственный профиль лазерного пучка на растоянии 3,7 м от выходного зеркала.

ле 3.1, можно оценить такие параметры как усиление G_0 и потери в резонаторе L. Результаты этих измерений для лазерных красителей под номерами *21* (Rh6G) и *60* (PM567) представлены точками на рисунке 4.4. Сплошными линиями показаны теоретические кривые, рассчитанные по формуле (3.1). Значения усиления и потерь в резонаторе, полученные из экспериментальных зависимостей мощности генерации от пропускания выходного зеркала $P_{\text{out}}(T)$, сведены в таблице 9.

Таблица 9 — Оценка усиления и потерь на обход для лазера на красителях с продольной диодной накачкой в неселективном резонаторе.

№	Краситель	G_0	L
21	Rh6G	1,7 (±0,1)	0,07 (±0,01)
60	PM567	1,4 (±0,1)	0,03 (±0,005)

Оптимальный коэффициент отражения выходного зеркала для трех наименее эффективных лазерных красителей (*3*, *9* и *10* в таблице 10) составил $\rho_{\text{вых}} \approx 0{,}98$, для остальных веществ — $\rho_{\text{вых}} \approx 0{,}87$. В качестве растворителей мы использовали этанол (EtOH), метанол (MeOH), диметилсульфоксид (DMSO) или бензиловый спирт (BnOH). Основным растворителем был выбран

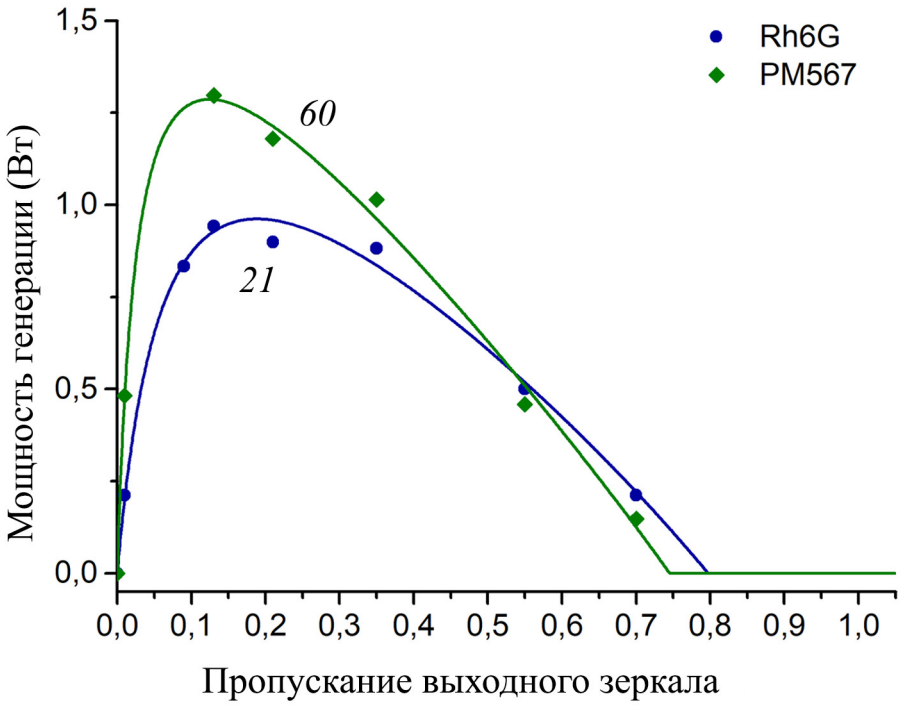


Рисунок 4.4 — Зависимость мощности генерации от пропускания выходного зеркала для красителей *21* и *60*. Сплошными линиями показаны кривые аппроксимации, рассчитанные согласно формуле (3.1).

этанол. Другие жидкости использовались либо в случае недостаточной растворимости исследуемых веществ в EtOH, либо при значительно более низком, чем в других растворителях, КПД. Угол падения пучка накачки на кювету с красителем составил 43° (максимальный угол при квазипродольной накачке, обусловленный геометрией резонатора). Концентрации красителей подбирались индивидуально, чтобы обеспечить 99 % поглощение излучения накачки. Для Rh6G концентрация была около $C \approx 3 \cdot 10^{-3}$ М/л. Максимальная энергия, поглощенная в активной среде, не превышала 0,75 мкДж. Толщина слоя раствора красителя (0,2 мм) была выбрана исходя из растворимости красителей, а также учитывая необходимость совмещения области, возбуждаемой диодами, и перетяжки лазера на красителе при квазипродольной накачке. Для обеспечения перестройки длины волны генерируемого излучения, в компенсирующем плече резонатора был установлен интерференционно-поляризационный фильтр (ИПФ) Лио.

4.3 Генерационные характеристики лазера на красителях с продольной диодной накачкой

Измерения энергий импульсов генерации проводились с использованием калиброванных кремниевых фотодиодов большой площади ФД-24К. Калибровку фотодиода проводили независимо на нескольких длинах волн в видимом диапазоне с использованием пироэлектрического детектора энергии QE12LP-HMB-D0 Gentec. Для более точного определения КПД лазера на красителях дополнительно проводились измерения энергий импульсов ЛК при высоких значениях энергии накачки, используя пироэлектрический детектор с металлическим покрытием QE8SP-B-MT Gentec совместно с измерительной панелью M-LINK (погрешность калибровки детектора не более 4 %). Сигналы с фотодиода регистрировались цифровым осциллографом GW Instek GDS-2104. Погрешность абсолютной калибровки энергии лазера не превышает 6 %. Измерения длины волны ЛК производились с использованием решеточного монохроматора MSD-1, обеспечивающего точность измерения длины волны 0,1 нм. Спектр генерации ЛК измерялся универсальным спектрометром фирмы Авеста ASP-150, обеспечивающим спектральное разрешение 0,09 нм.

4.3.1 Широкополосный резонатор

Было исследовано более 20 лазерных красителей в широкополосном резонаторе при квазипродольной накачке двумя 513 нм диодами. На рисунке 4.5 представлены зависимости энергии генерации ЛК от поглощенной энергии накачки. Для красителя *62* в качестве растворителя был выбран метиловый спирт, так как использование этанола приводило к значительному уменьшению КПД. Длинноволновые красители DCM и LDhalcon обнаружили недостаточную растворимость в этиловом спирте. В связи с этим, а также для получения большего диапазона перестройки в красной области спектра, измерения для этих красителей проводились в разных растворителях — DMSO и BnOH. Буквы b и d, добавленные к номерам этих красителей в таблицах и на графиках, обозначают растворители BnOH и DMSO, соответственно.

Максимальный дифференциальный КПД представленного лазера — 45 % для красителей PM567 и PM580 (*60* и *61*), и более 30 % для PM597 (*62*), родаминов (*21*, *64*, *65*) и пиронов (*23d*, *33d*). Наиболее низкими порогами генерации $E_{\text{пор}} = 0{,}22 - 0{,}25$ мкДж обладают красители класса родаминов (*21*, *63*, *64*, *65*) и PM567 (*60*). Измеренные характеристики генерации для наиболее эффективных веществ в широкополосном резонаторе представлены в таблице 10.

Таблица 10 — Генерационные характеристики красителей в широкополосном резонаторе при продольной диодной накачке.

№	Краситель	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, нм	$\eta_{\text{диф}}$, %	η, %	$E_{\text{пор}}$, мкДж	Растворитель
60	PM567	518	45,4	30,2	0,25	EtOH
61	PM580	519	46,3	26,4	0,31	EtOH
62	PM597	524	34,0	17,4	0,37	MeOH
63	Rh110	510	26,1	17,3	0,25	EtOH
64	Rh19	528	33,5	22,1	0,25	EtOH
65	Rh11B	528	31,7	18,9	0,24	EtOH
21	Rh6G	530	35,7	22,1	0,22	EtOH
66	Fluor27	512	15,1	6,1	0,43	EtOH
23b	DCM	472	21,6	11,8	0,34	BnOH
23d	DCM	472	32,7	16,9	0,36	DMSO
33b	LDhalcon	470	29,1	16,3	0,30	BnOH
33d	LDhalcon	470	35,0	17,7	0,36	DMSO
9	M-147	552	5,8	1,7	0,52	EtOH
10	C-114	515	7,6	2,1	0,53	EtOH
3	C-4	503	7,4	2,7	0,47	EtOH

Для удобства в таблице 10 используются следующие обозначения: $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ — длина волны максимума кривой поглощения; $\eta_{\text{диф}}$ — дифференциальный КПД; η — КПД при максимальной энергии накачки; $E_{\text{пор}}$ — пороговая энергия

накачки. Под КПД понимается отношение энергии генерации ЛК к энергии, поглощенной в активной среде.

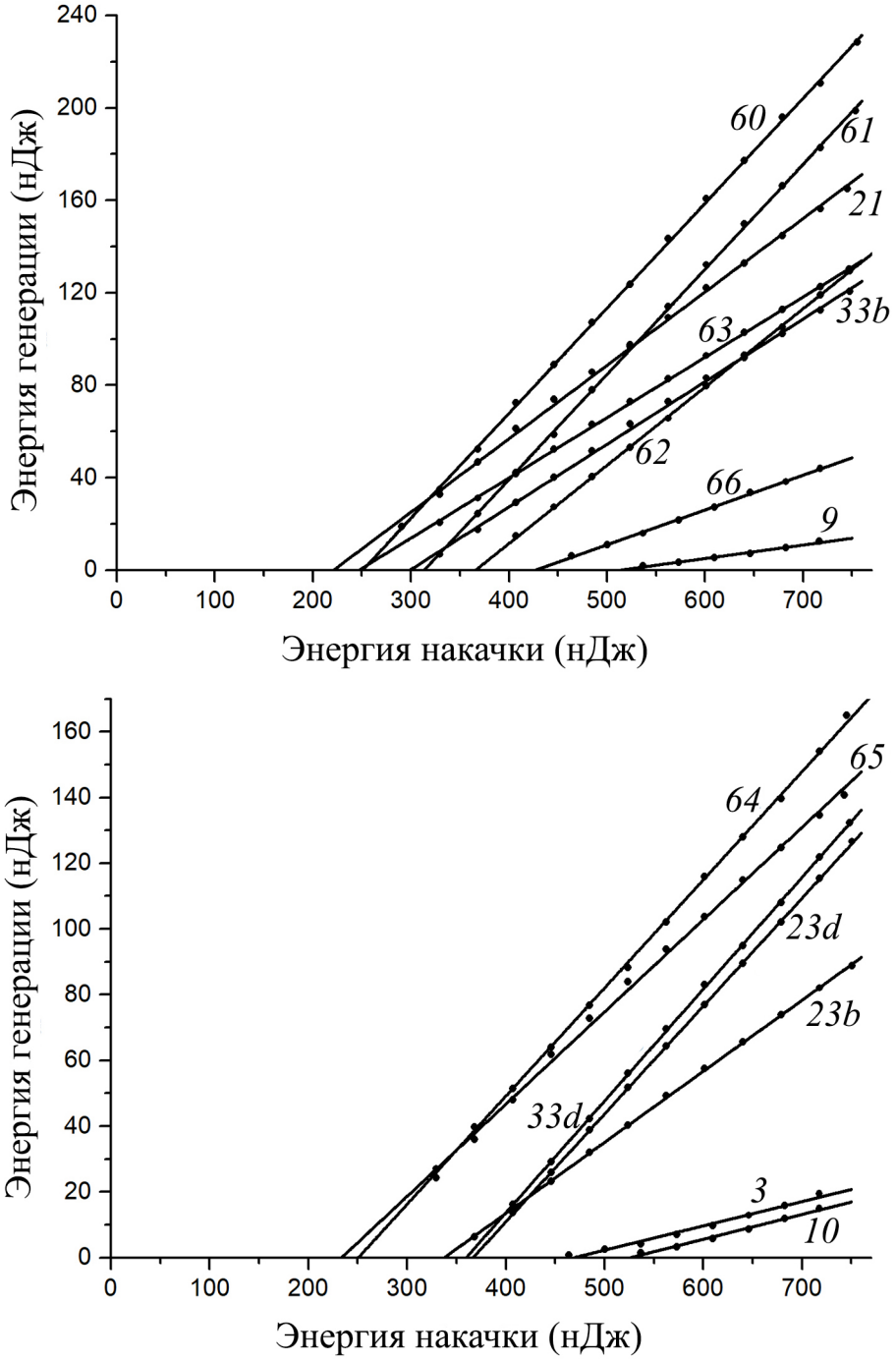


Рисунок 4.5 — Зависимость энергии генерации от энергии поглощенной накачки для красителей в неселективном резонаторе.

Временные профили импульсов накачки и генерации ЛК представленны на рисунке 4.6. Длительность импульса генерации составила $\tau_{имп} \approx 170$ нс. Сравнивая осциллограммы, представленные на рисунках 3.16 и 4.6, можно сделать вывод, что эффект уменьшения длительности импульса меньше выражен в случае резонатора с продольной накачкой, чем при использовании поперечной

схемы. Наиболее вероятной причиной ограничения длительности импульса генерации является влияние акустических волн, формируемых пространственно неоднородной накачкой.

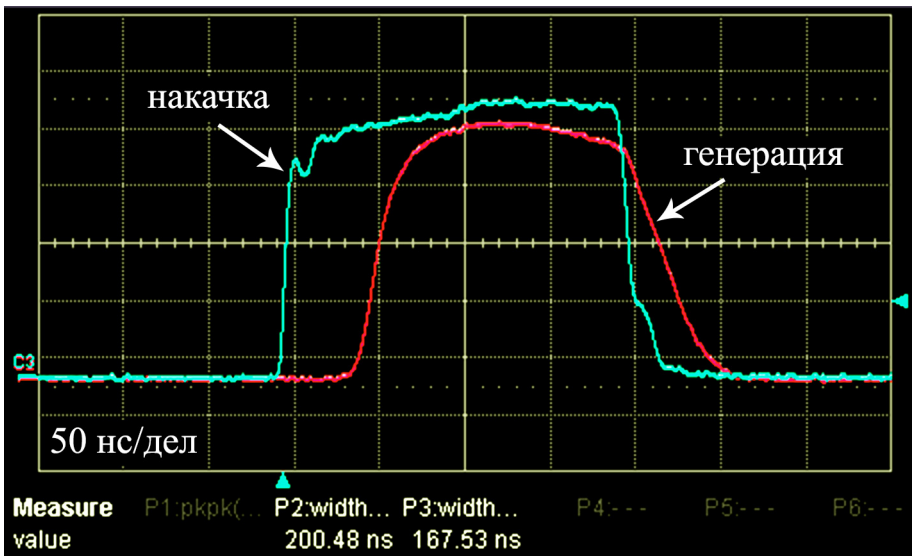


Рисунок 4.6 — Временные профили импульсов накачки (диод 513 нм) и генерации (лазер на красителе Rh6G в этаноле).

4.3.2 Селективный резонатор

Кривые перестройки для исследуемых красителей измерялись при использовании одноэлементного фильтра Лио в качестве селективного элемента. Все измерения в селективном резонаторе проводились при фиксированной энергии поглощенной накачки $E_{\text{нак}} = 0{,}75$ мкДж. Зависимости энергии генерации ЛК от длины волны генерируемого излучения для лучших красителей представлены на рисунке 4.7. Сплошными линиями обозначены кривые перестройки ЛК при использовании растворителя EtOH (исключение: кривая *62* – MeOH), пунктирными линиями — DMSO, а точками — BnOH. Основные генерационные характеристики для наиболее эффективных красителей в селективном резонаторе представлены в таблице 11, где $\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}}$ — длина волны максимума кривой перестройки; $\Delta\lambda$ — спектральный диапазон перестройки; $\eta^{\text{макс}}$ — КПД в максимуме генерации.

Пространственный профиль пучка показан на рисунке 4.8. Параметры лазерного пучка измерялись регистрацией лазерного излучения на экране, рас-

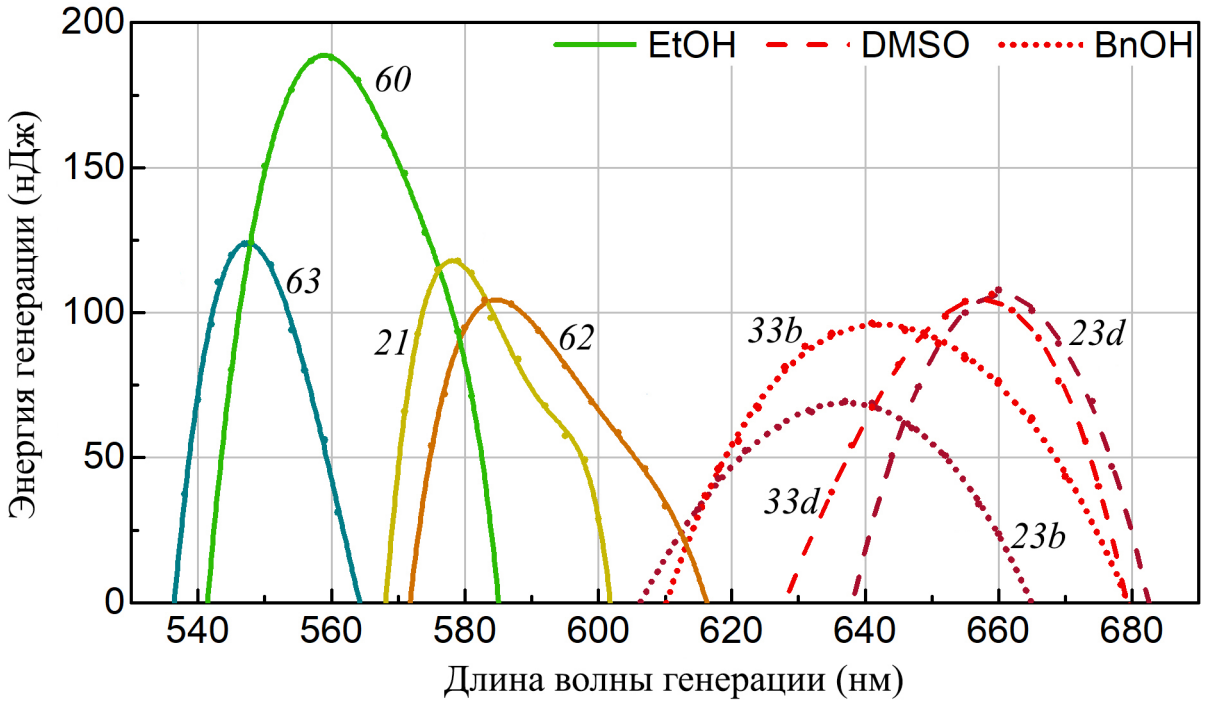


Рисунок 4.7 — Зависимость энергии генерации от длины волны для лазера на красителе с продольной накачкой полупроводниковыми лазерами.

положенного в фокальной плоскости линзы с $f = 5{,}0$ м. Размер пучка для тангенциальной (x) и сагиттальной (y) оси составил $\omega_x \approx 3{,}0$ мм и $\omega_y \approx 2{,}0$ мм соответственно (эллиптичность пучка $\approx 1{,}5$). Исходя из этих измерений, была сделана оценка расходимости пучка генерации (полный угол по уровню $1/2$ от интенсивности в максимуме): $\theta_x^{0,5} \approx 0{,}6$ мрад и $\theta_y^{0,5} \approx 0{,}4$ мрад. Отдельных исследований и измерений по формированию модового состава генерации не проводилось.

Используя различные лазерные красители, была достигнута область перестройки 145 нм (от 537 нм до 682 нм) при ширине линии генерации $\delta\lambda \approx 1$ нм. Спектр генерации красителя Rh6G при фиксированной длине волны представлен на рисунке 4.9.

Область перестройки отдельных красителей не превышала 70 нм. Наиболее широкой областью перестройки при квазипродольной диодной накачке обладает краситель *33b*, как и в случае с поперечной накачкой полупроводниковыми лазерами 445 нм (глава 3). Анализ кривых перестройки, представленных на рисунке 4.7, позволяет сделать вывод, что для практических применений красители класса пиррометенов (*60* и *62*) являются более предпочтительными, чем родамины (*21* и *63*). Пиррометены при накачке двумя зелеными лазерными диодами демонстрируют перестройку в диапазоне длин волн 542 — 616 нм

Таблица 11 — Генерационные характеристики красителей в селективном резонаторе при продольной диодной накачке.

№	Краситель	$\lambda_{ген}^{макс}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\eta^{макс}$, %	Растворитель
60	PM567	559	542 – 584 (42)	25,2	EtOH
62	PM597	585	572 – 616 (44)	14,0	MeOH
63	Rh110	547	537 – 564 (27)	16,6	EtOH
21	Rh6G	578	568 – 602 (34)	15,8	EtOH
23b	DCM	637	607 – 664 (57)	9,3	BnOH
23d	DCM	660	638 – 682 (44)	14,3	DMSO
33b	LDhalcon	642	610 – 679 (69)	12,9	BnOH
33d	LDhalcon	657	628 – 679 (51)	14,2	DMSO

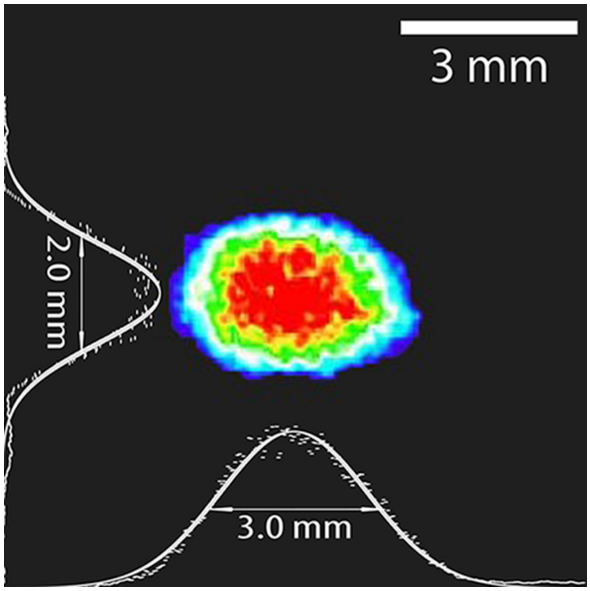


Рисунок 4.8 — Пространственный профиль генерации лазера на красителе с диодной накачкой, измеренный в фокальной плоскости линзы с $f = 5{,}0$ м.

и высокий дифференциальный КПД, что делает их перспективными лазерными веществами для твердотельных ЛК с диодной накачкой. Рекордный КПД $\eta^{макс} \approx 25\,\%$ для перестраиваемого лазера на красителях с диодной накачкой был достигнут на PM567 в этаноле.

Испытания различных частотных режимов при отсутствии прокачки раствора через кювету показали, что энергия генерации ЛК уменьшается в два раза при частоте следования импульсов накачки $\nu_{имп} = 200\,$Гц из-за наличия

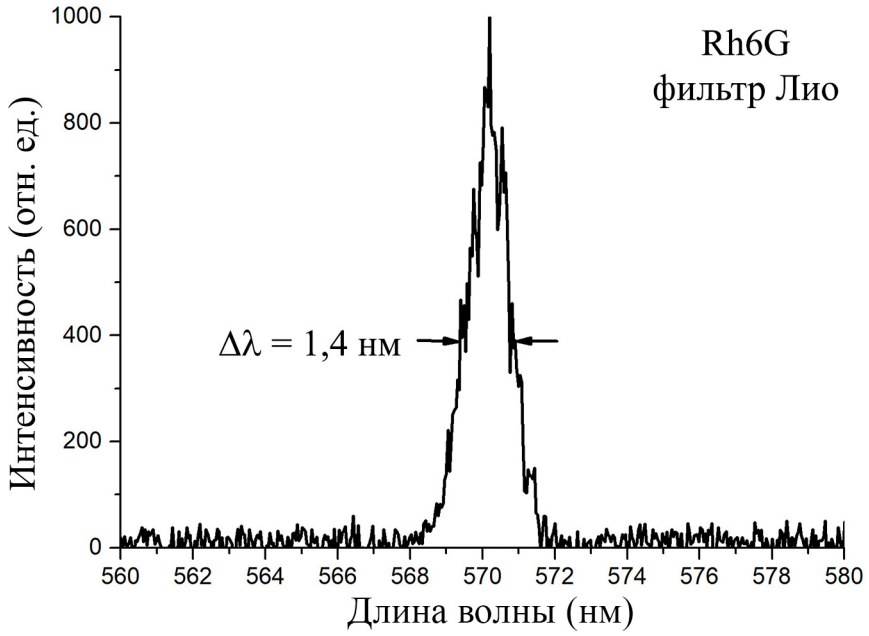


Рисунок 4.9 — Спектр излучения лазера на красителе Rh6G с диодной накачкой в селективном резонаторе. Селективный элемент – фильтр Лио.

термооптических искажений в активной среде. Используя прокачку раствора красителя через активную область, мы получили генерацию без уменьшения энергии в импульсе при максимальной частоте $\nu_{имп} = 21{,}7$ кГц (максимальная частота, которую позволял получить используемый драйвер питания диодов). Средняя мощность генерации для красителя Rh6G в таком режиме составила около 3,5 мВт.

4.4 Выводы к главе 4

Впервые осуществлена накачка лазера на красителях зелеными лазерными диодами и продемонстрирована перестройка длины волны генерации [127]. Собран макет импульсного перестраиваемого лазера на красителях с квазипродольной накачкой полупроводниковыми лазерами ($\lambda_{нак} = 513$ нм) в трехзеркальной схеме резонатора с частичной компенсацией астигматизма.

В лазере на красителе пиррометен 567 в этаноле получены: импульсы генерации с энергией 0,23 мкДж и длительностью около 170 нс, частота следования импульсов 2 Гц, дифференциальный КПД превысил 45 % (широкополосный резонатор), индивидуальный диапазон перестройки составили 42 нм (от 542 нм

до 584 нм), КПД более 25 % (селективный резонатор), расходимость лазерного пучка $\theta_{1/2} \approx 0{,}5$ мрад. Общий достигнутый диапазон перестройки генерации составил 145 нм (от 537 нм до 682 нм). Полученные значения КПД являются рекордными для ЛК с диодной накачкой и значительно превышают данные, опубликованные в литературе.

Глава 5. Полимерный лазер на красителях с накачкой полупроводниковыми лазерами

Квазипродольная накачка зелеными полупроводниковыми лазерами жидкостных лазеров на красителях показала высокую эффективность (глава 4). Однако, твердотельные лазеры на красителях гораздо удобнее в эксплуатации, чем жидкостные. Для лазерных красителей существуют различные варианты твердотельных матриц. Например, можно использовать золь-гельные стекла [128], композиты микропористое стекло–полимер [129] или полимеры различных составов [130]. Фотостойкость таких активных элементов, как и эффективность их генерации, могут значительно различаться в зависимости от красителя-активатора и состава матрицы. На практике, для каждого конкретного красителя необходимо оптимизировать состав матрицы. Использование лазерных диодов в качестве источника накачки ЛК приводит к необходимости острой фокусировки излучения диодов с большой угловой апертурой. Это обусловлено довольно высокими порогами генерации для лазерных красителей. Острая фокусировка излучения накладывает ограничение на толщину активного слоя. С этой точки зрения полимеры являются более подходящей матрицей: они позволяют изготавливать АЭ различными способами и получать толщины от 150 нм [128; 131] до 25 см [132].

Данная глава посвящена исследованию генерационных характеристик наиболее эффективных красителей в различных полимерных матрицах при накачке полупроводниковыми лазерными диодами NDG7475. Оптическая схема накачки для полимерного лазера на красителях, как и схема резонатора, аналогичны описанным в главе 4. Схема полимерного лазера на красителях с импульсной накачкой двумя зелеными лазерными диодами в широкополосном резонаторе представлена на рисунке 5.1.

Кювета с раствором красителя была заменена на твердотельные активные элементы (АЭ). Для полимерного ЛК с диодной накачкой АЭ представляли собой триплексы стекло/полимер/стекло (2.6/0.07 – 0.11/2.6 мм). Схема АЭ представлена на рисунке 5.2. Одно из главных преимуществ триплексов состоит в том, что они просты в изготовлении и не требуют таких техник нанесения, как *spin coating*. Кроме того, в триплексе полимер защищен от воздействия

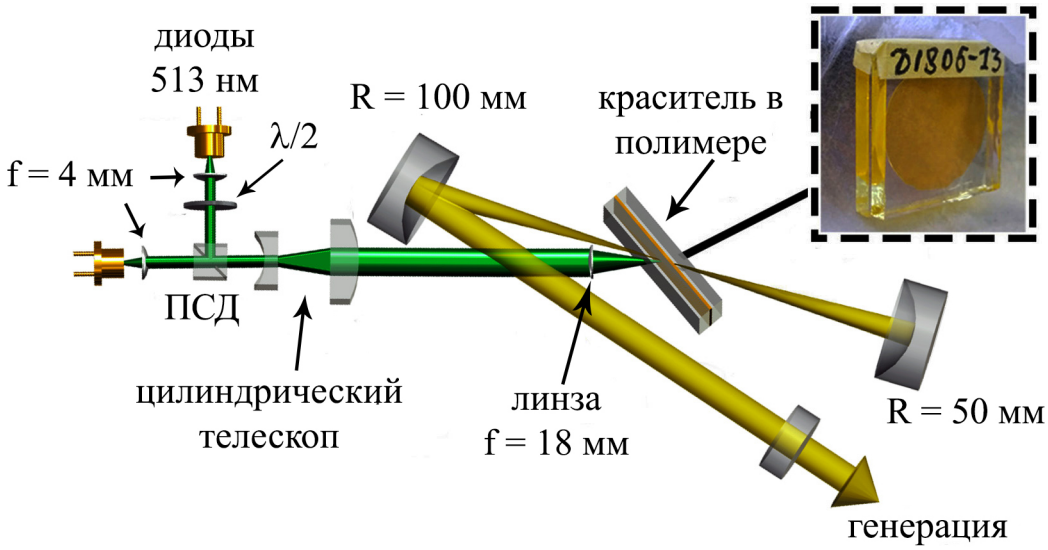


Рисунок 5.1 — Схема полимерного лазера на красителе с диодной накачкой. Вставка: фотография одного из активных элементов.

окружающей среды, а оптическое качество поверхностей АЭ определяется используемыми стеклами.

Разработка состава полимерной композиции и изготовление полимерных образцов, допированных различными лазерными красителями, проводились С.М. Долотовым в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева. Процесс изготовления триплексов подробно описан в работах [133; 134]. Предварительные эксперименты показали, что наиболее успешными полимерными матрицами для диодной накачки можно считать поливинилбутираль (ПВБ), полибутилметакрилат (ПБМА) и сополимер бутилметакрилата (БМА) с метакриловой кислотой (МАК) (соотношение БМА:МАК — 9:1). В растворы всех полимеров вносили пластификатор — дибутилсебацинат (ДБС) в количестве 30 % об. в расчете на высушенную полимерную пленку. Количество красителя выбиралось из расчета получения оптической плотности триплекса $D_{513} = 2{,}0 \pm 0{,}3$ на длине волны накачки $\lambda_{\text{нак}} = 513$ нм.

Триплекс располагался в области перетяжки резонатора под углом Брюстера к оптической оси лазера на красителях. Оптическая длина резонатора была уменьшена по сравнению с жидкостным лазером и составила $L = 32$ см. Угол компенсации астигматизма для этого резонатора изменился из-за меньшей толщины АЭ и составил 24,6°. Максимальная энергия накачки, поглощенной в активном элементе, равнялась 0,75 мкДж, при этом плотность мощности не превышала $\approx 6 \cdot 10^5$ Вт/см^2. Сравнение генерационных характеристик красителей в

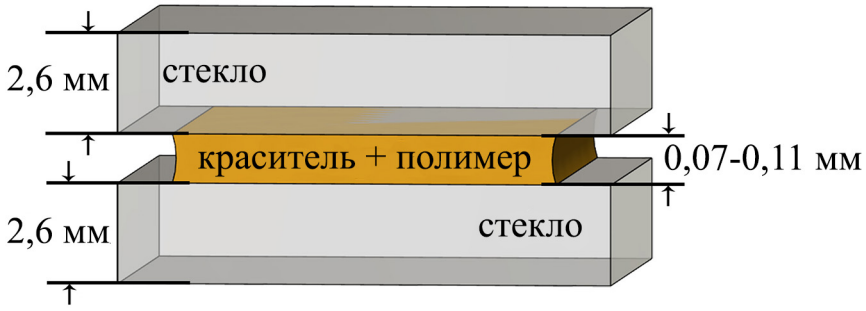


Рисунок 5.2 — Схематичное изображение активного элемента для полимерного лазера на красителе с диодной накачкой.

полимерах с соответствующими этанольными (метанольными) растворами тех же красителей проводилось при одинаковых параметрах резонатора и накачки.

Оптическая плотность для двух полученных образцов триплексов с использованием красителей PM567 и PM597 представлена штрих-пунктирными линиями на рисунке 5.3. Кривые поглощения для лазерных красителей PM580 и PM567 практически совпадают. На том же графике сплошными линиями показаны спектры генерации лазеров накачки (диоды NDG7475) и полимерного лазера на красителях в широкополосном резонаторе.

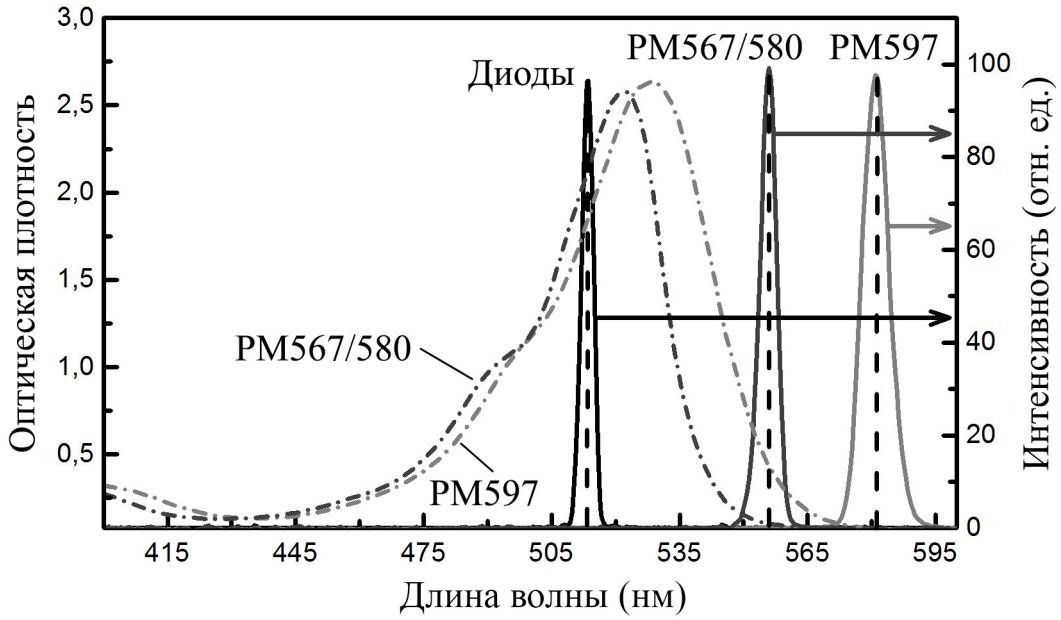
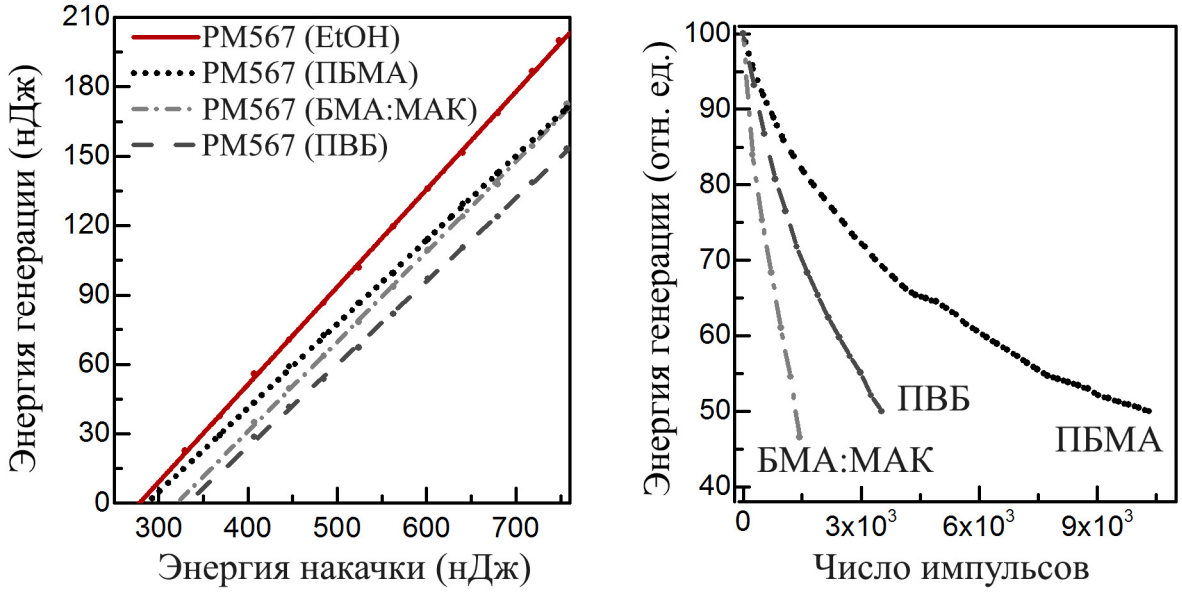


Рисунок 5.3 — Спектр поглощения пиррометенов 567, 580 и 597 – шкала слева. Спектры генерации лазеров накачки (диодов) и полимерного лазера на красителях – шкала справа.

5.1 Генерационные характеристики полимерного лазера на красителях с диодной накачкой

5.1.1 Широкополосный резонатор

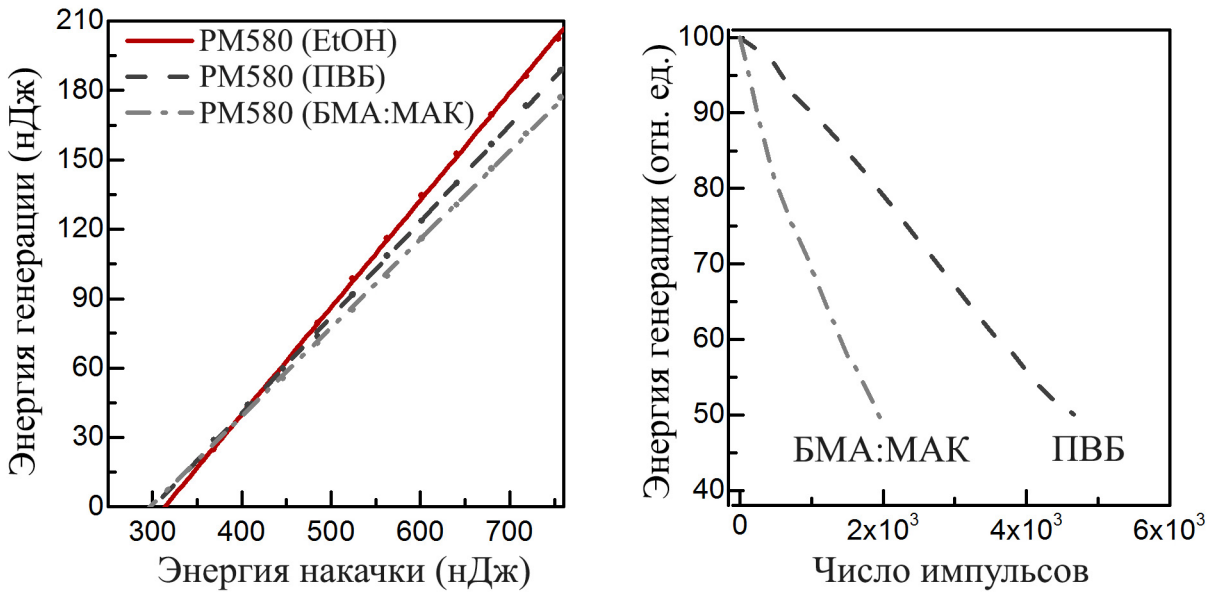
На рисунках 5.4, 5.5 и 5.6 представлены зависимости энергии генерации от энергии диодной накачки для лазера на красителях PM567, PM580 и PM597 в полимерных матрицах: ПБМА, БМА:МАК, ПВБ и для жидкостных лазеров на красителях с использованием этанольных или метанольных растворов.



а б

Рисунок 5.4 — Зависимость энергии генерации красителя PM567 (а) в этаноле и в полимерных матрицах (ПБМА, БМА:МАК, ПВБ). Энергия генерации как функция числа импульсов накачки (б).

Такие известные красители, как DCM (*23*), родамин 6Ж (*21*) и родамин 110 (*63*), в исследованных нами полимерных матрицах демонстрируют слабую фотостойкость, более высокие пороги лазерной генерации или низкую эффективность по сравнению с растворами этих красителей в этаноле, метаноле, диметилсульфоксиде или бензиловом спирте. Однако такие лазерные красители как PM567, PM580 и PM597 в полимерных матрицах продемонстрировали генерационные характеристики, практически не уступающие характеристикам

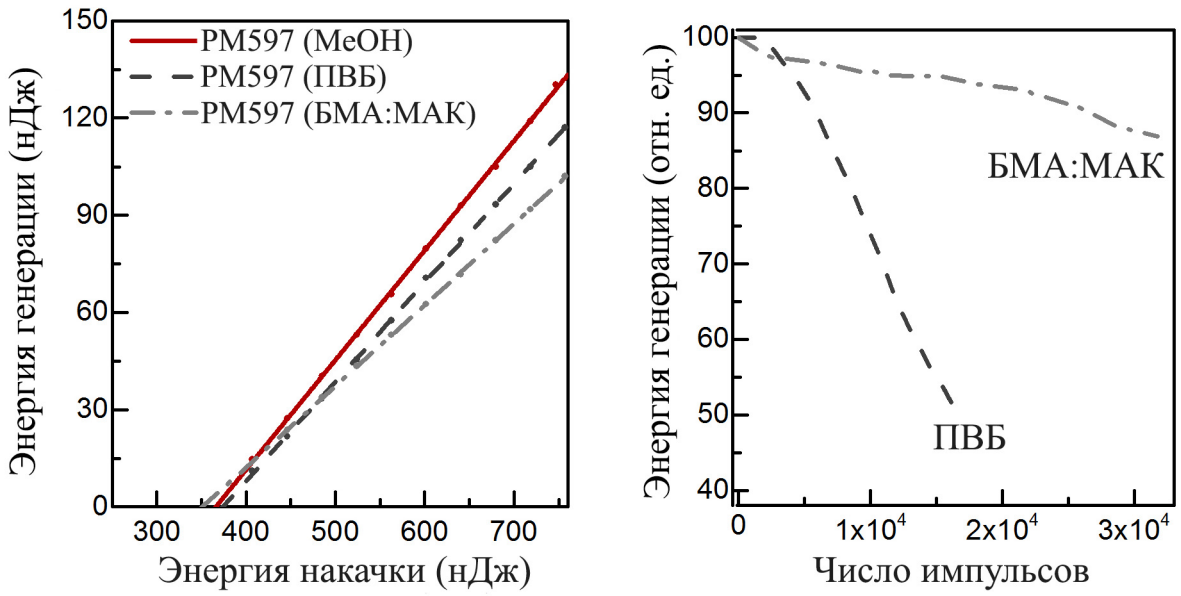


а б

Рисунок 5.5 — Зависимость энергии генерации красителя PM580 (а) в этаноле и в полимерных матрицах (БМА:МАК, ПВБ). Энергия генерации как функция числа импульсов накачки (б).

в растворах. Фотостойкость для полимерных образцов с пиррометенами достаточно высока: $10^3 - 10^5$ импульсов в одну точку при максимальной энергии накачки $E_{\text{нак}} = 0{,}75$ мкДж.

Результаты измерений фотостойкости исследуемых полимерных образцов представлены на рисунках 5.4, 5.5 и 5.6. Фотостойкость АЭ оценивалась как число импульсов накачки, поглощенных в одной точке полимера, приводящее к уменьшению энергии генерации в два раза относительно начальной. Во всех случаях фотостойкость измерялась в одинаковых условиях – поглощенная энергия накачки 0,75 мкДж при частоте следования импульсов 2 Гц. Важно заметить, что уменьшение энергии накачки, как и увеличение оптической плотности образцов, приводит к значительному увеличению фотостойкости, в то время как увеличение частоты следования импульсов ее снижает. Для PM567 фотостойкость лежит в диапазоне от $1{,}3 \cdot 10^3$ до 10^4 импульсов и сильно зависит от выбора полимерной матрицы. Эффективности и пороги генерации для PM567 в полимерах и этанольном растворе отличаются незначительно и слабо зависят от выбора полимерной матрицы. Исходя из полученных результатов, наиболее подходящей полимерной матрицей для диодной накачки PM567 является ПБМА. Краситель PM580 показал отличные результаты в большинстве полимеров, генерационные характеристики для полимерных образцов и для этанольного



а б

Рисунок 5.6 — Зависимость энергии генерации красителя PM597 (а) в метаноле и в полимерных матрицах (БМА:МАК, ПВБ). Энергия генерации как функция числа импульсов накачки (б).

раствора практически совпадают. Лучший результат по КПД продемонстрировал образец PM580 в ПВБ: эффективность генерации составила 25 %, а дифференциальный КПД – около 42 %. Фотостабильность этого красителя в ПВБ $N \approx 5 \cdot 10^3$. Наибольшей фотостойкостью из исследованных нами образцов обладает образец PM597 в полимерной матрице БМА:МАК – около 10^5 импульсов, при этом более высокую эффективность удалось получить для триплекса с ПВБ.

Результаты исследований по лучшим парам краситель–полимер в широкополосном резонаторе представлены в таблице 12, где d — толщина активного слоя в триплексе; $E_{\text{пор}}$ — пороговая энергия накачки; $\eta_{\text{диф}}$ — дифференциальный КПД; η — КПД при максимальной энергии накачки; N — фотостойкость образцов. В данной главе номера красителей в таблицах соответствуют номерам, указанным на графике с кривыми перестройки.

Таблица 12 — Генерационные характеристики полимерного лазера на красителях в широкополосном резонаторе при диодной накачке.

№	Краситель	Полимерная матрица	d, мкм	$E_{\text{пор}}$, мкДж	$\eta_{\text{диф}}$, %	η, %	N, 10^3 имп.
	PM567	этанол	200	0,28	43,3	26,7	—
1	PM567	ПВБ	80	0,33	36,9	20,3	3,5
2	PM567	ПБМА	98	0,29	36,5	22,7	10
3	PM567	БМА:МАК (9:1)	73	0,32	41,8	22,9	1,3
	PM580	этанол	200	0,32	46,3	26,8	—
4	PM580	ПВБ	116	0,30	41,4	25,0	4,7
5	PM580	БМА:МАК (9:1)	110	0,30	38,2	23,4	2,0
	PM597	метанол	200	0,38	34,6	17,4	—
6	PM597	ПВБ	100	0,37	30,7	15,5	17
7	PM597	БМА:МАК (9:1)	102	0,35	25,0	13,5	100

5.1.2 Селективный резонатор

Перестройка длины волны генерации в полимерном лазере на красителях осуществлялась с помощью ИПФ Лио (как и в главе 4). В селективном резонаторе длительность импульсов накачки была увеличена до 470 нс, при этом частота следования была снижена до 1 Гц. При таком режиме возбуждения удалось получить большую энергию генерации, а уменьшение частоты накачки позволило проводить измерения перестроечной кривой без учета деградации полимерного образца.

На рисунке 5.7 показаны оптические плотности для образцов под номерами 3, 5, 6, а также зависимости энергии от длины волны генерации для наиболее эффективных пар «краситель – полимер». Для сравнения в том же резонаторе была снята кривая перестройки полимерного образца с красителем родамин 6Ж (Rh6G) в поливинилбутирале.

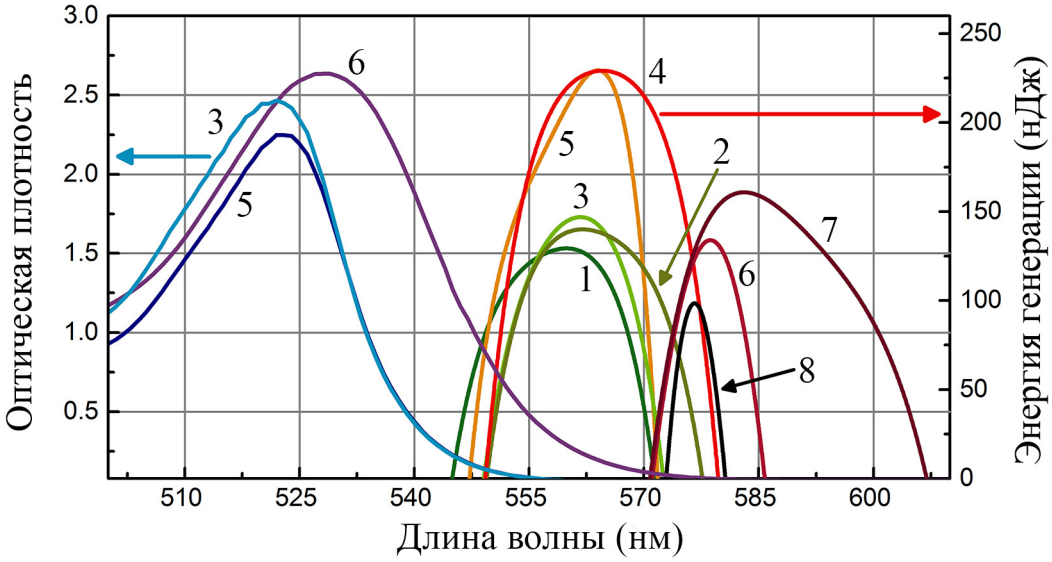


Рисунок 5.7 — Кривые перестройки полимерного лазера на красителях с диодной накачкой. Оптические плотности показаны для активных элементов 3, 5 и 6.

Результаты измерений генерационных характеристик для наиболее эффективных образцов представлены в таблице 13, где d — толщина полимерного слоя; D_{513} — оптическая плотность АЭ на длине волны накачки; $\lambda_{ген}^{макс}$ — длина волны максимума кривой перестройки; $\Delta\lambda$ — спектральный диапазон перестройки; $\eta^{макс}$ — КПД в максимуме генерации. Энергия накачки, поглощенная в АЭ, составила 1,75 мкДж для всех измерений в селективном резонаторе.

Перемещение АЭ вдоль поверхностей триплекса приводит к тому, что в области перетяжки резонатора облученная область замещается «свежим» (не деградировавшим) полимером. Таким образом, сдвиги триплекса позволяли проводить повторные измерения энергии, однако его смещения при снятии кривой перестройки могли приводить к дополнительным ошибкам в измерениях. Каждая из кривых перестройки представляет собой результат усреднения как минимум двух кривых, снятых для одного образца, но в разных направлениях (с увеличением длины волны генерации или с ее уменьшением).

Из графиков на рисунке 5.7 видно, что эффективность полимерного лазера на основе PM580 была почти на 50 % выше, чем у лазеров на других красителях. Для этих АЭ (образцы 4 и 5) эффективность в максимуме кривых перестройки превысила 13 %. Лазер на основе PM597 (образец 7) продемонстрировал самый широкий индивидуальный диапазон перестройки (36 нм), при этом КПД в максимуме составлял примерно 9 %. Полимерные лазеры с активными элементами, легированными PM567, показали эффективность около

Таблица 13 — Генерационные характеристики полимерного лазера на красителях в селективном резонаторе при диодной накачке.

№	Краситель	Полимерная матрица	d, мкм	D_{513}	$\lambda_{ген}^{макс}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\eta^{макс}$, %
1	PM567	ПВБ	80	2,1	560	545 – 571 (26)	7,4
2	PM567	ПБМА	100	2,0	563	549 – 578 (29)	8,0
3	PM567	БМА:МАК (9:1)	70	2,0	562	549 – 573 (24)	8,4
4	PM580	ПВБ	120	2,3	565	549 – 580 (31)	13,1
5	PM580	БМА:МАК (9:1)	110	1,7	564	547 – 572 (25)	13,1
6	PM597	ПВБ	100	1,8	579	571 – 586 (15)	7,7
7	PM597	БМА:МАК (9:1)	100	2,4	583	571 – 607 (36)	9,2
8	Rh6G	ПВБ	100	1,8	577	573 – 581 (8)	5,6

8 %. Установлено, что пороги генерации в селективном резонаторе составляют 0,75 — 1,0 мкДж/импульс в зависимости от используемого образца. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой является наиболее удачной полимерной матрицей для перестраиваемых полимерных лазеров на основе пиррометеновых красителей с диодной накачкой. Временные профили импульсов накачки и полимерного лазера на красителях показаны на рисунке 5.8.

5.2 Выводы к главе 5

Создан макет импульсного перестраиваемого полимерного лазера на красителях в трехзеркальной схеме резонатора с частичной компенсацией астигматизма при квазипродольной накачке полупроводниковыми лазерами и определены наиболее удачные пары краситель–полимер. Лучшие результаты были получены на лазерных красителях класса пиррометенов. Впервые была

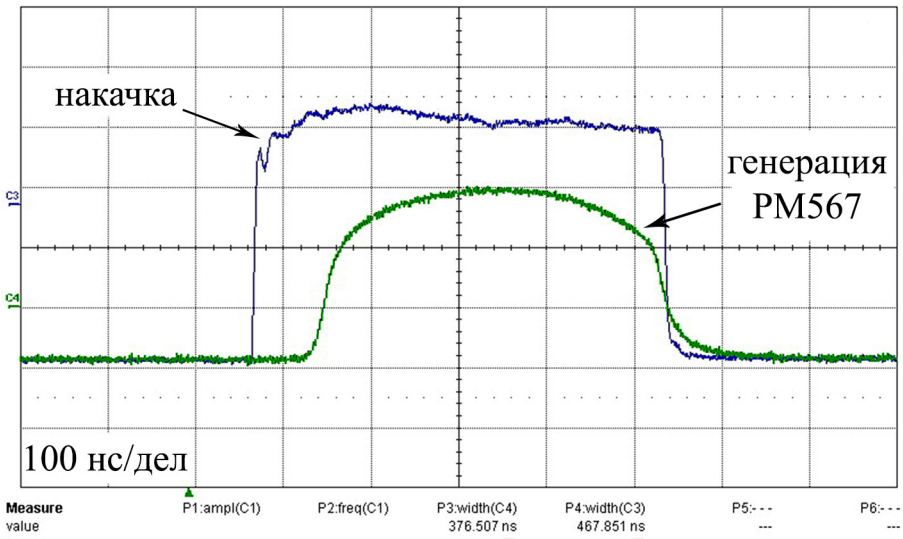


Рисунок 5.8 — Временные профили импульсов накачки и генерации измеренные для образца PM567 в ПВБ (100 нс/дел).

реализована перестройка длины волны генерации в полимерном лазере на красителях в широком спектральном диапазоне (от 545 нм до 607 нм).

Параметры перестраиваемого полимерного лазера на красителе пиррометен 580: длительность импульсов 380 нс, энергия генерации до 0,23 мкДж и КПД — 13 % (селективный резонатор), дифференциальный КПД около 41 % (широкополосный резонатор), расходимость порядка 0,5 мрад, индивидуальный диапазон перестройки $\Delta\lambda \approx 30$ нм с максимумом на $\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}} = 565$ нм, фотостойкость около 5 тысяч импульсов в одну точку. Дифференциальный КПД для различных полимерных матриц составил от 25 % до 42 %, что в несколько раз превышает литературные данные по эффективности для полимерных лазеров с диодной накачкой. Лучшую фотостойкость показал PM597, для него энергия генерации падает вдвое за $\approx 10^5$ импульсов в одну точку. Таким образом, наша работа демонстрирует, что мощные зеленые диоды могут использоваться для эффективной накачки полимерных лазеров на красителях.

Глава 6. Синхронизация продольных мод в лазере на красителях с накачкой полупроводниковыми лазерами

Одной из основных целей данной работы была демонстрация возможности достижения режима синхронизации продольных мод в лазере на красителе, накачиваемом полупроводниковыми лазерами. Одним из наиболее простых способов для получения УКИ в лазерах на красителях является пассивная синхронизация мод. В твердотельных лазерах как правило используются «быстрые» насыщающиеся поглотители (время релаксации для поглотителя $\tau_{\text{rel}} \sim 10\,\text{пс}$ много меньше времени жизни в возбужденном состоянии $\tau_{\text{fl}} \sim 100\,\text{мкс}$ активной среды, т. е. $\tau_{\text{rel}} \ll \tau_{\text{fl}}$). В лазерах на красителях могут использоваться не только «быстрые», но и «медленные» насыщающиеся поглотители с $\tau_{\text{rel}} \sim 1\,\text{нс}$, при этом времена жизни в возбужденном состоянии активной среды составляют $\tau_{\text{fl}} \sim 1\,\text{нс}$. В твердотельных лазерах пассивная синхронизация мод с использованием просветляющегося поглотителя происходит за счет прореживания флуктуационных импульсов по интенсивности, таким образом можно получить УКИ длительностью $\tau_{\text{УКИ}} \sim \tau_{\text{rel}}$. Формирование УКИ в лазерах на красителях происходит по иному принципу: одновременно работают два механизма. Передний фронт внутрирезонаторного импульса укорачивается за счет насыщения поглощения пассивного затвора, а задний фронт сокращается за счет насыщения усиления в самой активной среде (так как сечения красителей, отвечающих за усиление и за поглощение, сравнимы $\sigma \sim 10^{-16}\,\text{см}^2$). Насыщение усиления значительно ускоряет процесс формирования режима СМ, однако «медленные» времена релаксации активной среды и пассивного затвора, т. е. сравнимые с временем полного обхода резонатора светом, могут приводить к наличию нескольких импульсов на аксиальном периоде. Подробнее см. в книгах [135; 136].

Насыщающийся поглотитель при этом можно добавлять в саму активную среду, таким образом кювета с раствором двух красителей будет являться не только АЭ, но и пассивным затвором. Основной трудностью при выполнении такой задачи с использованием диодной накачки является нехватка плотности мощности возбуждающего излучения, поскольку для самосинхронизации мод необходимо не только достичь порога генерации, но и иметь запас усиления, необходимый для компенсации потерь, вносимых насыщающимся поглотите-

лем. Для получения пикосекундных УКИ помимо просветления «медленного» пассивного затвора необходимо, чтобы интенсивности сформировавшихся внутри резонатора импульсов хватило для насыщения усиления в активной среде.

6.1 Лазерный краситель и пассивный затвор для режима синхронизации мод

В главах 3 и 4 были рассмотрены варианты поперечной схемы возбуждения синими (445 нм) диодами, а также квазипродольной накачки зелеными (513 нм) полупроводниковыми лазерами. Лазерные красители класса родаминов и пиррометенов демонстрируют наиболее высокую эффективность и низкие пороги генерации, в сравнении с другими лазерными веществами, исследованными в данной диссертационной работе. Основываясь на результатах измерений генерационных характеристик, описанных в предшествующих главах, наиболее эффективен при диодной накачке PM567 (*60*). Такой известный краситель, как родамин 6Ж (*21*) уступает PM567 в эффективности генерации, но обладает наиболее низким порогом. Кроме того, родамин 6Ж использовался во множестве работ по синхронизации мод в лазерах на красителях, в связи с чем для данного вещества подобраны наиболее подходящие насыщающие поглотители. Поэтому для получения режима СМ при диодной накачке был выбран родамин 6Ж (*21*).

В непрерывных и импульсных ламповых лазерах в качестве насыщающегося поглотителя наиболее часто использовался краситель DODCI (3,3'-диэтилоксидикарбоцианин йодид). Но кроме DODCI (*68*), в литературе описано применение для этой цели и других полиметиновых красителей, а также трифенилметанового красителя малахитовый зеленый. Для первых экспериментов нами использовался DODCI, а также некоторые другие красители: 185 (*67*), 798 (*69*), 673 (*71*) и IL4bm (*70*). Эти вещества подходят для Rh6G по спектру поглощения, но имеют меньшее время жизни на возбужденном уровне по сравнению с DODCI ($\tau_{\text{rel}} \approx 1{,}2$ нс). Номера насыщающихся поглотителей 185, 798 и 673 даны в соответствии с классификацией института НИИХИМФОТОПРОЕКТ, в котором были синтезированы эти вещества, а синтез красителя IL4bm проводился А.А. Ищенко.

6.2 Схема резонатора для режима синхронизации мод в лазере на красителях с диодной накачкой

Оптическая схема резонатора подробно описана в главе 4. В качестве активной среды использовалась кювета со смесью красителей Rh6G и DODCI, растворенных в этиловом спирте. Эти красители использовались в качестве усиливающей среды ($C_{\mathrm{Rh6G}} = 2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{М/л}$) и насыщающегося поглотителя ($C_{\mathrm{DODCI}} = 10^{-5}\,\mathrm{М/л}$) соответственно. Использовалась трехзеркальная схема резонатора с компенсацией астигматизма и импульсная накачка длительностью около 400 нс двумя зелеными ($\lambda_{\mathrm{нак}} = 513\,\mathrm{нм}$) диодами. Время полного обхода по резонатору для пассивной СМ в ЛК должно примерно равняться времени жизни молекул красителя на возбужденном уровне. Для родамина 6Ж время жизни составляет приблизительно 4 нс. Длина оптического пути резонатора составила около 68 см, а пропускание выходного зеркала равнялось 13 %. Параметры фокусировки излучения полупроводниковых лазеров оставались такими, как описано в главах 3 и 4. Длительность импульсов накачки была ограничена временем появления термооптических искажений в ячейке с красителем. Для перестройки длины волны генерации в компенсирующее плечо резонатора устанавливался либо однокомпонентный фильтр Лио, либо пара призм, либо комбинация из призм и стеклянной пластинки (эталона Фабри-Перо толщиной 0,33 мм). Добавление в резонатор ЛК дополнительных селективных элементов позволяло значительно уменьшать спектральную ширину генерируемого излучения. Сужение спектра увеличивает длительность хаотических выбросов интенсивности излучения и уменьшает их число на стадии свободной генерации, то есть на том этапе, когда насыщающийся поглотитель еще не просветляется. Это улучшает селекцию выбросов и увеличивает вероятность полной синхронизации мод с одним ультракоротким импульсом на аксиальном периоде. Согласно литературе такой прием использовался практически во всех работах по синхронизации мод в ламповых лазерах на красителях (например работы [137] и [138]).

Спектры генерации ЛК снимались при помощи спектрометра ASP150T, который обеспечивает спектральное разрешение 0,09 нм. В случае использования широкополосного резонатора ЛК генерирует импульсы спектральной ширины $\Delta\lambda = 4{,}6\,\mathrm{нм}$ (рисунок 6.1). Чтобы сократить время развития режима СМ в ЛК спектр генерации сужался за счет добавления в резонатор пары

призм. Ширина спектра при этом составляла $\Delta\lambda = 0{,}27$ нм. При необходимости дальнейшего уменьшения ширины спектра генерации в резонатор в дополнение к призмам устанавливался эталон Фабри-Перо толщиной 0,33 мм. В этом случае лазер генерировал импульсы спектральной ширины не более $\Delta\lambda < 0{,}09$ нм.

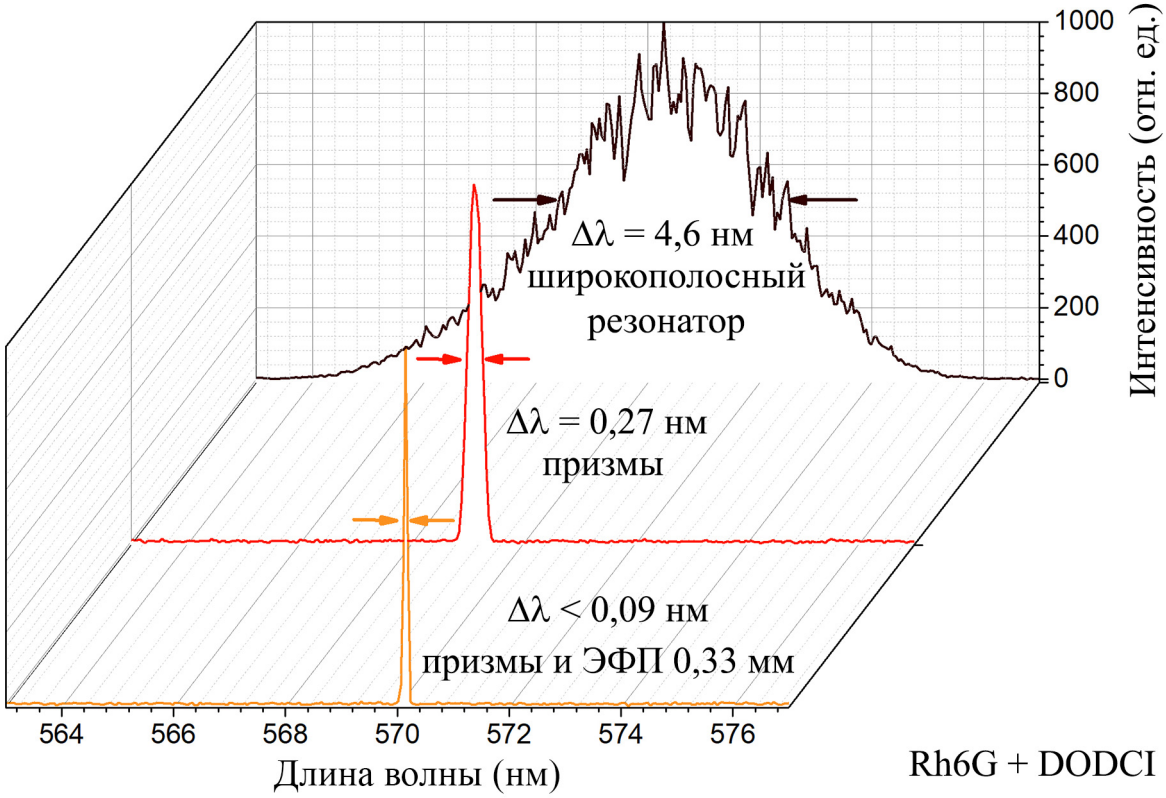


Рисунок 6.1 — Спектры генерации лазера на красителе Rh6G с пассивным затвором DODCI и частично модулированной диодной накачкой.

На рисунке 6.2 показаны типичные осциллограммы излучения лазера на красителе, зарегистрированные с временным разрешением 0,7 нс быстрым фотодиодом в комбинации с цифровым осциллографом LeCroy WR6050A с полосой пропускания 500 МГц.

Из осциллограмм видно, что синхронизация мод неполная: вместо одного импульса на аксиальном периоде их как минимум два, а также присутствует пьедестал, свидетельствующий о наличии непрерывного во времени паразитного излучения. Осциллограммы не воспроизводились от выстрела к выстрелу, но каждый раз свидетельствовали о неполной синхронизации мод. При использовании более быстрых насыщающихся поглотителей *67* и *70* результаты были похожими. Дополнительное сужение спектра с помощью стеклянного эталона улучшало ситуацию, но незначительно.

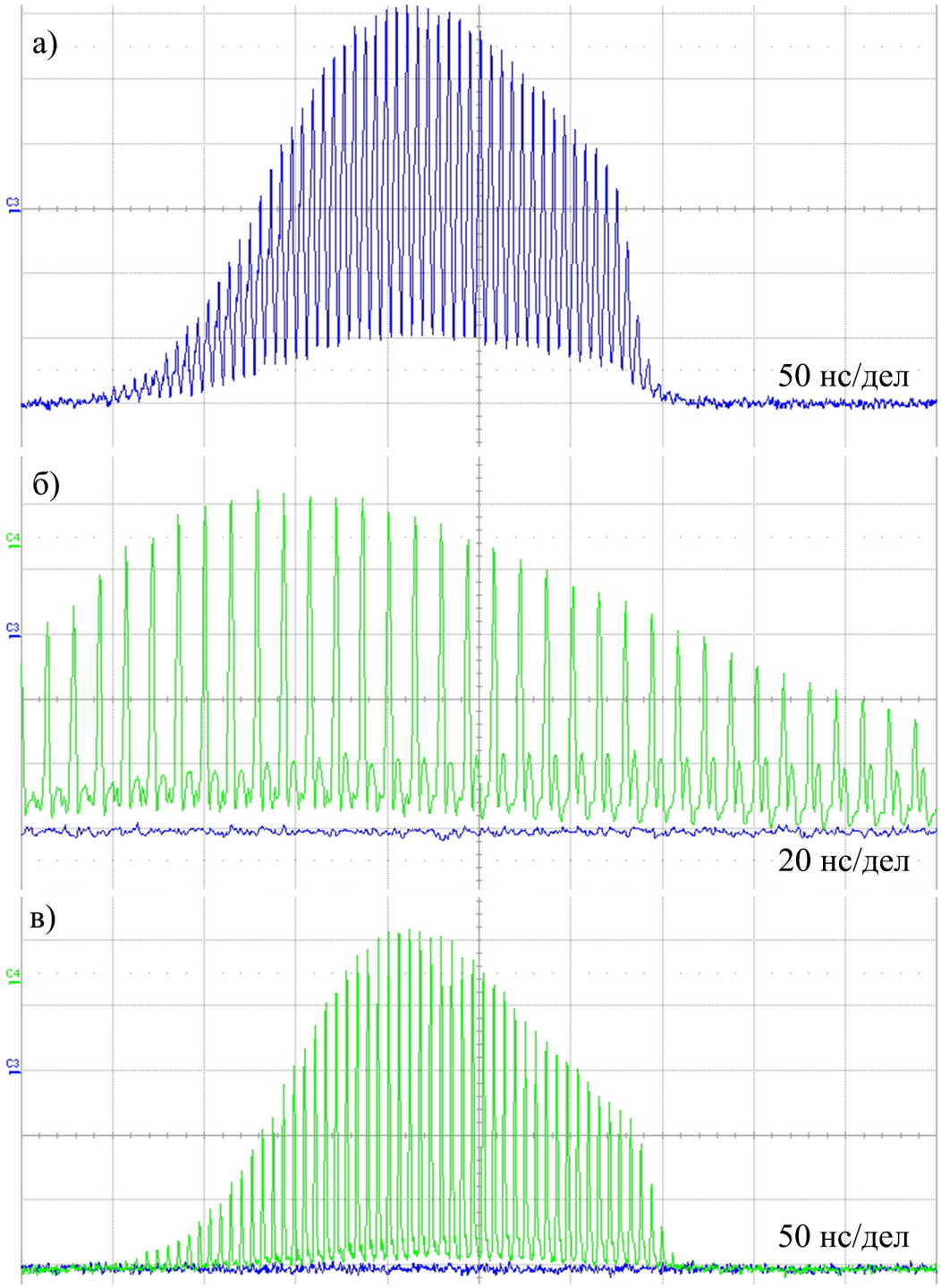


Рисунок 6.2 — Осциллограммы лазера на красителе Rh6G с насыщающимся поглотителем 798 в этаноле. В селективных резонаторах: с фильтром Лио (а), парой призм (б), парой призм и 0,33 мм эталоном (в).

Анализ результатов предварительных экспериментов показал, что основной причиной неполной синхронизации мод является недостаточная плотность мощности излучения лазера на кювете с активным красителем и насыщающимся поглотителем. В результате не срабатывают два основных механизма укорочения импульсов в лазерах на красителях с самосинхронизацией мод: на-

сыщение поглощения, укорачивающее передний фронт импульсов, и насыщение усиления, укорачивающее задний фронт. Если попытаться сравнить наш диодно-накачиваемый лазер с ламповыми лазерами на красителях, то в последних достигается на один-два порядка большая плотность мощности излучения внутри резонатора, что и позволяет довольно легко просветлить насыщающийся поглотитель и насытить усиление. Если провести сравнение с непрерывными струйными лазерами на красителях, накачиваемыми аргоновым лазером, у которых плотность мощности накачки сравнима с нашей, то у них имеется практически неограниченное время на развитие синхронизации мод, что и позволяет реализовать режим синхронизации мод с длительностью генерируемых импульсов пикосекунды и даже фемтосекунды. Из-за низкого усиления (от 20 до 30 %) и короткой длительности импульса накачки (менее 90 обходов резонатора), времени для установления режима СМ недостаточно. Добиться стабильного режима СМ, используя только пассивный затвор, не удалось.

6.3 Синхронная накачка

Одним из основных преимуществ использования диодной накачки является возможность модулировать усиление активной среды путем изменения тока через диоды. Синхронная накачка является эффективным способом синхронизации мод даже без насыщающихся поглотителей или керровских линз. При этом, как правило, не достигается предельно малая длительность импульсов. Для синхронной накачки лазерными диодами необходимо питать эти диоды короткими по сравнению с временем обхода резонатора импульсами тока. Если не выходить за пределы допустимых паспортных значений тока, средняя мощность излучения диодов существенно упадет, что недопустимо в нашем случае. Поэтому при сокращении длительности импульсов необходимо увеличивать импульсный ток, что может приводить к выходу диодов из строя. Основной причиной выхода из строя лазерных диодов является локальный перегрев или расплавление в объеме p–n перехода. Однако, при очень коротких импульсах тока порядка 1 нс можно превышать ток на порядок по сравнению с допустимым током в непрерывном режиме, хотя производители полупроводниковых лазеров не гарантируют работоспособность их изделий при превышении тока. Тем

не менее, в литературе есть примеры, когда удавалось питать лазерные диоды импульсным током, превышающим на порядок допустимое значение [51; 53].

Для осуществления синхронной накачки оптическая схема лазера на красителе была модернизирована (рисунок 6.3). Кроме прежних двух лазерных диодов, был добавлен еще один, который питался с помощью драйвера, разработанного и собранного В.А. Петуховым и М.А. Семеновым в лаборатории фотоники молекул (ФИАН). Драйвер питания обладает следующими характеристиками: максимальная частота следования импульсов $\nu_{\text{имп}} = 260\,\text{Мгц}$, длительность импульсов $\tau_{\text{FWHM}} < 1\,\text{нс}$, максимальный ток в импульсе до $I_{\text{имп}}^{\text{макс}} \approx 8\,\text{А}$. На рисунке 6.4 показана осциллограмма излучения лазерного диода NDG7475 при питании импульсами с частотой следования $\nu_{\text{имп}} = 140\,\text{Мгц}$.

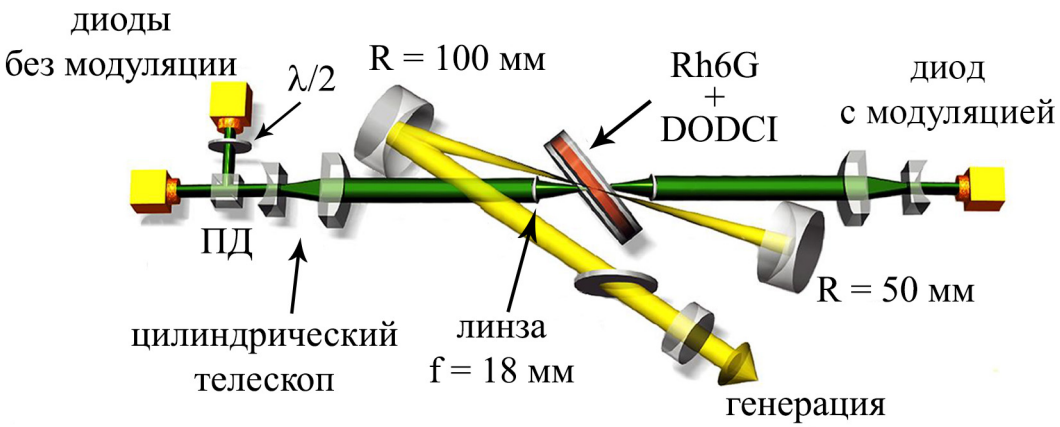


Рисунок 6.3 — Схема перестраиваемого лазера на красителе с квазипродольной накачкой тремя зелеными диодами.

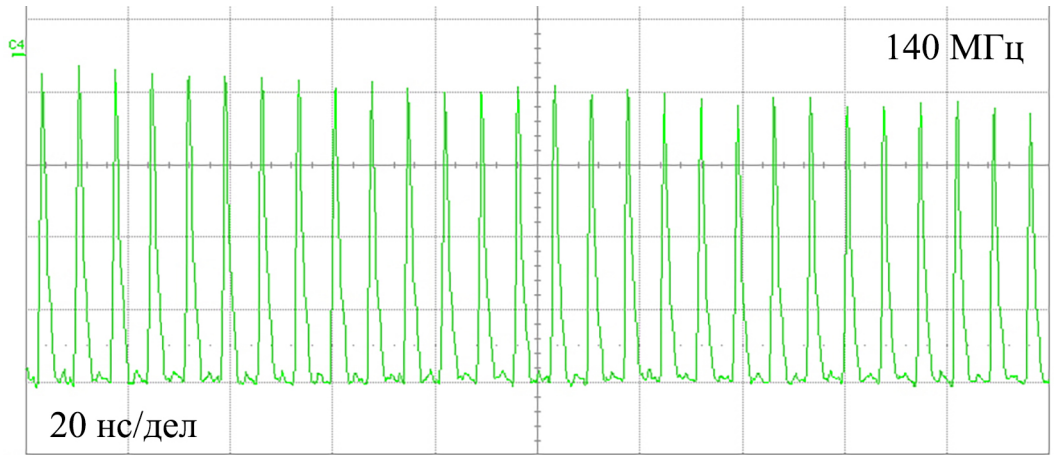


Рисунок 6.4 — Осциллограмма излучения лазерного диода NDG7475 при питании импульсами тока длительностью 1 нс (частота 140 МГц).

В результате лазер на красителе стал генерировать цуги ультракоротких импульсов со 100 % модуляцией и отличной повторяемостью. На рисунке 6.5

представлены осциллограммы импульсов накачки и генерации ЛК, снятые при помощи быстрого фотодиода и цифрового осциллографа с полосой частот 500 МГц. Можно утверждать, что фактическая длительность генерируемых ультракоротких импульсов меньше, чем ширина функции отклика системы регистрации (около 0,7 нс).

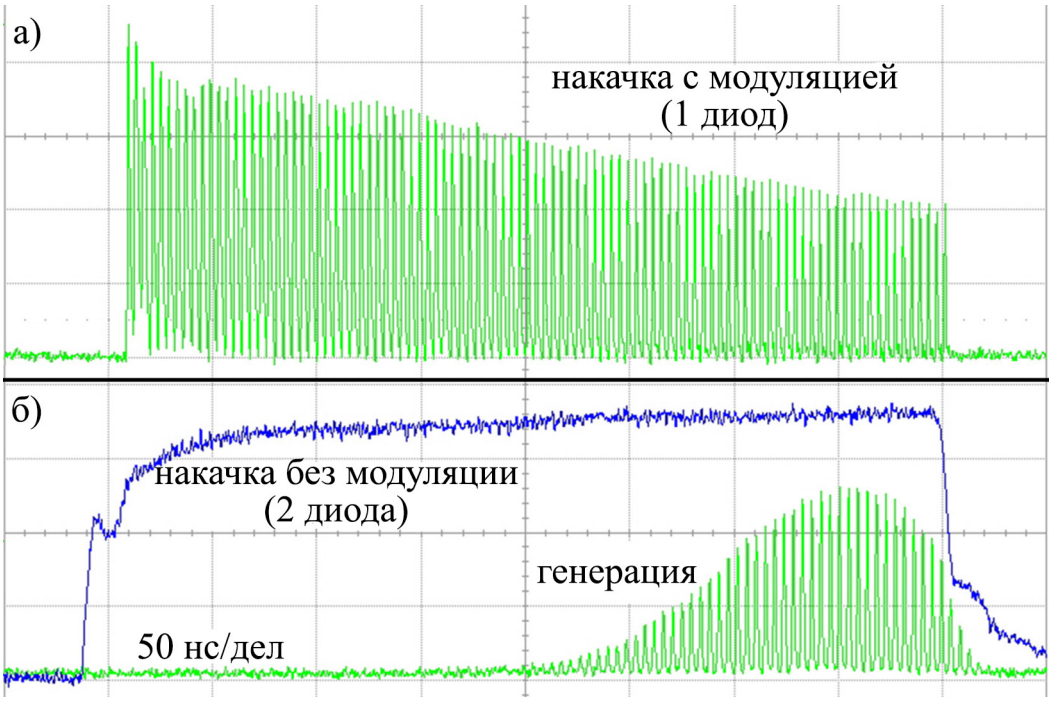


Рисунок 6.5 — а) Осциллограмма импульса накачки для диода с модуляцией тока ($\tau_{имп} = 1$ нс, $\nu = 220$ МГц); б) Временной профиль генерации лазера на красителе (Rh6G + DODCI) и импульсов накачки диодов без модуляции.

Для повышения стабильности режима СМ была также опробована схема с применением модуляции тока для двух диодов (с поляризацией излучения в тангенциальной плоскости). Частота диодов задавалась при помощи генератора частот Г4–151, а задержка между импульсами диодов с модуляцией регулировалась независимо при помощи двух генераторов частот Г5–78. Осциллограмма импульсов генерации лазера на красителе для этого варианта накачки представлены на рисунке 6.6.

Более точные измерения длительности лазерного импульса проводились с помощью высокоскоростной стрик-камеры АГАТ-СФ. На рисунках 6.7 и 6.8 представлены снимки экрана стрик-камеры с наложенным временным масштабом (вверху) и их денситограмма (внизу).

В качестве селективного элемента использовалась пара призм. При отсутствии насыщающегося поглотителя в кювете с красителем генерируются

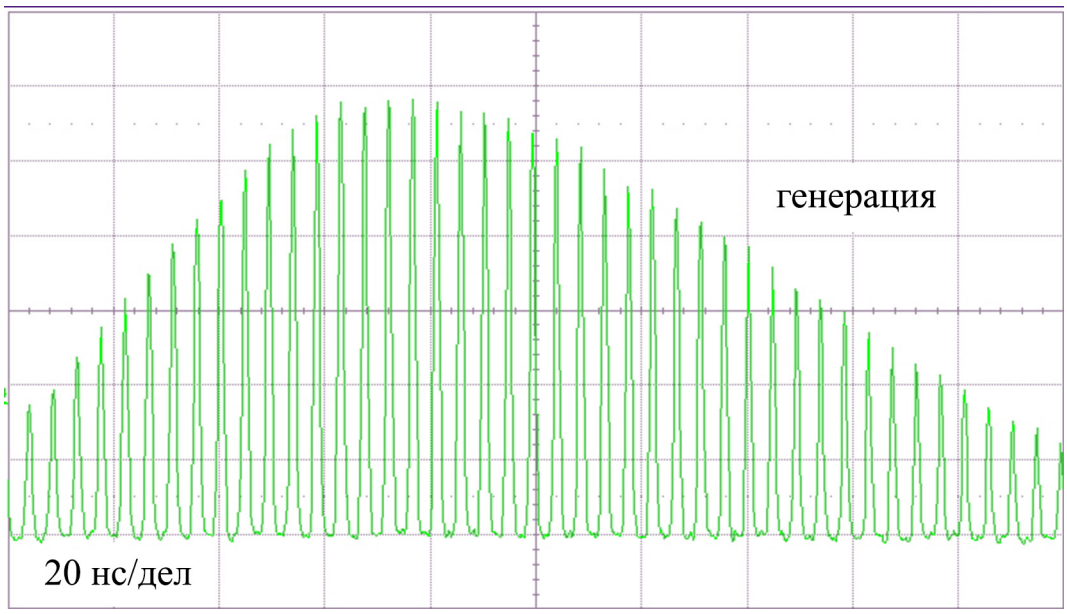


Рисунок 6.6 — Временной профиль генерации лазера на красителе (Rh6G + DODCI) при накачке 2 диодами с модуляцией тока ($\tau_{имп} = 1$ нс, $\nu = 217$ МГц) и одним диодом без модуляции ($\tau_{имп} = 400$ нс).

импульсы длительностью $\tau_{FWHM} \approx 900$ пс, что практически совпадает с длительностью импульсов накачки от диодов с модуляцией тока (рисунок 6.7). Добавление в активную среду насыщающегося поглотителя приводит к укорочению УКИ. Оптимальная концентрация DODCI в кювете с активной средой определялась экспериментально и была примерно в 90 раз меньше концентрации Rh6G ($C_{Rh6G} = 2 \cdot 10^{-3}$ М/л). К концу импульса накачки (задержка запуска стрик-камеры относительно переднего фронта накачки выбиралась порядка 370 нс) длительность генерируемых УКИ составила менее 200 пс. Временной профиль представлен на рисунке 6.8а.

Дальнейшее укорочение УКИ было получено путем уменьшения полезных потерь в резонаторе. Более плотное «выходное» зеркало уменьшает пороговую энергию генерации, а значит и дает возможность сократить долю не модулированного излучения накачки (диод с поляризацией излучения в сагиттальной плоскости). Также уменьшение пропускания «выходного» зеркала приводит к большей плотности мощности внутри резонатора, что в свою очередь способствует достижению интенсивности, необходимой для просветления пассивного затвора. Таким образом, используя выходное зеркало с отражением 98 %, удалось получить УКИ длительностью $\tau_{FWHM} \approx 90$ пс на полувысоте. Временной профиль со стрик-камеры представлен на рисунке 6.8б.

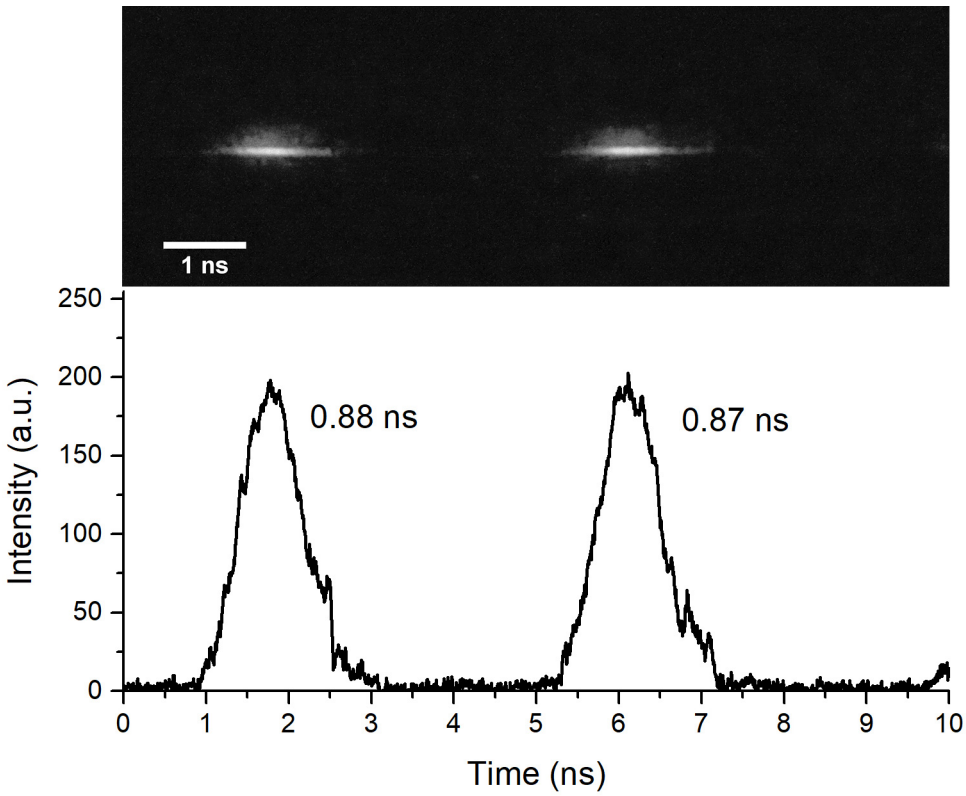


Рисунок 6.7 — Временной профиль импульсов лазера на красителе Rh6G с частично модулированной диодной накачкой при пропускании выходного зеркала около 13 %.

6.4 Выводы к главе 6

Впервые был реализован режим синхронизации продольных мод в лазере на красителях с накачкой полупроводниковыми лазерами и получены ультракороткие импульсы. Экспериментально установлено, что при импульсном ($\tau_{имп} = 400$ нс) возбуждении тремя лазерными диодами NDG7475, усиления в активной среде недостаточно для развития режима самосинхронизации мод в жидкостном лазере на красителе Rh6G с пассивным затвором. Используя драйвер импульсного питания лазерных диодов, изготовленный в нашей лаборатории, был опробован режим синхронной накачки. В результате, при использовании насыщающегося поглотителя DODCI в кювете с активной средой Rh6G, а также при накачке 2 диодами с модуляцией тока ($I_{имп}^{макс} \approx 8$ А, $\tau_{имп} < 1$ нс, $\nu_{имп} \approx 220$ МГц) и одним диодом без модуляции, были получены ультракороткие импульсы длительностью около 100 пс.

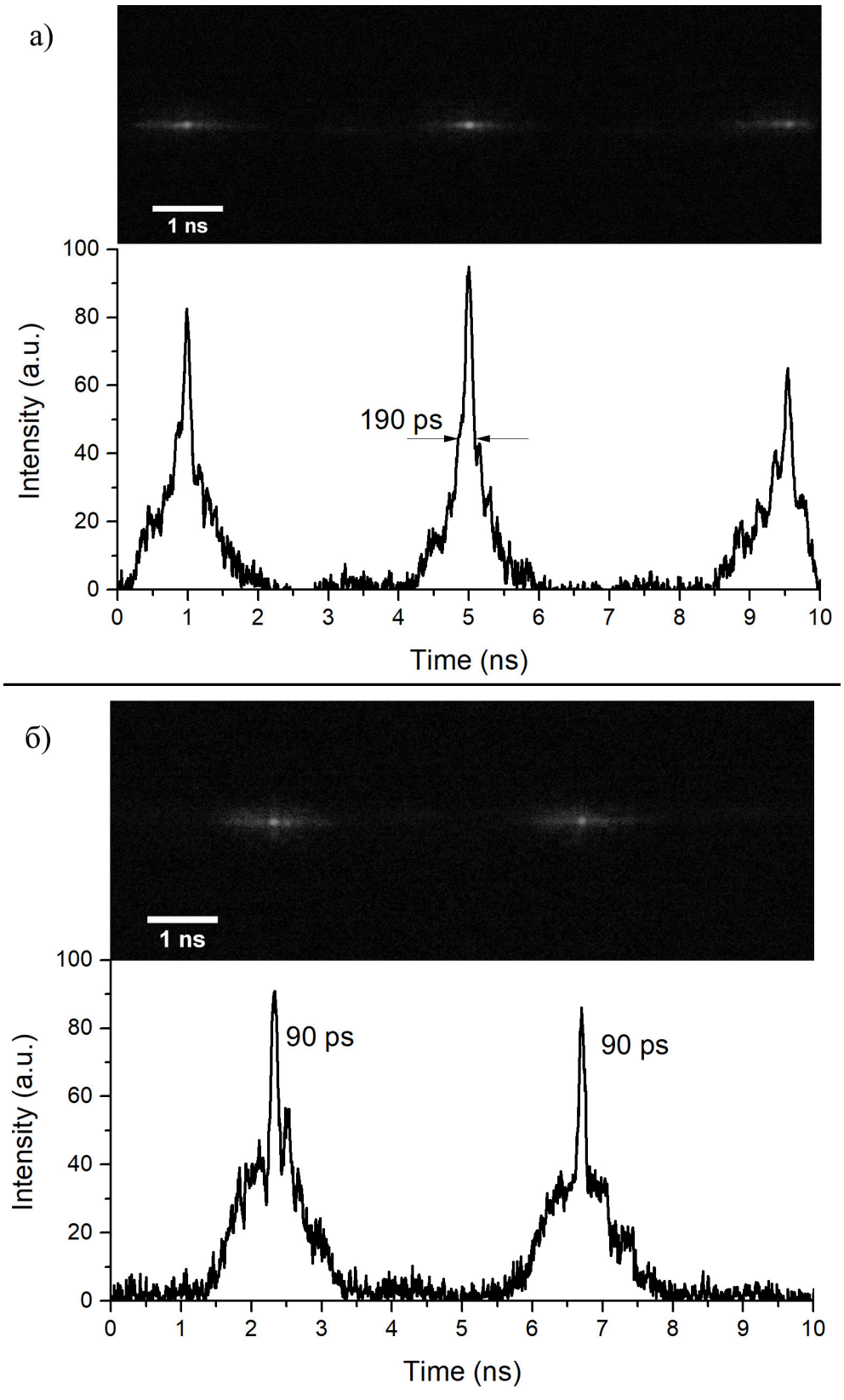


Рисунок 6.8 — Временной профиль импульсов лазера на красителе Rh6G с пассивным затвором DODCI и частично модулированной диодной накачкой при пропускании выходного зеркала около 13 % (а) и 2 % (б).

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Исследованы генерационные характеристики лазеров на новых красителях из классов пиронов и периинденонов. В этих классах найдены соединения, не уступающие лучшим лазерным красителям и обеспечивающие высокий КПД лазеров и их широкую область перестройки длины волны излучения (более 100 нм).
2. Создан импульсный перестраиваемый лазер на красителе с поперечной накачкой полупроводниковыми лазерами ($\lambda_{\text{нак}} = 445$ нм). В лазере применяется трехзеркальный резонатор с полным внутренним отражением генерируемого излучения в кювете с раствором красителя и частичной компенсацией астигматизма. Диапазон перестройки длин волн генерации превышает 200 нм (497 нм — 699 нм). Дифференциальный КПД в лазере с неселективным резонаторе достигает 18 %.
3. Разработан импульсный перестраиваемый лазер на красителе с квазипродольной накачкой полупроводниковыми лазерами ($\lambda_{\text{нак}} = 513$ нм) с частичной компенсацией астигматизма. Достигнут диапазон перестройки 145 нм (537 нм — 682 нм) и КПД свыше 25 % в селективном резонаторе, при этом дифференциальный КПД в широкополосном резонаторе составляет 45 %.
4. Реализован импульсный перестраиваемый полимерный лазер на красителе с трехзеркальным резонатором с квазипродольной накачкой полупроводниковыми лазерами. Экспериментально получен диапазон перестройки от 545 нм до 607 нм (62 нм). Дифференциальный КПД составляет 25 % в широкополосном резонаторе при фотостойкости до 100 тысяч импульсов в одну и ту же область фокусировки излучения накачки.
5. Продемонстрирован режим синхронизации продольных мод в импульсном перестраиваемом лазере на красителе при синхронной накачке полупроводниковыми лазерами. Получены 100 пс импульсы в лазере на красителе родамин 6Ж при использовании насыщающегося поглотителя DODCI.

В заключение автор выражает благодарность и большую признательность научному руководителю Владимиру Андреевичу Петухову за поддержку, помощь, обсуждение результатов и научное руководство. Также автор благодарит Семенова Михаила Алексеевича за всестороннюю помощь в эксперименте и Сергея Михайловича Долотова за предоставление полимерных образцов и помощь в обработке результатов, Михаила Валерьевича Горбункова за ценные советы и продуктивные обсуждения экспериментов.

Список сокращений и условных обозначений

ЛК – лазер на красителях
КПД – коэффициент полезного действия (η)
УКИ – ультракороткие импульсы
ИПФ – интерференционно-поляризационный фильтр
ПСД – поляризационный светоделитель
СМ – синхронизация мод
АЭ – активный элемент
ПВБ – поливинилбутираль
ПБМА – полибутилметакрилат
БМА – бутилметакрилат
МАК – метакриловая кислота
ДБС – дибутилсебацинат
УФ – ультрафиолет
ИК – инфракрасный
λ – длина волны излучения

Список литературы

1. *Анохов, С. П.* Перестраиваемые лазеры / С. П. Анохов, Т. Я. Марусий, М. С. Соскин. — М.: Радио и связь, 1982. — 360 с.
2. Перестраиваемые лазеры на красителях и их применение / С. М. Копылов [и др.]. — М.: Радио и связь, 1991. — 240 с.
3. *Demirbas, U.* Cr:Colquiriite Lasers: Current status and challenges for further progress / U. Demirbas // Progress in Quantum Electronics. — 2019. — Vol. 68. — P. 100227.
4. *Шефер, Ф. П.* Лазеры на красителях / Ф. П. Шефер. — М.: Мир, 1976. — 329 с.
5. Multiwavelength distributed-feedback dye laser array and its application to spectroscopy / Y. Oki [et al.] // Opt. Lett. — 2002. — Vol. 27, no. 14. — P. 1220—1222.
6. *Gurian, J. H.* Kilohertz dye laser system for high resolution laser spectroscopy / J. H. Gurian, H. Maeda, T. F. Gallagher // Review of Scientific Instruments. — 2010. — Vol. 81, no. 7. — P. 073111.
7. Dye laser in ophthalmic diseases / K.-S. Wang [et al.] // Lasers in Surgery and Medicine. — 1982. — Vol. 2, no. 1. — P. 65—72.
8. *L'Esperance, F. A.* Clinical Applications of the Organic Dye Laser / F. A. L'Esperance // Ophthalmology. — 1985. — Vol. 92, issue 11. — P. 1592—1600.
9. *Шахно, Е. А.* Физические основы применения лазеров в медицине / Е. А. Шахно. — СПб.: НИУ ИТМО, 2012. — 129 с.
10. Tunable dye laser amplifier chain for laser isotope separation / I. S. Grigoriev [et al.] // Quantum Electronics. — 2004. — Vol. 34, no. 5. — P. 447—450.
11. Selective photoionization of palladium isotopes using a two-step excitation scheme / C. Locke [et al.] // Applied Physics B. — 2017. — Vol. 123. — P. 240.
12. Magneto-optical trapping of holmium atoms / J. Miao [et al.] // Phys. Rev. A. — 2014. — Vol. 89, issue 4. — P. 041401.

13. *Nemova, G.* Laser cooling of solids / G. Nemova, R. Kashyap // Reports on Progress in Physics. — 2010. — Vol. 73, no. 8. — P. 086501.

14. *Lippincott-Schwartz, J.* Development and Use of Fluorescent Protein Markers in Living Cells / J. Lippincott-Schwartz, G. H. Patterson // Science. — 2003. — Vol. 300, no. 5616. — P. 87—91.

15. *Weber, M. J.* Handbook of Lasers / M. J. Weber. — CRC Press, 2019. — (Laser & Optical Science & Technology).

16. Efficient directly emitting high-power Tb^{3+}:$LiLuF_4$ laser operating at 587.5 nm in the yellow range / E. Castellano-Hernandez [et al.] // Opt. Lett. — 2018. — Vol. 43, no. 19. — P. 4791—4794.

17. High-efficiency, yellow-light Dy^{3+}-doped fiber laser with wavelength tuning from 568.7 to 581.9 nm / H. Wang [et al.] // Opt. Lett. — 2019. — Vol. 44, no. 17. — P. 4423—4426.

18. Diode-pumped Pr:BaY_2F_8 continuous-wave orange laser / D. Paboeuf [et al.] // Opt. Lett. — 2011. — Vol. 36, no. 2. — P. 280—282.

19. *Essam-Elden, M. M.* Successful treatment of facial vascular skin diseases with a 577-nm pro-yellow laser / M. M. Essam-Elden, M. T. Khaled, H. A. Wafaa // Journal of Cosmetic Dermatology. — 2019. — Vol. 18, no. 6. — P. 1675—1679.

20. High power tunable yellow laser using InGaAs/GaAs vertical external-cavity surface-emitting lasers / M. Fallahi [et al.] // 2008 IEEE 21st International Semiconductor Laser Conference. — IEEE. 2008. — P. 169—170.

21. *Ghotbi, M.* BiB_3O_6 femtosecond optical parametric oscillator / M. Ghotbi, A. Esteban-Martin, M. Ebrahim-Zadeh // Opt. Lett. — 2006. — Vol. 31, no. 21. — P. 3128—3130.

22. *Kato, K.* Ar-ion-laser-pumped infrared dye laser at 875–1084 nm / K. Kato // Opt. Lett. — 1984. — Vol. 9, no. 12. — P. 544—545.

23. *Dienes, A.* High-efficiency tunable CW dye laser / A. Dienes, E. Ippen, C. Shank // IEEE Journal of Quantum Electronics. — 1972. — Vol. 8. — P. 388.

24. 33-W CW dye laser / P. Anliker [et al.] // IEEE Journal of Quantum Electronics. — 1977. — Vol. 13. — P. 547—548.

25. *Leduc, M.* High power CW dye laser emission around 888 nm / M. Leduc, G. Trenec // Revue de Physique Appliquee. — 1982. — Vol. 17, no. 5. — P. 355—356.

26. Dye Laser Principles: With Applications / F. J. Duarte [et al.]. — Elsevier Science, 2012. — (Quantum Electronics–Principles and Applications).

27. Low-cost, single-mode diode-pumped Cr:Colquiriite lasers / U. Demirbas [et al.] // Optics express. — 2009. — Vol. 17, no. 16. — P. 14374—14388.

28. Diode-pumped continuous-wave and femtosecond Cr:LiCAF lasers with high average power in the near infrared, visible and near ultraviolet / U. Demirbas [et al.] // Opt. Express. — 2015. — Vol. 23, no. 7. — P. 8901—8909.

29. Efficient Tunable Blue Light Sources Based on Diode-Pumped Low-Cost Cr:LiCAF Lasers / U. Demirbas [et al.] // Advanced Solid State Lasers. — Optical Society of America. 2013. — P. ATu3A—54.

30. Intra-cavity frequency-doubled Cr:LiCAF laser with 265 mW continuous-wave blue (395–405nm) output / U. Demirbas [et al.] // Optics Communications. — 2014. — Vol. 320. — P. 38—42.

31. *Demirbas, U.* Power and efficiency scaling of diode pumped Cr:LiSAF lasers: 770–1110 nm tuning range and frequency doubling to 387–463 nm / U. Demirbas, I. Baali // Opt. Lett. — 2015. — Vol. 40, no. 20. — P. 4615—4618.

32. *Demirbas, U.* Continuous-wave, quasi-continuous-wave, gain-switched, and femtosecond burst-mode operation of multi-mode diode-pumped Cr:LiSAF lasers / U. Demirbas, D. A. E. Acar // Journal of the Optical Society of America B. — 2016. — Vol. 33. — P. 2105—2113.

33. *Beyatli, E.* Self-Q-switched Cr:LiCAF laser / E. Beyatli, A. Sennaroglu, U. Demirbas // J. Opt. Soc. Am. B. — 2013. — Vol. 30. — P. 914—921.

34. High energy diode sedi-pumped Cr:LiSAF laser / C. C. Johnson [et al.] // Advanced Solid State Lasers. — Optical Society of America, 1996. — P. TL14.

35. Direct diode-laser pumping of a mode-locked Ti:sapphire laser / P. W. Roth [et al.] // Optics letters. — 2011. — Vol. 36, no. 2. — P. 304—306.

36. *Roth, P. W.* Power scaling of a directly diode-laser-pumped Ti:sapphire laser / P. W. Roth, D. Burns, A. J. Kemp // Opt. Express. — 2012. — Vol. 20, no. 18. — P. 20629—20634.

37. Direct diode-pumped Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser / C. G. Durfee [et al.] // Opt. Express. — 2012. — Vol. 20, no. 13. — P. 13677—13683.

38. Green-diode-pumped femtosecond Ti:Sapphire laser with up to 450 mW average power / K. Gürel [et al.] // Opt. Express. — 2015. — Vol. 23. — P. 30043—30048.

39. Direct diode-pumped Kerr Lens 13 fs Ti:Sapphire ultrafast oscillator using a single blue laser diode / S. Backus [et al.] // Opt. Express. — 2017. — Vol. 25, no. 11. — P. 12469—12477.

40. Wavelength-multiplexed pumping with 478- and 520-nm indium gallium nitride laser diodes for Ti:sapphire laser / R. Sawada [et al.] // Applied Optics. — 2017. — Vol. 56. — P. 1654—1661.

41. *Damzen, M. J.* Diode-side-pumped Alexandrite slab lasers / M. J. Damzen, G. M. Thomas, A. Minassian // Opt. Express. — 2017. — Vol. 25, no. 10. — P. 11622—11636.

42. High efficiency >26 W diode end-pumped Alexandrite laser / A. Teppitaksak [et al.] // Opt. Express. — 2014. — Vol. 22, no. 13. — P. 16386—16392.

43. Diode-pumped Alexandrite laser instrument for next generation satellite-based Earth observation / M. Strotkamp [et al.] // International Conference on Space Optics — ICSO 2018. Vol. 11180 / ed. by Z. Sodnik, N. Karafolas, B. Cugny. — International Society for Optics, Photonics. SPIE, 2019. — P. 160—173.

44. Diode-pumped alexandrite ring laser in single-longitudinal mode operation for atmospheric lidar measurements / A. Munk [et al.] // Opt. Express. — 2018. — Vol. 26, no. 12. — P. 14928—14935.

45. Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser / T. Riedl [et al.] // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 88, no. 24. — P. 241116.

46. Diode pumped distributed Bragg reflector lasers based on a dye-to-polymer energy transfer blend / A. E. Vasdekis [et al.] // Optics Express. — 2006. — Vol. 14, no. 20. — P. 9211—9216.

47. Diode-pumped distributed-feedback dye laser with an organic-inorganic microcavity / H. Sakata [et al.] // Applied Physics B. — 2008. — Vol. 92, no. 2. — P. 243—246.

48. *Sakata, H.* Diode-pumped polymeric dye lasers operating at a pump power level of 10 mW / H. Sakata, H. Takeuchi // Applied Physics Letters. — 2008. — Vol. 92, no. 11. — P. 113310.

49. *Matsuura, H.* Threshold reduction induced by silica nanoparticle-dispersed active layer in diode-pumped microcavity dye laser / H. Matsuura, M. Fukuda, H. Sakata // Laser Physics Letters. — 2009. — Vol. 6. — P. 194—197.

50. Expansion of emission band based on energy transfer in diode-pumped microcavity dye lasers / M. Fukuda [et al.] // Appl. Opt. — 2010. — Vol. 49. — P. 2552—2556.

51. Continuously tunable solution-processed organic semiconductor DFB lasers pumped by laser diode / S. Klinkhammer [et al.] // Opt. Express. — 2012. — Vol. 20. — P. 6357—6364.

52. *Scheps, R.* Near-IR dye laser for diode-pumped operation / R. Scheps // IEEE Journal of Quantum Electronics. — 1995. — Vol. 31, no. 1. — P. 126—134.

53. High brightness diode-pumped organic solid-state laser / Z. Zhao [et al.] // Applied Physics Letters. — 2015. — Vol. 106, no. 5. — P. 051112.

54. Power Scaling of Modelocked Ti:sapphire Laser Pumped by High Power InGaN Green Laser Diode / H. Tanaka [et al.] // 2015 European Conference on Lasers and Electro–Optics. — Optical Society of America. 2015. — P. CA_6_2.

55. Demonstration of a Ti:sapphire mode-locked laser pumped directly with a green diode laser / S. Sawai [et al.] // Applied Physics Express. — 2014. — Vol. 7, no. 2. — P. 022702.

56. *Maiman, T.* Stimulated Optical Radiation in Ruby / T. Maiman // Nature. — 1960. — Vol. 187. — P. 493—494.

57. *Rautian, S. G.* Molecular Photodissociation as a Means of Obtaining a Medium with a Negative Absorption Coefficient / S. G. Rautian, I. I. Sobelman // JETP. — 1962. — Vol. 14, no. 6. — P. 1433—1434.

58. *Sorokin, P. P.* Stimulated emission observed from an organic dye, chloroaluminium phtalocyanine / P. P. Sorokin, R. Lankard // IBM J. Res. Develop. — 1966. — Vol. 10. — P. 162—163.

59. *Soffer, B. H.* Continuously tunable, narrow-band organic dye lasers / B. H. Soffer, B. B. McFarland // Appl. Phys. Lett. — 1967. — Vol. 10, no. 10. — P. 266—267.

60. *Schafer, F. P.* Organic dye solution laser / F. P. Schafer, W. Schmidt, J. Volze // Appl. Phys. Lett. — 1966. — Vol. 9, no. 8. — P. 306—309.

61. *Peterson, O. G.* CW operation of an organic dye solution laser / O. G. Peterson, S. A. Tuccio, B. B. Snavely // Appl. Phys. Lett. — 1970. — Vol. 17, no. 6. — P. 245—247.

62. *Soffer, B. H.* Continuously Tunable Picosecond-Pulse Organic-Dye Laser / B. H. Soffer, J. W. Linn // Journal of Applied Physics. — 1968. — Vol. 39, no. 13. — P. 5859—5860.

63. *Ippen, E. P.* Passive mode locking of the CW dye laser / E. P. Ippen, C. V. Shank, A. Dienes // Appl. Phys. Lett. — 1972. — Vol. 21, no. 8. — P. 348—350.

64. *Fork, R. L.* Generation of optical pulses shorter than 0,1 psec by colliding pulse mode locking / R. L. Fork, B. I. Greene, C. V. Shank // Appl. Phys. Lett. — 1981. — Vol. 38, no. 9. — P. 671—672.

65. Generation of 7-fs laser pulse directly from a compact Ti:sapphire laser with chirped mirror / Y. Y. Zhao [et al.] // Science in China Series G – Physics Mechanics & Astronomy. — 2007. — Vol. 50, no. 3. — P. 261—266.

66. *Keller, U.* Recent developments in compact ultrafast lasers / U. Keller // Nature. — 2003. — Vol. 424, no. 6950. — P. 831—838.

67. Ultrafast intense laser technology and physics / Y. Li [et al.] // Science. — 2018. — Vol. 360, no. 6389. — P. 34—38.

68. *Земский, В. И.* Физика и техника импульсных лазеров на красителях / В. И. Земский, Ю. Л. Колесников, И. К. Мешковский. — СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005. — 176 с.

69. *Bornemann, R.* Continuous-wave solid-state dye laser / R. Bornemann, U. Lemmer, E. Thiel // Opt. Lett. — 2006. — Vol. 31, no. 11. — P. 1669—1671.

70. *Bornemann, R.* High-power solid-state cw dye laser / R. Bornemann, E. Thiel, P. H. Bolivar // Optics express. — 2011. — Vol. 19. — P. 26382—26393.

71. Broadly tunable (440–670nm) solid-state organic laser with disposable capsules / O. Mhibik [et al.] // Applied Physics Letters. — 2013. — Vol. 102, no. 4. — P. 041112.

72. *Дульнев, Г. Н.* Твердотельный перестраиваемый лазер на микрокомпозиционном матричном материале / Г. Н. Дульнев, В. И. Земский, Б. Б. Крынецкий // Письма в ЖТФ. — 1978. — Т. 4, вып. 17. — С. 1041—1043.

73. *Карлов, Н. В.* Лекции по квантовой электронике / Н. В. Карлов. — М.: Наука, 1983. — С. 234—245.

74. *Aldag, H. R.* Solid state dye laser for medical applications / H. R. Aldag // Visible and UV Lasers. Vol. 2115 / ed. by R. Scheps. — International Society for Optics, Photonics. SPIE, 1994. — P. 184—189.

75. *Duarte, F. J.* 7 - Liquid and solid-state tunable organic dye lasers for medical applications / F. J. Duarte // Lasers for Medical Applications / ed. by H. Jelínkova. — Woodhead Publishing, 2013. — P. 203—221.

76. *Mozaffari, M. H.* On-Chip Single-Mode Optofluidic Microresonator Dye Laser Sensor / M. H. Mozaffari, A. Farmani // IEEE Sensors Journal. — 2020. — Vol. 20, no. 7. — P. 3556—3563.

77. *Michailov, N. I.* Passively mode-locked dye laser with spatial dispersion in the gain medium / N. I. Michailov // J. Opt. Soc. Am. B. — 1992. — Vol. 9, no. 8. — P. 1369—1373.

78. Passive mode locking of a cw energy-transfer dye laser operating in the infrared near 800 nm / J. A. R. Williams [et al.] // Opt. Lett. — 1988. — Vol. 13, no. 10. — P. 811—813.

79. *French, P. M. W.* Passively mode-locked cw Coumarin 6 ring dye laser / P. M. W. French, M. M. Opalinska, J. R. Taylor // Opt. Lett. — 1989. — Vol. 14, no. 4. — P. 217—218.

80. Mode-locking based on zero-area pulse formation in a laser with a coherent absorber / M. V. Arkhipov [et al.] // Laser Physics Letters. — 2018. — Vol. 15, no. 7. — P. 075003.

81. Self-starting 6.5-fs pulses from a Ti:Sapphire laser / I. D. Jung [et al.] // Opt. Lett. — 1997. — Vol. 22, no. 13. — P. 1009—1011.

82. Terawatt femtosecond Cr:forsterite laser system / M. B. Agranat [et al.] // Quantum Electronics. — 2004. — Vol. 34, no. 6. — P. 506—508.

83. Graphene Mode-Locked Diode-Pumped Cr:LiSAF Laser at 857 nm / F. Canbaz [et al.] // 2015 European Conference on Lasers and Electro-Optics — European Quantum Electronics Conference. — Optical Society of America, 2015. — P. CA_12_4.

84. Photodynamic therapy using a diode laser with mono-L-aspartyl chlorin e6 (NPe6) / K. Furukawa [et al.] // Optical Methods for Tumor Treatment and Detection: Mechanisms and Techniques in Photodynamic Therapy V. Vol. 2675 / ed. by T. J. Dougherty. — International Society for Optics, Photonics. SPIE, 1996. — P. 222—227.

85. *Lim, H. S.* Development and optimization of a diode laser for photodynamic therapy / H. S. Lim // Laser therapy. — 2011. — Vol. 20, issue 3. — P. 195—203.

86. *Borisov, S. K.* Selective photoionisation of ^{168}Yb in an extended optically dense medium / S. K. Borisov, M. A. Kuzmina, V. A. Mishin // Quantum Electronics. — 1998. — Vol. 28, no. 2. — P. 169—172.

87. *Tkachev, A. N.* On laser rare-isotope separation / A. N. Tkachev, S. I. Yakovlenko // Quantum Electronics. — 2003. — Vol. 33, no. 7. — P. 581—592.

88. Оптическое и лазерно-химическое разделение изотопов в атомарных парах / П. А. Бохан [и др.]. — М.: Физматлит, 2010. — 224 с.

89. Demonstration of a spaser-based nanolaser / M. A. Noginov [et al.] // Nature. — 2009. — Vol. 460. — P. 1110—1112.

90. Highly directional spaser array for the red wavelength region / X. Meng [et al.] // Laser & Photonics Reviews. — 2014. — Vol. 8, no. 6. — P. 896—903.

91. Real-time tunable lasing from plasmonic nanocavity arrays / A. Yang [et al.] // Nature communications. — 2015. — Vol. 6. — P. 6939.

92. *Vannahme, C.* High frame rate multi-resonance imaging refractometry with distributed feedback dye laser sensor / C. Vannahme, M. Dufva, A. Kristensen // Light: Science & Applications. — 2015. — Vol. 4, no. 4. — P. e269.

93. *Балтаков, Ф. Н.* ОКГ на растворе родамин 6-G в этаноле с энергией генерации 400 Дж в импульсе / Ф. Н. Балтаков, Б. А. Барихин, Л. В. Суханов // Письма в ЖЭТФ. — 1974. — Т. 19, вып. 5. — С. 300—302.

94. *Dzyubenko, M. I.* High-efficiency flashlamp-pumped dye lasers / M. I. Dzyubenko, V. P. Pelipenko, V. V. Shevchenko // Soviet Journal of Quantum Electronics. — 1991. — Vol. 21, no. 10. — P. 1101—1102.

95. *Wang, G.* Infrared dye laser excited by a diode laser / G. Wang // Optics Communications. — 1974. — Vol. 10, no. 2. — P. 149—153.

96. *Scheps, R.* Low-threshold dye laser pumped by visible laser diodes / R. Scheps // IEEE Photonics Technology Letters. — 1993. — Vol. 5. — P. 1156—1158.

97. Diode-pumped dye laser analysis and design / D. P. Benfey [et al.] // Appl. Opt. — 1992. — Vol. 31. — P. 7034—7041.

98. Continuous-wave visible diode-pumped dye laser / D. P. Benfey [et al.] // Visible and UV Lasers. Vol. 2115 / ed. by R. Scheps. — International Society for Optics, Photonics. SPIE, 1994. — P. 204—212.

99. *Stefanska, D.* Tunable continuous wave single-mode dye laser directly pumped by a diode laser / D. Stefanska, M. Suski, B. Furmann // Laser Physics Letters. — 2017. — Vol. 14. — P. 045701.

100. Tunable single-mode cw energy-transfer dye laser directly optically pumped by a diode laser / D. Stefanska [et al.] // Optics & Laser Technology. — 2019. — Vol. 120. — P. 105673.

101. Optimized InGaN-diode pumping of Ti:sapphire crystals / P. F. Moulton [et al.] // Opt. Mater. Express. — 2019. — Vol. 9, no. 5. — P. 2131—2146.

102. Watt-Class Green (530nm) and Blue (465nm) Laser Diodes / M. Murayama [et al.] // Phys. Status Solidi A. — 2018. — Vol. 215, no. 10. — P. 1700513.

103. *Brackmann, U.* Lambdachrome Laser Dyes / U. Brackmann. — Third Edition. — Goettingen: LambdaPhysik, 2000. — 284 p.

104. Spectroscopy and Laser Performance of New BF_2-Complex Dyes in Solution / T. H. Allik [et al.] // SPIE Proceedings: Visible and UV Lasers. — 1994. — Vol. 2115. — P. 240.

105. High-efficiency pyrromethene doped solid-state dye lasers / R. E. Hermes [et al.] // Applied Physics Letters. — 1993. — Vol. 63, no. 7. — P. 877—879.

106. Производные феналенона — активные среды для лазеров на красителях / Л. Г. Самсонова [и др.] // Оптика атмосферы и океана. — 2002. — Т. 15, № 3. — С. 251—253.

107. О возможности дистанционного обнаружения несимметричного диметилгидразина в атмосфере / Т. Н. Копылова [и др.] // Изв. вузов. Сер. Физика. — 2005. — Т. 45. — С. 10.

108. Newly synthesizedbenzanthrone derivatives as prospective fluorescent membrane probes / O. Zhytniakivska [et al.] // Journal of Luminescence. — 2014. — Vol. 146. — P. 307—313.

109. *Krymova, A. I.* Attainment of a wide wavelength-tuning range in the green and red parts of the spectrum using new laser dyes / A. I. Krymova, V. A. Petukhov // Soviet Journal of Quantum Electronics. — 1986. — Vol. 16, no. 3. — P. 429—430.

110. Спектрально-люминесцентные свойства фосфорилметильных производных 3-аминобензантрона / О. Р. Хролова [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. — 1984. — Т. 41, вып. 1. — С. 53—57.

111. Синтез и исследование новыхфосфорорганических красителей зеленого и красного свечения / Э. Е. Нифантьев [и др.] // Журнал общей химии. — 2008. — Т. 78, вып. 3. — С. 400—407.

112. New efficient laser dyes for the green and red spectral regions with a broad wavelength tuning range / I. V. Komlev [et al.] // Second Conference on Photonics for Transportation. Vol. 4761. — International Society for Optics, Photonics. 2002. — P. 188—195.

113. Синтез трифенилфосфазоперииненонов по реакции Штаудингера / С. П. Белов [и др.] // Журнал общей химии. — 2009. — Т. 79, вып. 12. — С. 2061—2062.

114. Синтез новых эффективных лазерных красителейкрасного спектрального диапазона, аналогов DCM, на основе 2-арил-6-метил-4H-пиронов / О. В. Пономарева [и др.] // Журнал общей химии. — 2011. — Т. 81, вып. 11. — С. 1853—1864.

115. *Tanaka, H.* High-power visibly emitting Pr^{3+}:YLF laser end pumped by single-emitter or fiber-coupled GaN blue laser diodes / H. Tanaka, S. Fujita, F. Kannari // Appl. Opt. — 2018. — Vol. 57, no. 21. — P. 5923—5928.

116. *Minassian, A.* Ultrahigh-efficiency TEM_{00} diode-side-pumped Nd:YVO_4 laser / A. Minassian, B. Thompson, M. J. Damzen // Applied Physics B. — 2003. — Vol. 76, no. 4. — P. 341—343.

117. Astigmatically compensated cavities for CW dye lasers / H. Kogelnik [et al.] // IEEE Journal of Quantum Electronics. — 1972. — Vol. 8, no. 3. — P. 373—379.

118. *Chuang, T. J.* Studies of effects of hydrogen bonding on orientational relaxation using picosecond light pulses / T. J. Chuang, K. B. Eisenthal // Chemical Physics Letters. — 1971. — Vol. 11, no. 3. — P. 368—370.

119. Time dependent fluorescence depolarization studies of BBOT / G. R. Fleming [et al.] // Chemical Physics Letters. — 1977. — Vol. 51, no. 3. — P. 399—402.

120. *Чуносов, Н. И.* Программа для расчета лазерных резонаторов «ReZonator» / Н. И. Чуносов. — Вер. 1.6.0. — URL: http://www.rezonator.orion-project.org/ (дата обр. 20.03.2018).

121. *Hanna, D. C.* Astigmatic Gaussian beams produced by axially asymmetric laser cavities / D. C. Hanna // IEEE Journal of Quantum Electronics. — 1969. — Vol. 5, no. 10. — P. 483—488.

122. *Johnston Jr, W. D.* An improved astigmatically compensated resonator for cw dye lasers / W. D. Johnston Jr, P. K. Runge // IEEE Journal of Quantum Electronics. — 1972. — Vol. 8, no. 8. — P. 724—725.

123. *Ходгсон, Н.* Лазерные резонаторы и распространение пучков: основы, современные понятия и прикладные аспекты / Н. Ходгсон, Х. Вебер ; под ред. С. Г. Струц ; пер. с англ. С. А. Бордзивиловского. — М.: ДМК Пресс, 2017. — С. 357—367.

124. Diode pumped tunable dye laser / O. Burdukova [et al.] // Applied Physics B. — 2017. — Vol. 123. — P. 84.

125. Diode-pumped dye laser / O. A. Burdukova [et al.] // Laser Physics Letters. — 2016. — Vol. 13. — P. 105004.

126. *Kravchenko, Y. V.* Concentration quenching of laser dyes fluorescence in variety of solid matrices and liquid solutions / Y. V. Kravchenko, M. F. Koldunov, V. A. Petukhov // Opt. Quant. Electron. — 2017. — Vol. 49, no. 4. — P. 143.

127. *Burdukova, O. A.* Highly efficient tunable pulsed dye laser longitudinally pumped by green diodes / O. A. Burdukova, V. A. Petukhov, M. A. Semenov // Applied Physics B. — 2018. — Vol. 124, no. 9. — P. 188.

128. Laser properties and photostabilities of laser dyes doped in ORMOSILs / Y. Yang [et al.] // Optical Materials. — 2004. — Vol. 24, no. 4. — P. 621—628.

129. An efficient solid-state laser based on a nanoporous glass — polymer composite doped with phenalemine dyes emitting in the 600 — 660-nm region / S. M. Dolotov [et al.] // Quantum Electronics. — 2002. — Vol. 32, no. 8. — P. 669—674.

130. *Costela, A.* Polymeric solid-state dye lasers: Recent developments / A. Costela, I. Garcia-Moreno, R. Sastre // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2003. — Vol. 5, issue 21. — P. 4745—4763.

131. *Deotare, P. B.* Ultracompact Low-Threshold Organic Laser / P. B. Deotare, T. S. Mahony, V. Bulovic // ACS Nano. — 2014. — Vol. 8, no. 11. — P. 11080—11085.

132. Flashlamp pumped polymer dye laser containing Rhodamine 6G / A. J. Finlayson [et al.] // Applied Physics Letters. — 1998. — Vol. 72, no. 17. — P. 2153—2155.

133. Polymer dye laser pumped with green semiconductor lasers / O. A. Burdukova [et al.] // Quantum Electronics. — 2019. — Vol. 49, no. 8. — P. 745—748.

134. Tunable polymer dye laser pumped by two 513 nm diodes / O. A. Burdukova [et al.] // Laser Physics Letters. — 2020. — Vol. 17, no. 2. — P. 025801.

135. Сверхкороткие световые импульсы / под ред. С. Шапиро ; пер. с англ. С. А. Ахманова. — М.: Мир, 1981. — 480 с.

136. *Крюков, П. Г.* Лазеры ультракоротких импульсов и их применения / П. Г. Крюков. — Долгопрудный: Интеллект, 2012. — 248 с.

137. *Sibbett, W.* Passive mode-locking of the flashlamp pumped coumarin 522 dye laser / W. Sibbett, J. R. Taylor // Optics Communications. — 1982. — Vol. 44, no. 2. — P. 121—124.

138. *Woodruff, S. D.* Picosecond transverse-flow flashlamp-pumped dye laser / S. D. Woodruff, S. G. Prybyla, W. S. Struve // Appl. Opt. — 1980. — Vol. 19, no. 1. — P. 118—123.

Список рисунков

1.1 а) Схема энергетических уровней молекул красителей. б) Полосы поглощения и излучения красителей. 18

2.1 Схема установки для измерения кривых перестройки лазерных красителей. 26
2.2 Схема установки для измерения зависимости энергии гене- рации от энергии накачки. 27
2.3 Зависимости энергии генерации красителей от энергии накачки в широкополосном резонаторе. 30
2.4 Зависимости энергии генерации красителей от длины волны в селективном резонаторе. 31
2.5 Зависимости энергии генерации красителей от энергии накачки в широкополосном резонаторе. 34
2.6 Зависимости энергии генерации красителей от длины волны в селективном резонаторе. 35

3.1 Выходная мощность излучения полупроводниковых лазеров NDB7K75 в зависимости от подаваемого тока. 38
3.2 Спектр излучения полупроводникового лазера NDB7K75. 39
3.3 Варианты схем с продольной накачкой. 40
3.4 Схема поперечной накачки. 41
3.5 Схема поперечной накачки с полным внутренним отражением генерируемого излучения. 42
3.6 Схема для исследования генерационных характеристик красителей при помощи вспомогательного лазера на красителе. 43
3.7 Схема двухзеркального резонатора с полным внутренним отражением. Вставка: полное внутреннее отражение генерации в кювете с красителем (вид сверху). 48
3.8 Расчетный радиус поперечной моды двухзеркального резонатора . . 49
3.9 Зависимость генерации от поглощенной энергии для лазера на кумарине 334 с диодной накачкой. 50
3.10 Плоскопараллельная пластина. 51

3.11 Расчет угла компенсации астигматизма. 52
3.12 Радиус пучка в трехзеркальном резонаторе с частичной компенсацией астигматизма. 52
3.13 Схема трехзеркального широкополосного резонатора с частичной компенсацией астигматизма. 53
3.14 Зависимость мощности генерации от пропускания выходного зеркала для красителей *23*, *33* и *47*. Сплошными линиями показаны кривые аппроксимации, рассчитанные согласно формуле (3.1). 54
3.15 Зависимость энергии генерации от энергии накачки для красителей в неселективном резонаторе. 56
3.16 Временные профили импульсов накачки (диод $\lambda = 445$ нм) и генерации (лазер на красителе *55* в бензиловом спирте). 58
3.17 Схема селективного трехзеркального резонатора с частичной компенсацией астигматизма. 58
3.18 Зависимость энергии генерации от длины волны для лазера на красителе с поперечной накачкой полупроводниковыми лазерами. . . 59

4.1 Ватт-амперная характеристика зеленых диодов. Вставка: изображение пучка накачки в фокальной плоскости 18-мм фокусирующей линзы после его коррекции по «медленной» оси. . . . 64
4.2 Спектр излучения полупроводникового лазера NDG7475. 64
4.3 Схема перестраиваемого лазера на красителе с продольной накачкой двумя зелеными диодами. ПСД – поляризационный светоделитель, $\lambda/2$ – полуволновая пластина. Вставка: пространственный профиль лазерного пучка на растоянии 3,7 м от выходного зеркала. 66
4.4 Зависимость мощности генерации от пропускания выходного зеркала для красителей *21* и *60*. Сплошными линиями показаны кривые аппроксимации, рассчитанные согласно формуле (3.1). 67
4.5 Зависимость энергии генерации от энергии поглощенной накачки для красителей в неселективном резонаторе. 70
4.6 Временные профили импульсов накачки (диод 513 нм) и генерации (лазер на красителе Rh6G в этаноле). 71
4.7 Зависимость энергии генерации от длины волны для лазера на красителе с продольной накачкой полупроводниковыми лазерами. . . 72

4.8 Пространственный профиль генерации лазера на красителе с диодной накачкой, измеренный в фокальной плоскости линзы с $f = 5{,}0$ м. 73
4.9 Спектр излучения лазера на красителе Rh6G с диодной накачкой в селективном резонаторе. Селективный элемент – фильтр Лио. 74

5.1 Схема полимерного лазера на красителе с диодной накачкой. Вставка: фотография одного из активных элементов. 77
5.2 Схематичное изображение активного элемента для полимерного лазера на красителе с диодной накачкой. 78
5.3 Спектр поглощения пиррометенов 567, 580 и 597 – шкала слева. Спектры генерации лазеров накачки (диодов) и полимерного лазера на красителях – шкала справа. 78
5.4 Зависимость энергии генерации красителя PM567 (а) в этаноле и в полимерных матрицах (ПБМА, БМА:МАК, ПВБ). Энергия генерации как функция числа импульсов накачки (б). 79
5.5 Зависимость энергии генерации красителя PM580 (а) в этаноле и в полимерных матрицах (БМА:МАК, ПВБ). Энергия генерации как функция числа импульсов накачки (б). 80
5.6 Зависимость энергии генерации красителя PM597 (а) в метаноле и в полимерных матрицах (БМА:МАК, ПВБ). Энергия генерации как функция числа импульсов накачки (б). 81
5.7 Кривые перестройки полимерного лазера на красителях с диодной накачкой. Оптические плотности показаны для активных элементов 3, 5 и 6. 83
5.8 Временные профили импульсов накачки и генерации измеренные для образца PM567 в ПВБ (100 нс/дел). 85

6.1 Спектры генерации лазера на красителе Rh6G с пассивным затвором DODCI и частично модулированной диодной накачкой. . . 89
6.2 Осциллограммы лазера на красителе Rh6G с насыщающимся поглотителем 798 в этаноле. В селективных резонаторах: с фильтром Лио (а), парой призм (б), парой призм и 0,33 мм эталоном (в). 90
6.3 Схема перестраиваемого лазера на красителе с квазипродольной накачкой тремя зелеными диодами. 92

6.4 Осциллограмма излучения лазерного диода NDG7475 при питании импульсами тока длительностью 1 нс (частота 140 МГц). 92
6.5 а) Осциллограмма импульса накачки для диода с модуляцией тока ($\tau_{имп} = 1$ нс, $\nu = 220$ МГц); б) Временной профиль генерации лазера на красителе (Rh6G + DODCI) и импульсов накачки диодов без модуляции. 93
6.6 Временной профиль генерации лазера на красителе (Rh6G + DODCI) при накачке 2 диодами с модуляцией тока ($\tau_{имп} = 1$ нс, $\nu = 217$ МГц) и одним диодом без модуляции ($\tau_{имп} = 400$ нс). 94
6.7 Временной профиль импульсов лазера на красителе Rh6G с частично модулированной диодной накачкой при пропускании выходного зеркала около 13 %. 95
6.8 Временной профиль импульсов лазера на красителе Rh6G с пассивным затвором DODCI и частично модулированной диодной накачкой при пропускании выходного зеркала около 13 % (а) и 2 % (б). 96

Список таблиц

1 Лазеры на трехвалентном хроме в матрицах LiSAF, LiCAF, LiSGaF, на титане в сапфире и на александрите с полупроводниковой накачкой. 21

2 Лазеры на красителях с полупроводниковой накачкой. 23

3 Перинденоны и эталонные вещества. 29

4 Производные пиронов и эталонные вещества. 33

5 Пороги генерации и дифференциальные КПД красителей при накачке вспомогательным лазером $\lambda_{\text{ген}} = 453\,\text{нм}$. 46

6 Оценка усиления и потерь на обход для лазера на красителях с поперечной диодной накачкой в неселективном резонаторе. 55

7 Генерационные характеристики красителей с поперечной диодной накачкой в широкополосном резонаторе. 57

8 Генерационные характеристики красителей в селективном резонаторе при поперечной диодной накачке. 60

9 Оценка усиления и потерь на обход для лазера на красителях с продольной диодной накачкой в неселективном резонаторе. 66

10 Генерационные характеристики красителей в широкополосном резонаторе при продольной диодной накачке. 69

11 Генерационные характеристики красителей в селективном резонаторе при продольной диодной накачке. 73

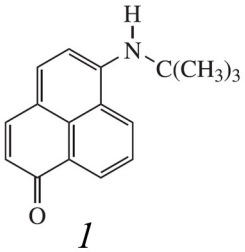
12 Генерационные характеристики полимерного лазера на красителях в широкополосном резонаторе при диодной накачке. 82

13 Генерационные характеристики полимерного лазера на красителях в селективном резонаторе при диодной накачке. 84

Приложение А

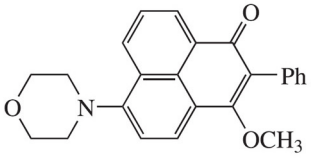
Структурные формулы красителей

N-999



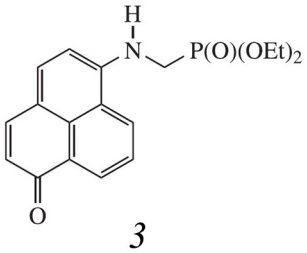
1

N-2



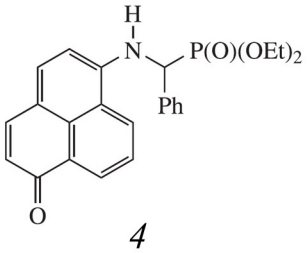
2

C-4



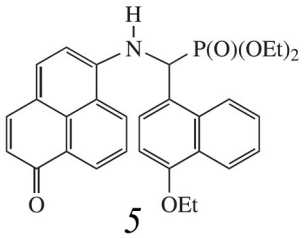
3

C-9



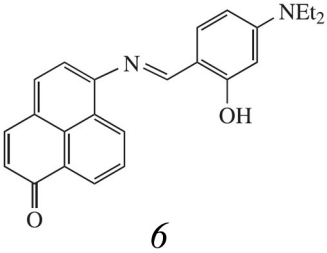
4

C-153



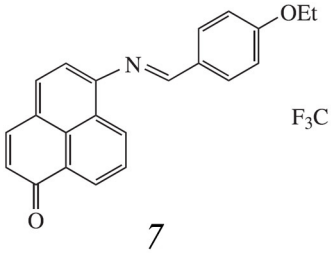
5

C-61



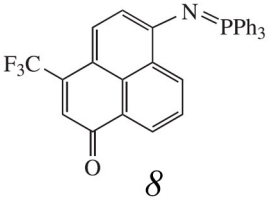
6

C-108-1



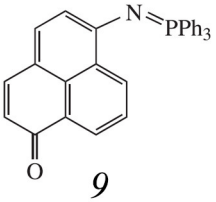
7

M-162



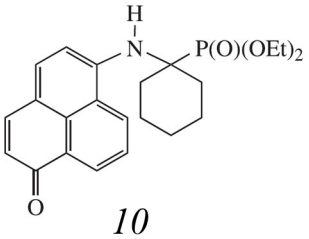
8

M-147



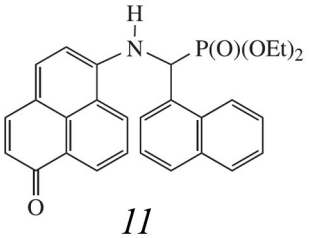
9

C-114



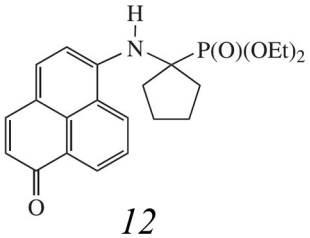
10

C-112



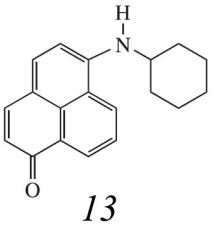
11

C-119



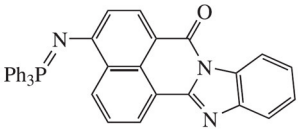
12

Cyclo-6



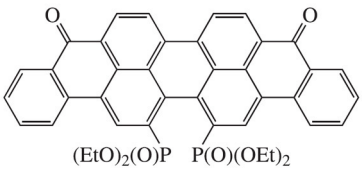
13

N-17



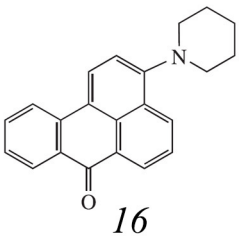
14

M-72



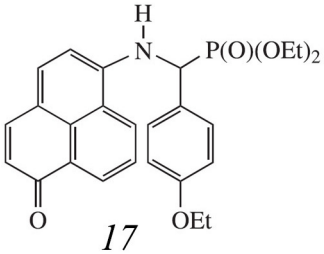
15

C-102



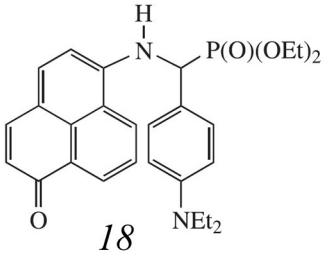
16

C-101



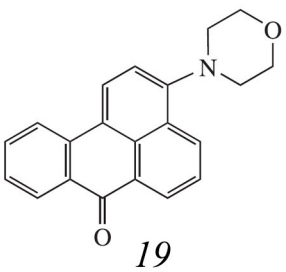
17

C-7



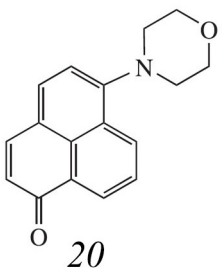
18

N-15



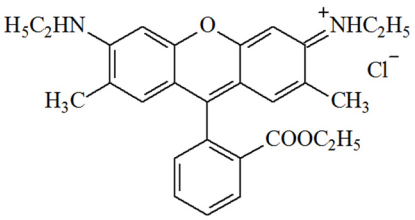
19

C-47



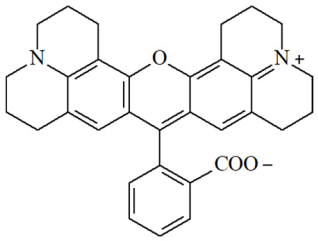
20

Rh6G



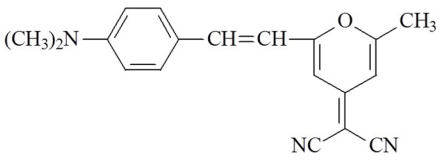
21

Rh101



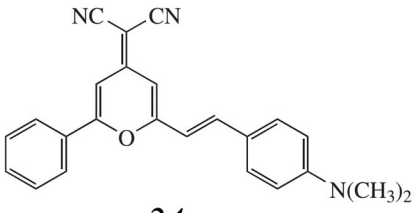
22

DCM



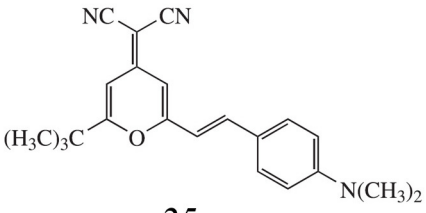
23

DCM-5



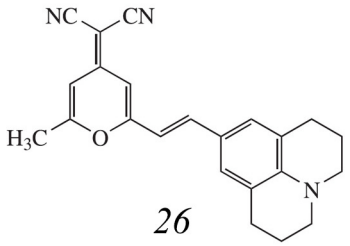
24

DCM-17



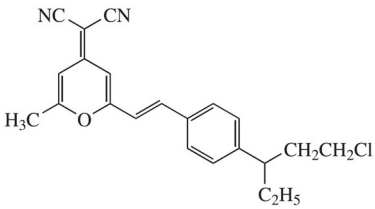
25

DCM-Yul



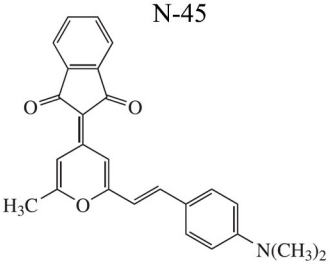
26

P-63



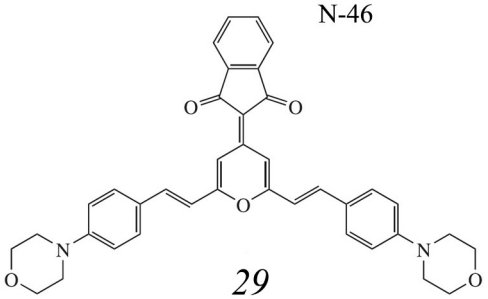
27

N-45



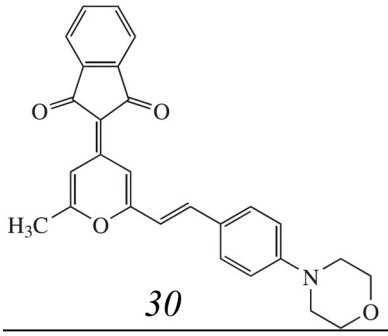
28

N-46



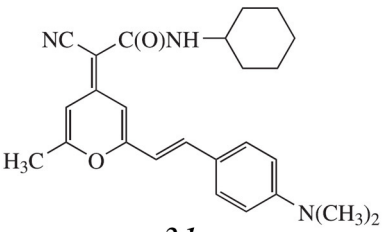
29

N-46A



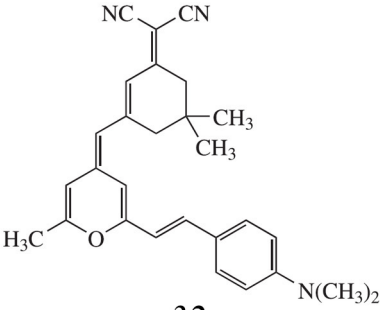
30

P-92



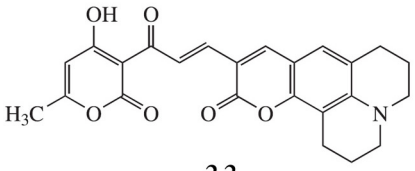
31

P-207



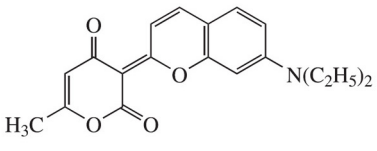
32

LDhalcon



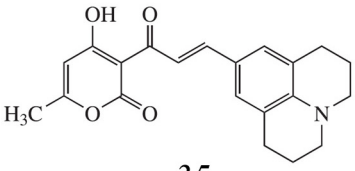
33

P-71



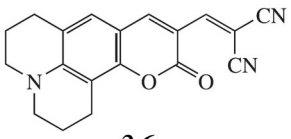
34

P-276



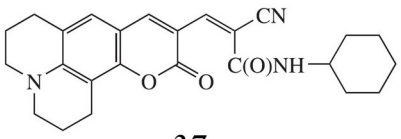
35

T-807



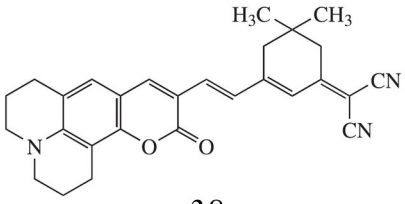
36

T-808



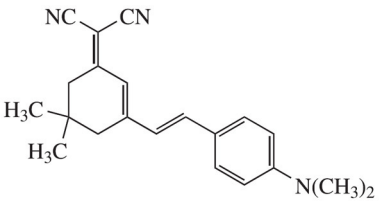
37

OP-240



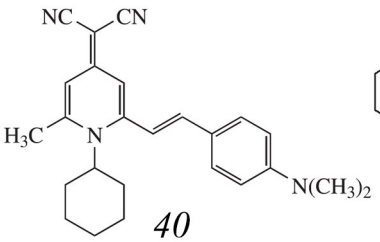
38

P-56



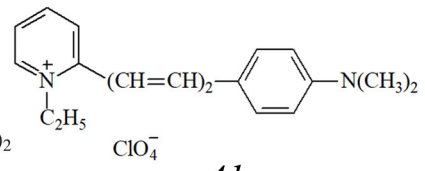
39

P-175



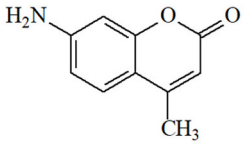
40

Пиридин-1



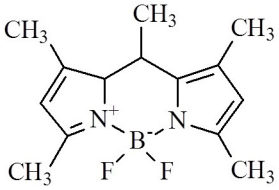
41

C120



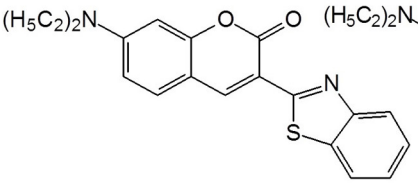
42

PM546



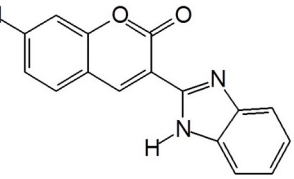
43

C6



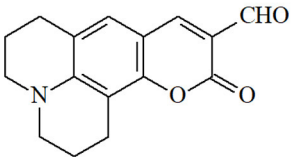
44

C7



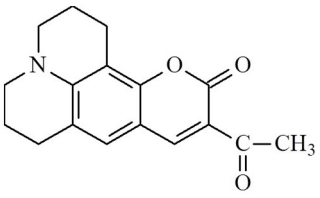
45

C522T



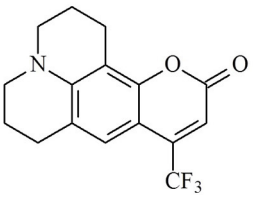
46

C334



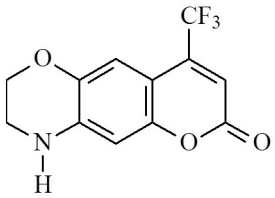
47

C540A



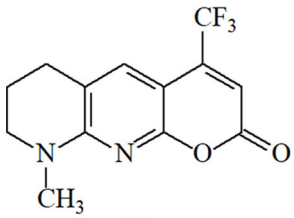
48

547



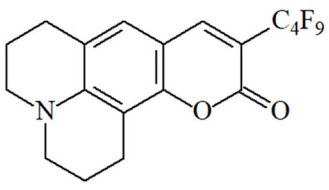
49

AC1F



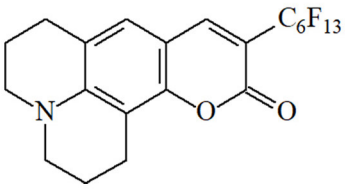
50

881



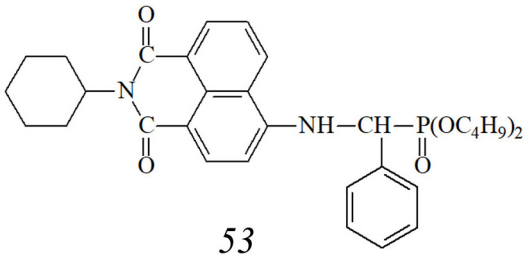
51

882



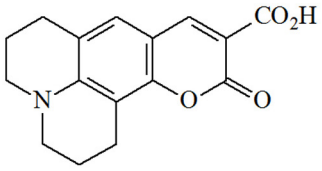
52

T-14



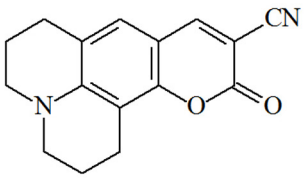
53

C519



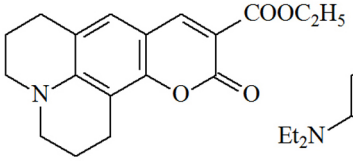
54

C523



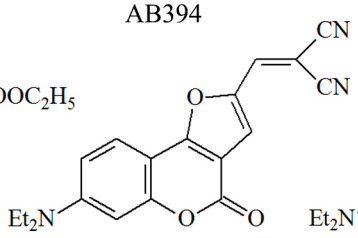
55

C314



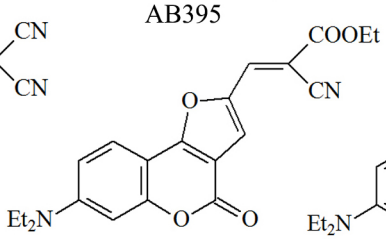
56

AB394



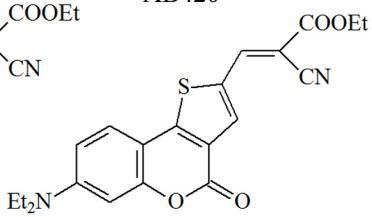
57

AB395



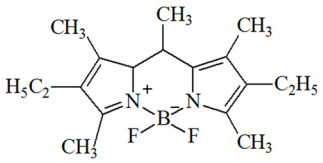
58

AB420



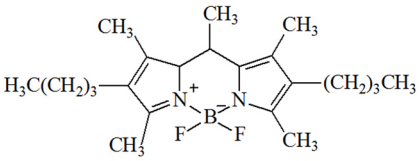
59

PM567



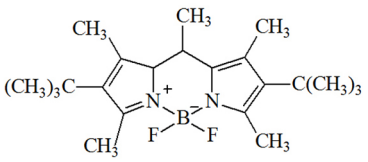
60

PM580



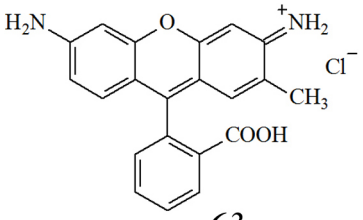
61

PM597



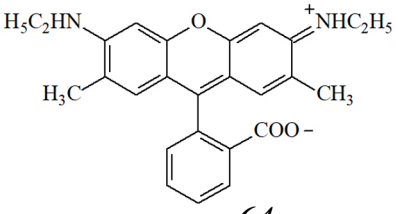
62

Rh110



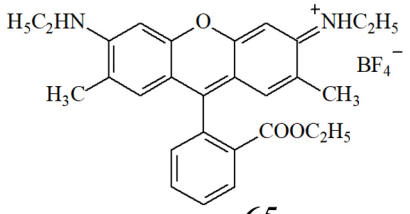
63

Rh19



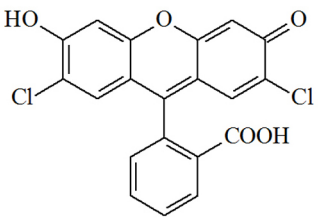
64

Rh11B



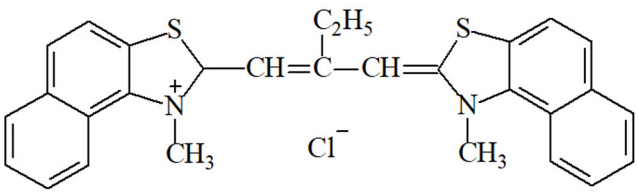
65

Fluor27



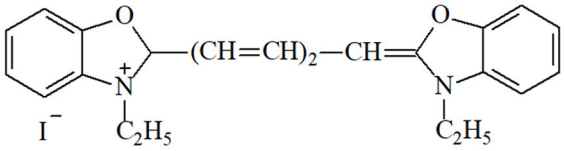
66

185



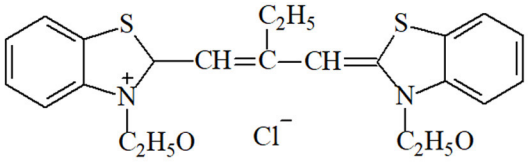
67

DODCI



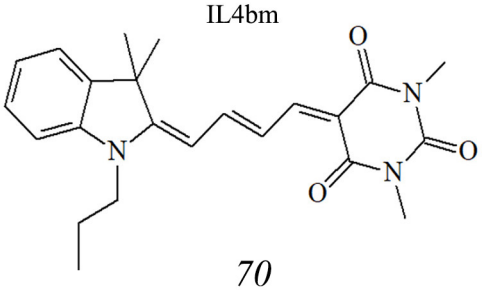
68

798



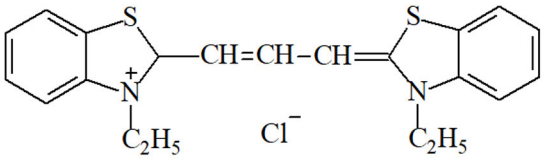
69

IL4bm



70

673



71