

染料掺杂的 SiO₂ 基蓝光波段固体 激光材料的研究

武四新 朱从善 向世清 徐建秋 楼祺洪

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 采用溶胶-凝胶技术合成了掺杂蓝光波段激光染料的 SiO₂ 基固体材料。用波长为 308 nm 的 XeCl 激光器作泵浦源, 横向泵浦, 获得了峰值波长为 440 nm 的蓝光波段激光输出。在泵浦光强度为 7 mJ 时激光输出达到 0.38 mJ。

关键词 溶胶-凝胶, 染料, 蓝激光, 准分子泵浦

短波长激光一直是人们研究和追求的目标, 特别是在光通讯、光存储等应用领域, 短波长激光的发展潜力更大。目前世界范围都在积极研究开发蓝绿光甚至更短波长的激光器。除采用倍频技术外, 短波长固体激光器多用以 III-V 族半导体 ZnSe 和 III-V 族半导体 GaN 基材料制成。目前半导体材料制成的商用激光器的基频光波长最短为 480 nm。但半导体晶体的生长条件极为苛刻, 在实际应用上还有不少困难。

通过溶胶-凝胶法制备染料掺杂的无机材料是一种简易的途径, 而且发光波段在蓝绿光甚至更短的波段的高纯激光染料已有商品, 若能找到合适的基质将其掺进去, 就可以制备成多种短波长激光工作物质, 且成本较半导体晶体生长要低得多。然而, 溶胶-凝胶法所用的大部分前驱体原料在短波范围(蓝光和紫光)内本身均有较强的吸收, 使其光透过性较差, 不适合作为短波长激光染料的基质。用纯的硅醇盐(如正硅酸乙酯)为原料得到的基质材料在 260 nm 以上都有较好的光透过性, 但该材料在可加工性方面有一定的困难。研究工作者在改善该基质材料的机械性能方面做了有效的工作, Denis Larrue 等采用浸渍技术(impregnation technique)^[1,2], King Shun Lam 等采用浓 HCl 做催化剂^[3]使基质在短波范围的光透过性能和机械强度都有所提高, 为作为短波长激光染料的基质提供了可能性。本工作用正硅酸乙酯为前驱体, 通过溶胶-凝胶工艺制备出了蓝光波段激光染料掺杂的 SiO₂ 固体激光材料, 用 308 nm 波长的 XeCl 准分子激光器做泵浦源, 用横向泵浦的方式, 研究了该类材料的激光性质。

1 实 验

1.1 样品制备

所研究的固体激光材料采用溶胶-凝胶(sol-gel)方法制备, 其制备过程如图 1 所示。

实验中,所有的化学试剂都是分析纯。激光染料 Coumarin 440(简称 C440)购自美国 Exciton of Dayton Company。染料在原始溶液中的掺杂浓度分别为 5.0×10^{-4} mol/L, 2.0×10^{-3} mol/L, 5.0×10^{-3} mol/L 和 7.5×10^{-3} mol/L。最终形成的固体凝胶的尺寸为 $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。由于成型是在一两端面抛光平行的石英槽中,样品本身有较好的平行端面,因而在进行激光实验时未对样品进行进一步的抛光处理。测得样品的体密度为 1.42 g/cm^3 。

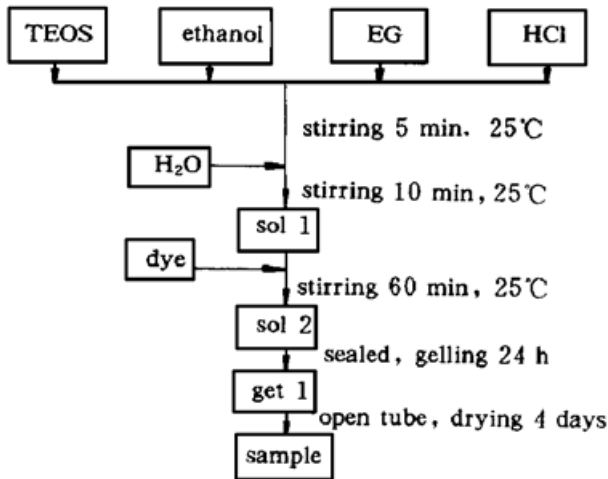


图1 溶胶-凝胶法制备染料掺杂 SiO₂ 基凝胶的流程图

Fig. 1 Preparation process of dye-doped silica gel using sol-gel method

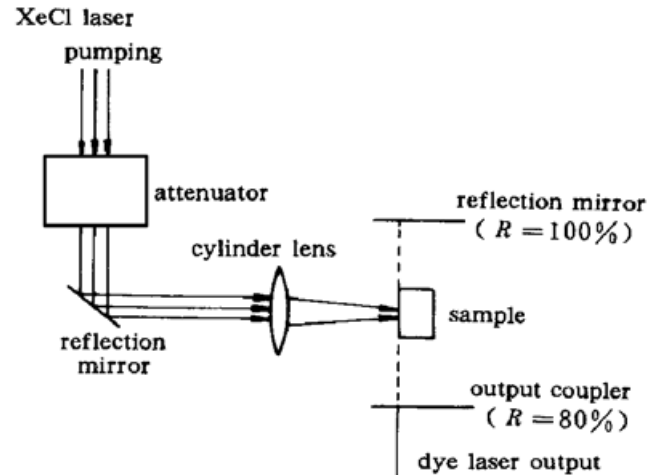


图2 染料掺杂的凝胶材料的激光振荡实验装置图

Fig. 2 Laser oscillation of the dye-doped silica gel

1.2 光谱性质的测量

材料的吸收光谱用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/Vis/Nir 型光谱仪在室温下测得。SiO₂ 基材料的厚度为 5 mm, 染料掺杂浓度为 1.0×10^{-4} mol/L(浓度再高则超出仪器本身的测定范围); 荧光光谱图由 HITACHI 650-60 型光谱仪在室温下用 308 nm 激发波长测得, 染料浓度为 5×10^{-3} mol/L, 样品厚度为 5 mm。

1.3 激光性能测试

样品的激发和激光输出实验装置如图 2 所示。作为泵浦源的 XeCl 准分子激光器重复频率为 1 Hz。在谐振腔的两个腔镜中, 输出腔镜的反射率为 80%。XeCl 激光器光束通过柱面聚焦镜后直接横向照射在样品上, 焦距为 16 cm。凝胶样品片的光学增益长度为 20 mm。集成电路能量检测计(Model J3-09 型)用来探测激发能量和激光能量, 检测计的灵敏度为 0.01 mJ。

2 结果与讨论

2.1 材料制备的溶胶-凝胶过程

前驱体正硅酸乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)经水解和聚合形成 SiO₂:



为了使材料有较好的机械性能和更大范围的透光性质,在 sol-gel 工艺中采取了两项措施:(1) 在原始溶液中,加入了一定量的乙二醇(Ethylene glycol, 简称 EG),其作用是作为干燥控制化学添加剂(Dry control chemical agent, 简称 DCCA),可以控制水解和聚合速度,从而也影响孔径的分布和干胶的应力,并且乙二醇代替文献中所用的甲酰胺作为干燥控制化学添加剂,对防

止材料的潮解也有一定的好处; (2) 用盐酸作催化剂, HCl 的引入使 sol-gel 反应过程中的 pH 值控制在 2 左右。由于强酸的催化, 使材料结构很致密, 微孔孔径小, 光散射损失小, 良好的光透过性能可以延伸到 260 nm 左右。

2.2 光谱性质

图 3 是未掺杂有机染料的 SiO₂ 凝胶材料的透过率曲线。由该图可见在准分子激光器的输出波长 308 nm 处, 基质材料有很好的光透过性(达到 80%)。图 4 是染料在溶液以及在凝胶中的吸收光谱, 从 (a), (b) 两图的比较可以发现, 在两种介质中, C440 染料的吸收峰形状和位置基本上没有变化: 在乙醇溶液中和在 SiO₂ 凝胶材料中的吸收峰最大位置分别位于 354 nm 和 356 nm。图 4 (b) 中 300 nm 以下紫外区的吸收主要来自凝胶基质的吸收。

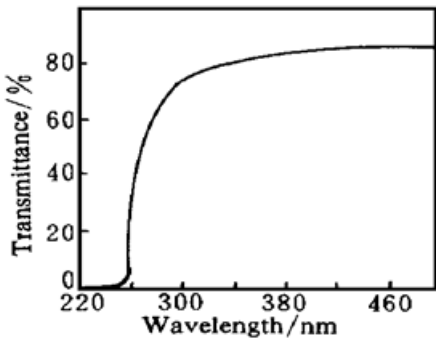


图 3 SiO₂ 基质材料的透过光谱

Fig. 3 Transmission spectrum of silica matrix

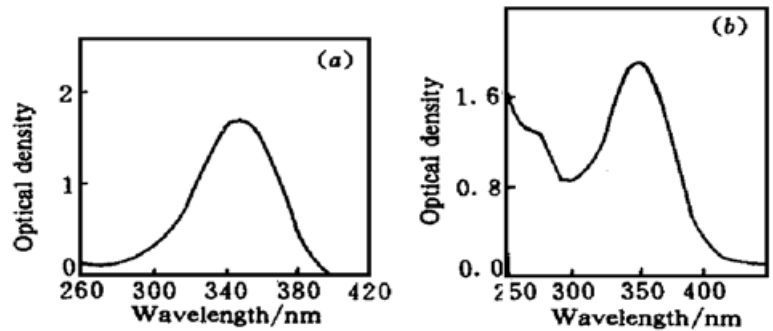


图 4 C440 在乙醇溶液 (a) 和 SiO₂ 凝胶材料 (b) 中的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of C440 in (a) ethanol solution and (b) silica gel

图 5 是 C440 染料的荧光光谱。溶液中与凝胶中的曲线相比较, 除了峰值的最大位置有稍微的红移(由 431 nm 移至 435 nm) 之外, 波型和宽度没有明显差别。由此可以认为 C440 染料在掺入二氧化硅凝胶中之后, 仍保持了其自身固有的能级结构, SiO₂ 凝胶基质基本上起着支撑载体的作用。

2.3 激光性质

由于染料激光器一般都采用脉冲泵浦, 本工作采用波长为 308 nm 的 XeCl 准分子激光器作为泵浦源, 这是上述染料的激发光谱范围内可寻得的功率较强的脉冲泵浦源, 尽管并未位于最佳的激发中心波长, 但比采用热效应很大的氙灯泵浦还是优越得多。

采用图 2 所示的实验装置, 当使用未聚焦的 XeCl 激光光束泵浦掺杂 C440 的凝胶时, 很容易产生荧光; 当 XeCl 激光光束通过柱面聚焦透镜线性聚焦以后横向照射在样品上, 入射光的强度达到

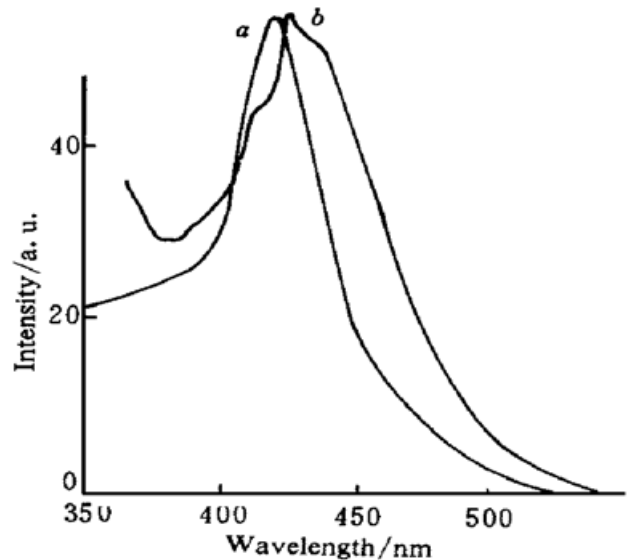


图 5 用 308 nm 波长激发的 C440 染料在溶液 (曲线 a) 和 SiO₂ 基凝胶 (曲线 b) 中的荧光光谱

Fig. 5 Emission spectra of C440 dissolved in ethanol (curve a) and doped in silica gel (curve b) excited with wavelength 308nm

2.5 mJ 时便有清晰的蓝色光点从样品沿着光轴的方向发射出来。而在乙醇溶液时, 产生可观察蓝色激光的泵浦强度为 0.15 mJ, 图 6 为 C440 在乙醇溶液中和在凝胶中的脉冲波形。由图

中可知,在这两种介质中,脉宽都仅为 5~ 6 ns,较 XeCl 准分子激光器的脉宽大大压缩了。

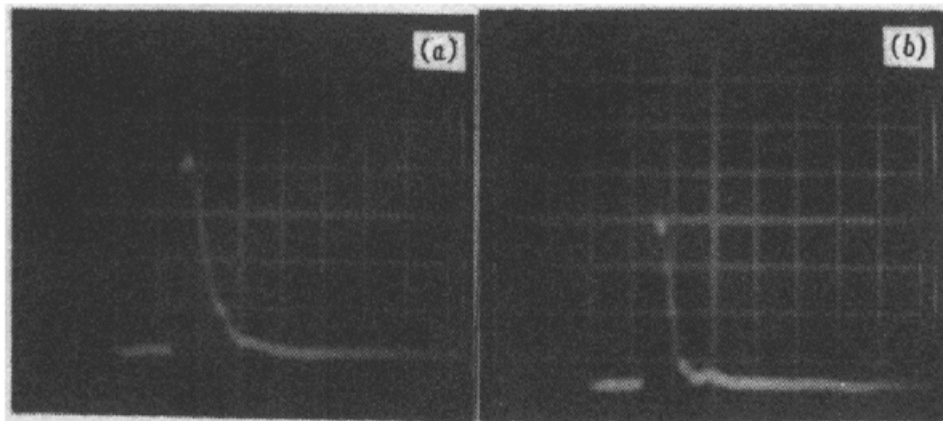


图 6 C440 染料在不同介质中的激光脉冲波形

(a) 在乙醇溶液中; (b) 在凝胶中

Fig. 6 Laser pulse of C440 in different media

(a) in ethanol (10 ns/div on 300 MHz oscilloscope); (b) in silica (10 ns/div on 300 MHz oscilloscope)

凝胶样品中染料的掺杂浓度对激光效率有直接的影响,如表 1 所示。当染料在原始溶液中的掺杂浓度达到 7.5×10^{-3} mol/L 时,所得的凝胶材料中已明显有染料微粒析出,其激光性能很难测定。故在我们所测定的浓度范围内,当染料在原始溶液中的浓度为 5.0×10^{-3} mol/L 时为较佳染料掺杂浓度。

表 1 材料中染料的掺杂浓度与激光转换效率的关系

Table 1 Relationship of dye doped concentration and laser conversion efficiency

Dye doped concentration/mol/L	Laser conversion efficiency/%
5.0×10^{-4}	Weak laser output
2.0×10^{-3}	1.7
5.0×10^{-3}	5.4
7.5×10^{-3}	-

在染料掺杂浓度较佳时,凝胶材料中掺杂的染料的激光输出转换效率为 5.4%,与溶液中的转换效率相比较,还有较大的差距。造成 C440 在溶液和凝胶固体材料中的激光阈值和激光转换效率较大差别的原因主要有两个:一是由于凝胶材料中微孔的存在,对激发光和输出激光均有散射作用;二是虽然凝胶材料的两端表面很平整,但仍未达到高精度光学面平度和平行度,从而使激光的损失增大。如果能将样品加工成布鲁斯特角,将会提高输出激光的转换效率。凝胶固体的可加工性,正在通过优化溶胶-凝胶过程加以改进。

在激光实验过程中,当入射光的强度在 5~ 7.5 mJ 之间,重复频率为 1 Hz 时,经过几千次的 XeCl 激光脉冲光泵浦,凝胶固体样品表面仍没有明显的损伤,440 nm 波长激光的输出强度也没有明显的下降,如表 2 所示。表中的激光脉冲是这样测得的:在调好光路之后,先测定第一个泵浦脉冲后的激光输出,然后分别测定经过 10, 100, 500, 1000, 2000 个泵浦脉冲之后相应的激光输出能量。当将泵浦光强度增至 20 mJ 时,起始激光转换效率仍达 5%,但激光的衰减较为明显,测定经过 50 次以上重复泵浦后的激光输出,呈现一倍以上的衰减。再将激光强度增至 50 mJ 时,经两三个脉冲之后即出现激光猝灭。对于同部位的较长时间的激发选择适当的泵浦能量,有利于维持稳定的激光输出性能。但是,如果将工作物质成型为筒柱状并置于旋转装置中,从而实现不同部位的轮流激发,则有可能在较高的激发功率下维持稳定的较高输出。这方面的工作正在实验中。

表 2 激光输出的衰减

Table 2 Attenuation of the laser output

Excitation energy: 7 mJ		Excitation energy: 20 mJ		Excitation energy: 50 mJ	
Number of excitation pulse	Laser output energy/ mJ	Number of excitation pulse	Laser output energy/ mJ	Number of excitation pulse	Laser output energy/ mJ
1	0.38	1	1.02	1	2.04
10	0.38	10	0.90	2	0.85
100	0.38	15	0.82	3	0.14
500	0.37	20	0.71		
1000	0.35	50	0.48		
2000	0.34	100	0.27		

3 结 论

1. 用 sol-gel 方法合成了 Coumarin 440 掺杂的 SiO₂ 固体凝胶激光材料。用 308 nm 波长的 XeCl 激光为泵浦源, 获得总效率为 5.4% 的 440 nm 激光输出。用此作为 XeCl 准分子激光器的一种附属的蓝光波段激光器, 是有实际意义的。

2. 在适当的泵浦功率和固定的泵浦部位条件下, 上述凝胶固体材料可保持长时间的稳定激光输出。

3. 对上述材料的机械性能和光学均匀性加以改进, 并变固定部位激发为轮流激发, 激光效率有望进一步提高。

致谢 本工作在激光实验中, 得到了本所一室科技人员的支持和指导, 在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 D. Larrue, J. Zarzycki, M. Canva *et al.*. Semi-humid gels as matrices for laser media. *SPIE*, 1992, **1758**: 420~ 423
- 2 M. Canva, P. Georges, A. Brun *et al.*. Impregnated SiO₂ gels used as dye laser matrix hosts. *J. Non-Cryst. Solid*, 1992, **147/148**: 636~ 640
- 3 K.-S. Lam, D. Lo, K.-H. Wong. Sol-gel silica laser tunable in the blue. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(18): 3380~ 3383

Study of the Dye-doped and SiO₂-based Blue Band Solid Laser Materials

Wu Sixin Zhu Congshan Xiang Shiqing Xu Jianqiu Lou Qihong

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

Abstract Dye-doped and SiO₂-based blue band solid laser materials were synthesized by the sol-gel technique. With a 308 nm XeCl laser as the pump source, the laser output at 440 nm wavelength was obtained from the materials under transverse pumping. In the case of 7 mJ pump energy, the derived blue laser energy can be up to 0.38 mJ.

Key words sol-gel, dye, blue-laser, excimer pump