

高分子基体的固体染料激光器的 制备和研究

谢旭东 胡丽丽 黄国松 姜中宏

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 制备了用于固体染料激光器的高分子共聚物基体,研究了两种激光染料 Rhodamine-B(Rh-B)和 Pyrromethene 597(PM-597)在 高分子基质中的光谱性质。以调 Q 的 Nd:YAG 激光器的倍频光为抽运光源,在无外加谐振腔的条件下 Rh-B 和 PM-597 掺杂的高分子基体中获得了高转换效率和大能量激光输出,可为固体染料激光器的实用化提供关键工作物质。

关键词 高分子基体, Rhodamine-B, Pyrromethene-597, 固体染料激光器

1 引言

近几十年来,固体染料激光器研究发展迅速。这主要是因为相对于液体染料激光器而言,固体染料激光器具有体积小、无毒无污染,且易实现激光器小型化、使用方便等优点。目前,可作为固体染料激光器的基质有由溶胶凝胶制备的干凝胶^[1~7]和高分子聚合物^[8~11]。干凝胶基体的固体染料激光材料转换效率高、激光损伤阈值大、寿命长,但是无法制成大尺寸器件,实现不了大能量输出,且加工存在一定难度,因而很难达到实用的目的;相比之下,高分子基体的固体染料激光材料可制成大尺寸、任意形状的激光器件,并能实现高转换效率、长寿命、可调谐、大能量输出,因此可以实现器件化、实用化,广泛用于科研、医疗卫生等领域。高分子聚合物基体中以甲基丙烯酸系共聚物研究得最多^[9~11],因其具有光学性能好、机械强度高、合成技术成熟等优点。据作者所知,国内还没有在高聚物中掺激光染料的研究报道。作者选择极性大、转换效率高的激光染料 Rhodamine-B(Rh-B)和 Pyrromethene-597(PM-597),研制成功以甲基丙烯酸甲酯为主体,利用甲基丙烯酸- β -羟丙酯的极性增大极性激光染料溶解度,作为共聚单体,聚合得共聚物高分子基体;研究了以该高分子共聚物为基体的激光染料 Rh-B 和 PM-597 的光谱性质、荧光寿命、激光性能。本工作的意义在于,通过改变不同染料掺杂,提供能产生 560~650 nm 之间的高能激光输出,为应用于激光治疗的固体染料激光器提供激光材料。

2 实验

2.1 样品制备

甲基丙烯酸甲酯:甲基丙烯酸- β -羟丙酯=9:1,自由基引发聚合,制备需时一周。所得固体经切割、滚圆、抛光制得样品 A 和 B。

样品 A ($\phi 25 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$): 掺杂染料为 Rh-B, 浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;

样品 B ($\phi 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$): 掺杂染料为 PM-597, 浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

2.2 激光装置和实验方法

用 PERKIN-ELMER Lambda 9 型分光光度计测试样品吸收光谱, 用 PERKIN-ELMER LS-5 型荧光光谱仪测试样品的荧光光谱。荧光寿命测定及激光实验装置见图 1, 其中 Nd:YAG 调 Q 振荡器输出 TEM₀₀ 模, 经两级放大后用 KTP 倍频, 经 $1.06 \mu\text{m}$ 高反膜片 M 后, 得到 532 nm 绿光作为抽运源, 工作频率为 1 Hz, 脉宽为 10 ns, 最大单脉冲输出能量为 0.5 mJ。

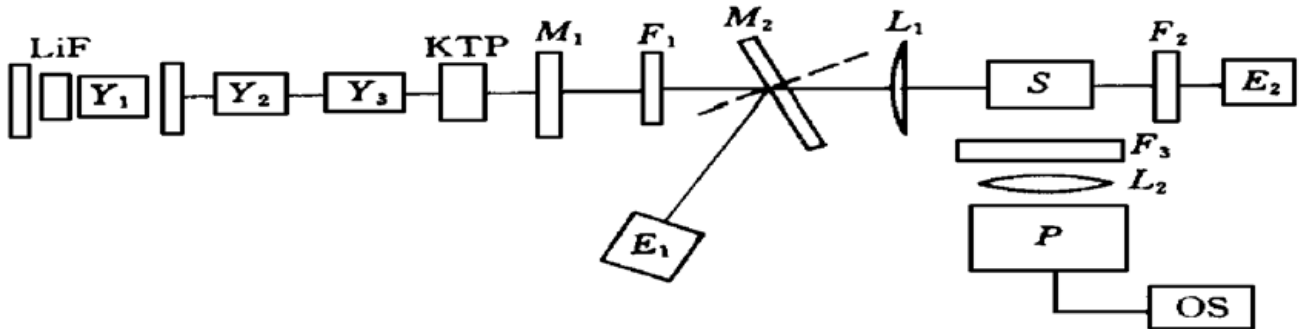


图 1 高分子固体染料激光器的激光光路图

Y₁: Nd:YAG 调 Q 振荡器; LiF: 调 Q 晶体; Y₂, Y₃: Nd:YAG 放大器; KTP: 倍频晶体; M₁: $1.06 \mu\text{m}$ 高反膜片; M₂: 分光薄片; F₁: 532 nm 窄带滤光片; F₂, F₃: 585 nm 窄带滤光片; L₁, L₂: 聚光透镜; S: 待测样品; OS: Hitachi oscilloscope V-1050F 示波器; P: 光电倍增管; E₁, E₂: 能量计; MO: 单色仪

Fig. 1 Optical configuration of solid state copolymer dye lasers

Y₁: Nd:YAG Q-switch oscillator; LiF: Q-switch crystal; Y₂, Y₃: Nd:YAG amplifier; KTP: double frequency crystal; M₁: $1.06 \mu\text{m}$ HR; M₂: beam splitter; F₁: 532 nm filter; F₂, F₃: 585 nm filter; L₁, L₂: focus lens; S: sample; OS: Hitachi oscilloscope V-1050F oscilloscope; P: photomultiplier; E₁, E₂: energy meter; MO: monochromator

为防止 $1.06 \mu\text{m}$ 激光对样品造成损坏, 在实验装置中引入 $1.06 \mu\text{m}$ 高反膜片 M₁, 反射率为 99.6% (532 nm 透过率为 84.9%), 再用 532 nm 窄带滤光片 F₁, 将透过 M₁ 的残余 $1.06 \mu\text{m}$ 激光全部去除。在测量荧光寿命和激光输出时, 为防止 532 nm 抽运光影响测量结果, 分别加入 585 nm 窄带滤光片 F₃, F₂。聚光透镜 L₁ 焦距 $f_1 = 200 \text{ mm}$, L₂ 焦距 $f_2 = 30 \text{ mm}$, 能量计 E₁ 为 RJJ-7610 Energy Radiometer, E₂ 为 Laser Power/Energy Meter Model LPE-1A 型。在激光实验中, 未采用外加谐振腔能获得转换效率相当高的激光输出(即利用基体的两个通光表面作为谐振腔)。

在测量激光输出-输入关系时, 根据菲涅耳反射定律, 考虑到 M₁, L₁ 均有二个反射面, 得到进入样品 S 中的抽运能量

$$E_{\text{in}} = E(1 - 2R_1)(1 - 2R_2)(1 - R_3) \quad (1)$$

R₁, R₂, R₃ 分别为 M₂, L₁, S 表面的发射率。

$$\text{而} \quad E_1 = 2ER_1 \quad (2)$$

E 为透过滤光片 F₁ 的激光能量。

进入样品前抽运能量 E₂ 与检测能量 E₁ 之间关系为

$$E_2 = \frac{(1 - 2R_1)(1 - 2R_2)}{2R_1} E_1 = 8.3E_1 \quad (3)$$

实验上测量得到进入样品前激光能量为检测能量的 8 倍。显然计算结果较测量结果高约 4%，这是因为计算中未考虑 M_1 和 L_1 材料的吸收损耗。实验中抽运能量计算 $8E_1$ 。

3 结果和讨论

3.1 光谱性质

图 2 为样品 A 和 B 在室温下的吸收光谱。两个样品的吸收谱线顶部平坦且宽, 样品 A (Rh-B 掺杂) 峰值宽 30 nm, 样品 B (PM-597 掺杂) 峰值宽达 60 nm, 表明样品均已达到饱和吸收, 对抽运光可以充分吸收; 利用峰值宽度还可以选用不同波长的抽运光抽运样品。样品 A 的吸收谱在 585 nm 处有吸收, 吸收值约为 0.45; 样品 B 的吸收谱在 585 nm 处基本无吸收。因此, 从吸收谱可以推断, 在激光波长样品 A 的损耗较大, Rh-B 的激光阈值大于 PM-597 的激光阈值, 且 Rh-B 的激光波长较 PM-597 的激光波长应略向红移。

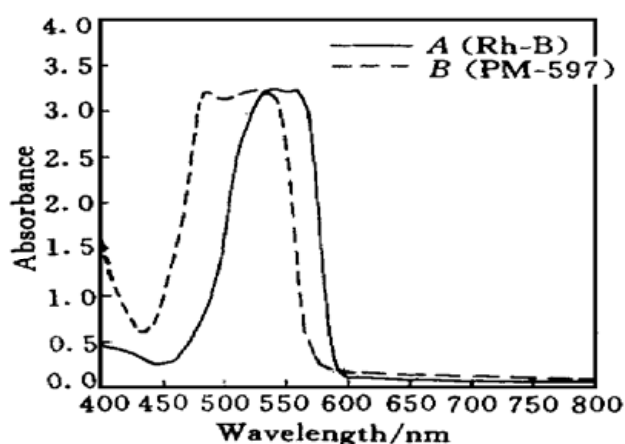


图 2 样品 A 和 B 的吸收光谱图

Fig. 2 Absorption spectra of laser dye doped copolymer samples

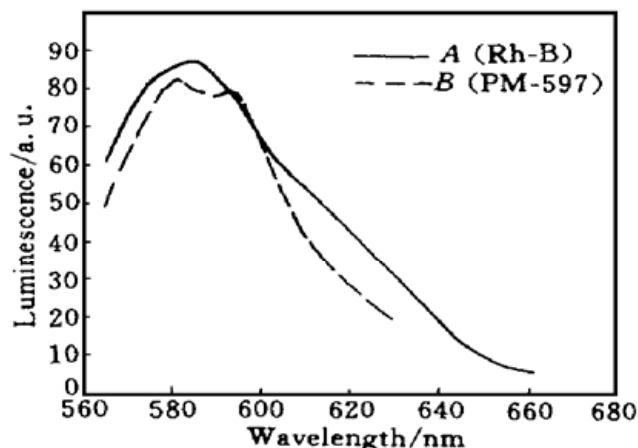


图 3 样品 A 和 B 的荧光光谱图

Fig. 3 Fluorescence spectra of laser dye doped copolymer samples

样品 A 和 B 的荧光光谱如图 3, 激发波长均为 532 nm。Rh-B 的荧光谱线, 峰值波长为 585 nm, 半高宽大于 60 nm, 大于其在 Ormosil 凝胶基质^[4]中的半高宽, 显示出更宽的激光可调谐范围; PM-597 的荧光谱线, 半高宽大于 50 nm, 峰值波长为 582 nm, 比其在 Ormosil 凝胶基质^[3,5]的峰值波长 562 nm 红移 20 nm 左右, 更接近激光波长, 可以推断在聚合物基体中 PM-597 比在 Ormosil 基体中将有更高的转换效率。

3.2 荧光寿命与激光阈值

实验测得高分子基体中染料 Rh-B 的荧光寿命为 25 μ s; 染料 PM-597 的荧光寿命为 27 μ s, 略长于 Rh-B 的荧光寿命, 表明 PM-597 的激光转换效率要高于 Rh-B 的激光转换效率 (见 3.3)。

为测定样品 A 和 B 的激光阈值, 采用了小能量抽运的实验条件。抽运光(532 nm)光束为 $\phi 0.25$ mm, 能量为几十微焦耳, 测得样品 A 和 B 的输入-输出曲线如图 4。经外推法得出, 样品 A 的激光阈值为 8 μ J, 光能量密度为 0.16 mJ/mm²; 样品 B 的激光阈值为 5 μ J, 光能量密度为 0.10 mJ/mm²。因此, 染料 PM-597 的激光阈值低于 Rh-B 的激光阈值, 这主要是因为 PM-597 的荧光寿命略高于 Rh-B 的荧光寿命的性质以及样品 B 吸收损耗比样品 A 小。这一激光阈值

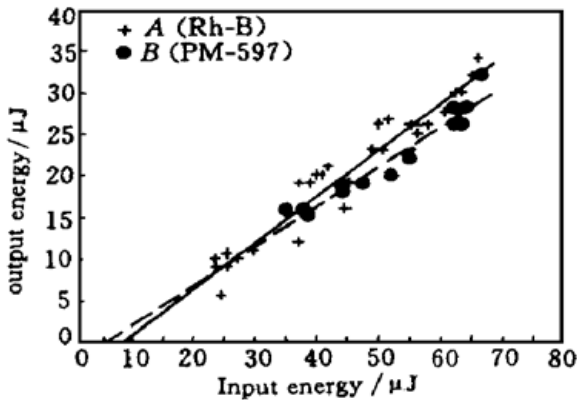


图4 高分子染料激光器的能量输入-输出曲线

Fig. 4 Output versus input plots at small pumping energy in copolymer dye lasers

也表明 Rh-B 和 PM-597 在高聚物基体中极易形成激光输出。

3.3 激光转换效率与损伤阈值

为测定样品 A 和 B 激光转换效率及确定激光输出波长,采用能量较高的 532 nm 绿光抽运,经透镜聚焦后抽运光在样品上入射光斑大小为 $\phi 0.13$ mm。

图 5 是用单色仪标定的样品 A 和 B 的激光光谱图,表明在高聚物基质中 Rh-B 的激光波长中心在 590 nm 附近,半高宽大约只有 10 nm 左右,这是由于 Rh-B 的荧光峰值是 585 nm,但在 585 nm 处吸收较大,在此波长上激光振荡效率低,因此在 590 nm 处激光最强,可调谐范围是 580~605 nm; PM-597 的荧光峰值是 582 nm,在 585 nm 处基本无吸收,故激光中心波长在 585 nm 附近,可调谐范围是 570~595 nm。

图 6 为 Rh-B 和 PM-597 掺杂样品的激光转换效率图。Rh-B 激光转换效率为 35.3%, PM-597 的激光转换效率为 62.2%,稍高于 PM-597 在 Ormosil 基质中 57% 的激光转换效率^[5]。

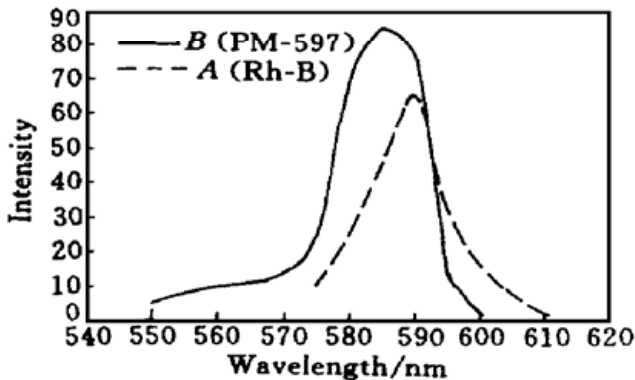


图5 高分子染料激光器的激光可调谐范围
Fig. 5 Tunable ranges of laser dyes doped copolymer samples

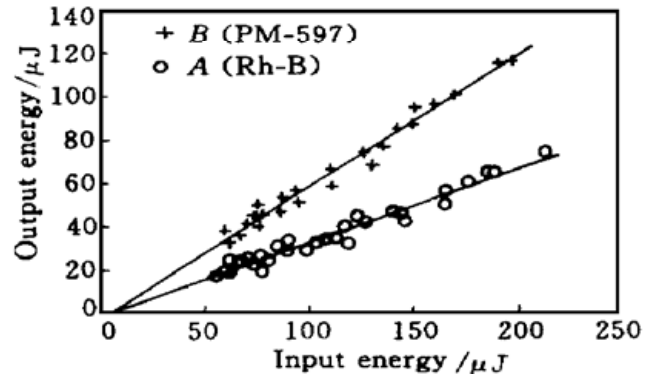


图6 高分子染料激光样品的能量输入-输出曲线
Fig. 6 Output versus input plots of two copolymer dye lasers

采用 532 nm 绿光, $\phi 0.18$ mm 的光斑做激光损伤阈值实验,以 1 Hz 频率连续抽运样品 40~50 s 后,出射激光光斑变形为激光损伤判据。实验测得样品 A 的激光损伤阈值为 0.625 J/cm²,相当于 62.5 MW/cm²; 样品 B 的激光损伤阈值为 2.0 J/cm²,相当于 200 MW/cm²。这表明样品 B 具有比样品 A 高得多的损伤阈值,这主要是因为样品 B 的激光转换效率高,所吸收的抽运能量大部分转变成激光输出,热效应较少,基体不易遭破坏。两种激光染料在 Ormosil 基体中的表面激光损伤阈值为 9 J/cm²^[3],相当于 900 MW/cm²。这说明在导热性、抗热破坏性方面高分子基体不如 Ormosil 基体,这是高分子材料本身性质的局限。

4 结 论

以有机高分子共聚物为基体,可以制成具有高转换效率的固体染料激光器。以 PM-597 为

激活物质的高分子固体染料激光器,在调 Q 的 Nd·YAG 倍频光(532 nm)的抽运下,可获得中心波长在 585 nm 附近,转换效率为 62.2% 的激光输出,该材料的激光损伤阈值为 200 MW/cm²;在同样抽运条件下,Rh-B 掺杂的高分子固体染料激光材料的激光中心波长在 590 nm 附近;激光转换效率为 35.3%,激光损伤阈值 62.5 MW/cm²。高分子基体的固体染料的研制成功,使染料激光器的全固化成为可能。

参 考 文 献

- 1 D. Lo, J. E. Parris, J. L. Lawless. Laser and fluorescence properties of dye-doped Sol-gel silica from 400 nm to 800 nm. *Appl. Phys. B*, 1993, **56**(5, 6): 385~ 390
- 2 K. S. Lam, D. Lo, K. H. Wong. Sol-gel silica laser tunable in the blue. *Appl. Opt.*, 1995, **34**: 3380 ~ 3383
- 3 Zhang Qinyuan, Jiang Zhonghong, Hu Lili *et al.*. Optical properties of pyrromethene 567 doped xerogels. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1998, **A25**(8): 748~ 752 (in Chinese)
- 4 Zhang Qinyuan, Jiang Zhonghong. Preparation and characteristics of organical modified silicates xerogel for optical applications. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 1998, **13**(2): 145~ 151 (in Chinese)
- 5 Zhang Qinyuan, Wang Jue, Hu Lili *et al.*. Efficient tunable all-solid-state PM dye laser pumped by a laser-diode pumped Nd·YAG laser. *Chin. Phys. Lett.*, 1999, **16**(5): 384~ 386
- 6 Lili Hu, Zhonghong Jiang. Laser action in Rh 6G doped titania-containing ormosils. *Opt. Comm.*, 1998, **148**(4/6): 275~ 280
- 7 M. Faloss, M. Canva, P. Georges *et al.*. Toward millions of laser pulses with pyrromethene- and perylene-doped xerogels. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(27): 6760~ 6763
- 8 R. E. Hermes, T. H. Allik, S. Chandra *et al.*. High-efficiency pyrromethene doped solid-state dye lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(7): 877~ 879
- 9 A. Maslyukov, S. Sokolov, M. Kaivola *et al.*. Solid-state dye laser with modified poly (methyl methacrylate)-doped active elements. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(9): 1516~ 1518
- 10 A. Tagaya, S. Teramoto, E. Nihei *et al.*. High-power and high-gain organic dye-doped polymer optical fiber amplifiers: novel techniques for preparation and spectral investigation. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(3): 572~ 578
- 11 A. Costela, F. Florido, I. Garcia-Moreno *et al.*. Solid-state dye lasers based on copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate doped with rhodamine 6G. *Appl. Phys. B*, 1995, **60**(4): 383~ 389

Preparation and Study of Copolymer Solid-state Dye Lasers

Xie Xudong Hu Lili Huang Guosong Jiang Zhonghong

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

Abstract Rh-B and Pyrromethene-597 laser dyes were successfully introduced into copolymer matrices of 2-hydroxypropyl methacrylate and methyl methacrylate. The spectral properties of two copolymer dye lasers were studied in the present paper. Pumped by a second harmonic Q-switched Nd·YAG laser (532 nm), laser oscillation was achieved in the well-polished $\phi 25$ mm \times 25 mm cylindrical Rh-B and PM-597 copolymers without resonance mirrors. It is found that in Rh-B doped copolymer, slope efficiency and center lasing wavelength was 35.3% and 590 nm, respectively. While in PM-597 doped copolymer, 62.2% slope efficiency and 585 nm center lasing wavelength were detected. The laser damage threshold was 62.5 MW/cm² for Rhodamine-B doped laser and 200 MW/cm² for Pyrromethene-597 doped laser.

Key words copolymer, Rhodamine-B, Pyrrothene-597, solid state dye laser