

吡咯甲川激光染料在凝胶玻璃中的 光谱及激光性质

张勤远 姜中宏 胡丽丽 龚 辉 李成富

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 研究了新型激光染料吡咯甲川 567 在 $\text{SiO}_2\text{-Ormosil}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Ormosil}$ 介质中的光谱性质。以调 Q Nd·YAG 激光器倍频光为泵浦源, 实现了 Ormosil 基质高转换效率、长寿命、可调谐固态染料激光器的成功运转。

关键词 溶胶-凝胶, 染料激光器, 吡咯甲川

1 引 言

自从 1966 年 Sorokin 和 Lankard^[1] 首先从有机金属化合物氯化铝酞花菁中获得受激发射以来, 染料激光器发展迅速。可调谐染料激光器具有许多其他激光器不可比拟的优点, 它能够利用染料的宽荧光带获得波长可调谐的激光; 作为激光激活物质的染料, 品种繁多便于选择、波长容易在宽广的范围内调谐, 染料浓度容易控制(因而其吸收和增益容易控制), 可以实现连续波输出、脉冲输出、 Q 开关及超短脉冲等。然而染料激光器的缺点也是十分明显的, 如染料易分解、寿命短等等。用溶胶凝胶(sol-gel)方法将通常在液体状态下工作的激光染料掺入到固体介质中, 可以节省设备、减少污染, 实现染料激光器的小型、方便化。染料分子在固体介质中因热振动引发的能量损耗较少, 因而其稳定性高于在液体介质中的稳定性。目前, 以 sol-gel 胶凝材料为载体的固态染料激光器得到了广泛研究^[2-5]。本文研究了新型激光染料吡咯甲川 567 在固态 $\text{SiO}_2\text{-Ormosil}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Ormosil}$ 介质中的荧光性能, 并实现了 Ormosil 基质可调谐固态染料激光器的成功运转。

2 实验方法

2.1 材料制备

如图 1 所示, 采用 sol-gel 方法制备材料(sol-gel 前驱体溶液的化学组成见表 1), 掺杂染料吡咯甲川 567(Pyromethene 567)的名义浓度为 10^{-4} mol/L。

2.2 性能测试

用 PE Lambda UV/Vis/nIR 型分光光度计测试样品吸收光谱, 用 Hitachi 850 型分光光度计测试荧光光谱, 氮气吸/脱法测试材料气孔率(BET)。激光实验采用调 Q Nd·YAG 激光器

倍频光为泵浦源, 泵浦波长为 532 nm, 输出频率为 1 Hz, 脉宽为 10 ns, 输出模式为 TEM₀₀。泵浦构型示意图如图 2, 其中输入腔片 (M_1) 对 532 nm 的透过率为 70%, 560~ 650 nm 波段全反射; 输出腔片 (M_2) 对 560~ 700 nm 波段的透过率为 50~ 60%, 腔长为 14 cm。

表 1 SiO₂-Ormosil (1) 及 TiO₂-Ormosil (2) 的化学组成

Table 1 Composition of SiO₂-Ormosil (1) and TiO₂-Ormosil (2)

Composition 1	TEOS	GPTMS	MMA	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	HCl
Molar ratio	0.05	0.05	0.05	0.15	0.3	0.0005
Milliliter value	11.2	11.12	5.33	8.75	5.41	0.3
Composition 2	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	GPTMS	MMA	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	HAc(36%)
Molar ratio	0.025	0.05	0.05	0.05	0.05	0.0025
Milliliter value	8.51	11.12	5.33	2.92	0.9	0.42

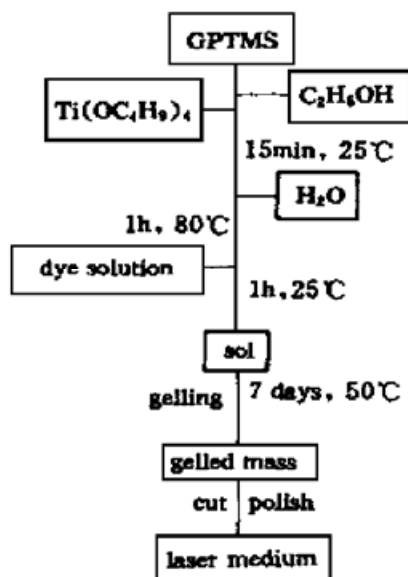


图 1 sol-gel 方法材料制备流程图

Fig. 1 Schematic representation of the sol-gel process

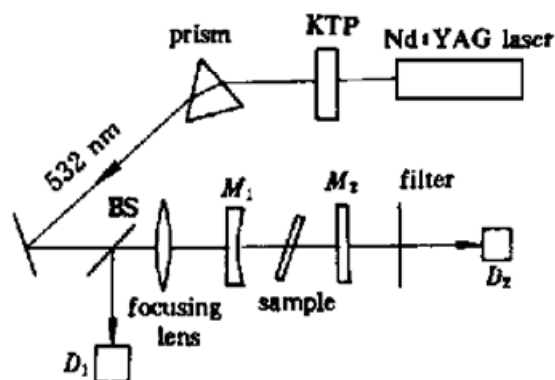


图 2 凝胶基质可调谐固态染料激光器光路图

Fig. 2 Optical configuration of the Ormosil-based tunable dye lasers

3 结果与讨论

氮气吸/脱法气孔率测试表明 SiO₂-Ormosil 及 TiO₂-Ormosil 比表面积 (BET) 分别为 0.156 m²/g 和 0.064 m²/g, 平均气孔大小为几至十几纳米, 与一般 sol-gel 凝胶比表面积约为 200 m²/g 相比, Ormosil 材料更致密坚硬。本文得到的激光染料掺杂 Ormosil, 既具有普通 sol-gel 凝胶玻璃坚硬和优良的机械加工性能, 又具备有机材料的柔韧性, 很容易经手工加工抛磨得到光滑表面。

3.1 光谱性质

染料为有机大分子结构, 大多有一个由许多碳原子组成的碳链。染料分子的吸收光谱与荧光光谱均为宽带结构。图 3 为典型的染料分子能级图。每一电子能级均含有大量振动和转动能级, 相邻转动能级之间的间隔通常为 0.01~ 0.001 eV, 一般的光谱无法分辨, 而相邻电子能级和振动能级之间的间隔一般分别为几电子伏和 0.1 eV, 因此光谱显示的就是这种类型的跃

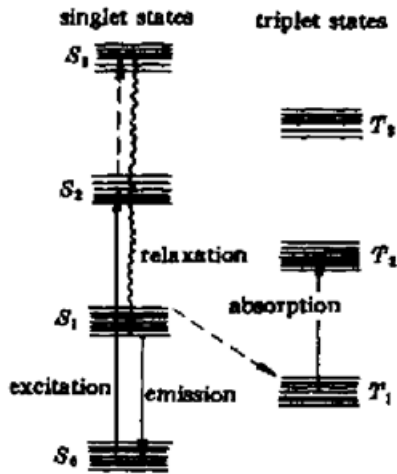


图3 典型的有机染料分子能级图

Fig. 3 Schematic energy levels of a dye molecule

迁。一般染料的吸收光谱对应 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁, 而荧光光谱对应 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁。

图4示出了染料掺杂 Ormosil 的室温吸收光谱, Ormosil 基激光染料吡咯甲川 567 样品在 500 nm 附近有较强吸收, SiO_2 -Ormosil 基质材料吸收边在 300 nm 左右, 而 TiO_2 -Ormosil 基质在 450 nm 以下有较强吸收。图5为染料掺杂 Ormosil 的室温荧光光谱, Ormosil 材料较好地保持了染料活性。在激发波长为 530 nm 时, SiO_2 -Ormosil 和 TiO_2 -Ormosil 基吡咯甲川 567 样品发射峰值分别位于 542 nm 及 546 nm, 半高宽(FWHM) 约为 34 nm 及 26 nm。与在乙醇溶液中相比, 激光染料在 Ormosil 介质中的发射光谱峰位有所红移, 半高宽略有展宽, 意味着在 Ormosil 介质中吡咯甲川 567 等激光染料可调谐范围稍有展宽。

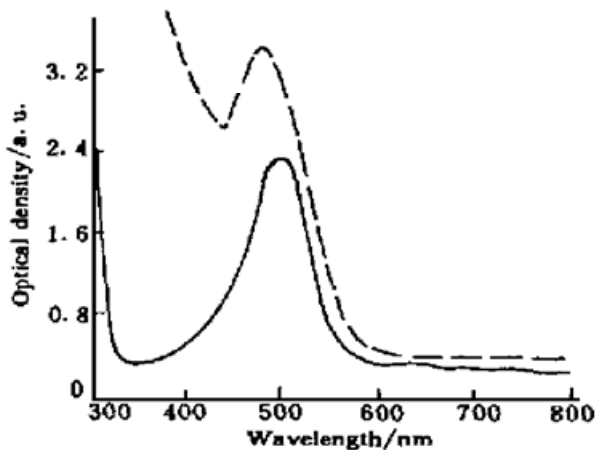
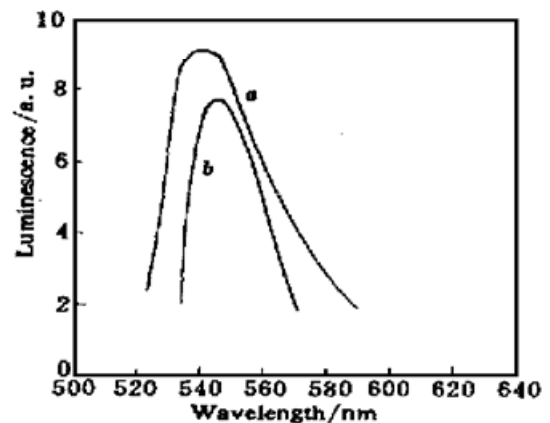
图4 吡咯甲川 567 掺杂 SiO_2 -Ormosil (a) 及 TiO_2 -Ormosil (b) 吸收光谱Fig. 4 Absorption spectra of pyrromethene 567 doped SiO_2 -Ormosil (a) and TiO_2 -Ormosil (b)图5 吡咯甲川 567 掺杂 SiO_2 -Ormosil (a) 及 TiO_2 -Ormosil (b) 荧光光谱Fig. 5 Fluorescence spectra of the dye-doped SiO_2 -Ormosil (a) and TiO_2 -Ormosil (b) excited by 530 nm

表2 凝胶基质染料激光器的激光性能

Table 2 Laser properties of Ormosil-host dye lasers

	Tunable range	Central wavelength	Bandwidth	Slope efficiency	Lasing threshold
P 567(S) [*]	546~ 579 nm	563 nm	32 nm	52%	< 10 μJ
P 567(T) [*]	560~ 578 nm	568 nm	18 nm	10%	> 10 μJ

* note: S: SiO_2 -Ormosil host, T: TiO_2 -Ormosil host

3.2 激光振荡

以调 Q Nd:YAG 激光器倍频光(532 nm)为泵浦源, Ormosil 基固态染料激光器成功地获得了激光输出, 并利用光栅实现了连续可调谐, 表2给出了 Ormosil 基固态染料激光器激光性能。图6示出了激光输出能量与泵浦能量的关系, 吡咯甲川 567 掺杂 SiO_2 -Ormosil 染料激光

器激光输出阈值小于 $10 \mu\text{J}$, 而 $\text{TiO}_2\text{-Ormosil}$ 基染料激光器激光输出阈值较高(约 $30 \mu\text{J}$), 其斜率效率分别为 52% 和 10%。

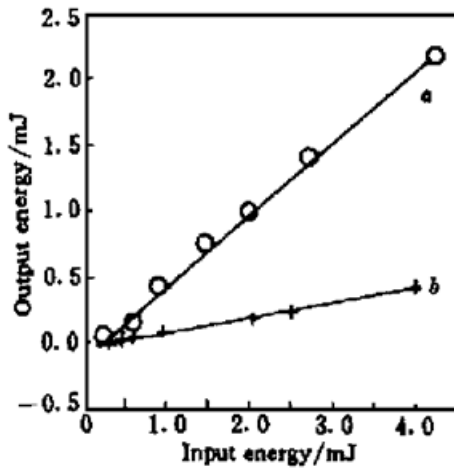


图 6 固态染料激光器激光输出能量与泵浦能量的关系

a: $\text{SiO}_2\text{-Ormosil}$ 基质; b: $\text{TiO}_2\text{-Ormosil}$ 基质

Fig. 6 Output energy versus input energy for dye lasers (2 mm in thickness)

a: dye-doped $\text{SiO}_2\text{-Ormosil}$; b: $\text{TiO}_2\text{-Ormosil}$

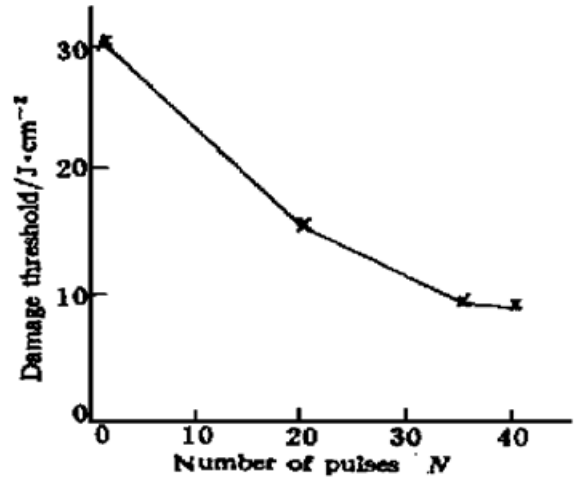


图 7 $\text{SiO}_2\text{-Ormosil}$ 激光介质表面多脉冲激光损伤阈值

Fig. 7 Dependence of damage threshold on pulse numbers

3.3 寿命、脉冲间隔与累积效应

在激光泵浦频率为 1 Hz, 能量密度为 1 J/cm^2 时, $\text{SiO}_2\text{-Ormosil}$ 基吡咯甲川 567 样品激光输出能量衰减 10% 所承受的脉冲数约为 2.7×10^4 次。值得指出的是, 样品在经受 1.5×10^4 个激光脉冲后, 表面出现黑斑(直径为 0.45 mm, 激光焦斑大小), 在短时间内黑斑的产生并不影响激光输出能量的变化。若当固态染料激光器激光输出能量衰减 10% 时, 暂停泵浦, 一段时间后恢复泵浦, 激光输出能量将有较大的回升。若采用激光泵浦频率为 2 Hz 时, 样品输出能量衰减 10%, 所承受的脉冲数降至 4.0×10^3 次, 实验表明染料激光器寿命与泵浦源脉冲间隔密切相关, 存在明显的累积效应。 $\text{TiO}_2\text{-Ormosil}$ 基染料激光器寿命不及 $\text{SiO}_2\text{-Ormosil}$, 其激光输出能量衰减 10% 所承受的脉冲数约为 1.0×10^4 个。实验发现, 固态染料激光器寿命与样品厚度有一定的关系, 一定范围内($< 5 \text{ mm}$), 样品越厚则所承受的脉冲数较多, 同时染料的掺杂浓度与激光输出也密切相关。

3.4 激光损伤

实验测试了 Ormosil 材料表面单脉冲损伤和多脉冲损伤几率与激光能量的关系。单脉冲损伤采用 1-on-1 方式, 即在样品的某一位置上只照射一次, 不论是否损伤都换一位置再继续实验, 多脉冲损伤采用 N-on-1 方式, 即同一点连续辐照 N 次, 然后不论破坏与否都换一位置重新继续实验。 $\text{SiO}_2\text{-Ormosil}$ 及 $\text{TiO}_2\text{-Ormosil}$ 基质表面单脉冲激光损伤阈值分别为 30 J/cm^2 和 18 J/cm^2 , 而染料掺杂 Ormosil 表面激光损伤阈值分别为 18 J/cm^2 和 9 J/cm^2 。 $\text{SiO}_2\text{-Ormosil}$ 基质表面多脉冲激光损伤阈值 20-on-1 及 40-on-1 分别为 16 J/cm^2 和 9 J/cm^2 (图 7)。实验发现, 多脉冲损伤较单脉冲损伤阈值低, 一定激光能量造成的损伤几率比单脉冲高许多, 说明 Ormosil 材料表面的累积效应很明显。染料掺杂样品在小焦斑($\phi = 0.2 \text{ mm}$)、高激光脉

冲能量的单脉冲破坏情况下,直接造成样品表面炸裂(沿激光光束方向成丝状),而若改用大焦斑($\phi=0.5\text{ mm}$)、多脉冲破坏时,则先产生黑斑,可能是由于染料碳化所致。

参 考 文 献

- 1 F. P. Schafer. Dye Lasers. New Yorks : Springer-Verlag, 1978. 1~ 5
- 2 D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(24) : 5956~ 5959
- 3 D. W. Hughes, J. R. M. Barr. Laser diode pumped solid state lasers: review article. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1992, **25**(4) : 563~ 586
- 4 M. Canva, P. Georges, J.-F. Perelgritz *et al.*. Perylene- and pyrromethene-doped xerogel for a pulsed laser. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(3) : 428~ 431
- 5 A. Dubois, M. Canva, A. Brun *et al.*. Photostability of dye molecules trapped in solid materials. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(17) : 3193~ 3199

Optical Properties of Pyrromethene 567 Doped Xerogels

Zhang Qinyuan Jiang Zhonghong Hu Lili Gong Hui Li Chengfu

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Laser dye pyrromethene 567 molecules were successfully incorporated into organically modified silicate (Ormosil) matrices by the sol-gel technique. The fluorescence properties of dye-doped Ormosil were studied in the present paper. Using these new materials in solid-state dye lasers, laser oscillation has been achieved near 563nm with the slope efficiency of 52% from pyrromethene 567 doped SiO₂-Ormosil pumped by a frequency-doubled radiation from a Q-switched Nd:YAG laser. The laser wavelength is tunable over 30 nm (545.6~ 578.8 nm). The laser output energy has only a 10% reduction after 2.7×10^4 pulses at a pump repetition rate of 1Hz and a pump intensity of 1 J/cm².

Key words sol-gel, dye laser, solid-state laser