

文章编号: 0258-7025(2001)10-0901-04

一种新型有机染料 HEASPS 的激光上转换 和光限幅性能*

周广勇 任 燕 王 春 王 东 邵宗书 蒋民华

(山东大学晶体材料国家重点实验室 济南 250100)

提要 报道了一种新型上转换染料——反式-4-[4'-(N-羟乙基-N-乙基氨基)苯乙烯基]-N-甲基吡啶-对甲苯磺酸盐 (trans-4-[4'-(N-hydroxyethyl-N-ethylamino)styryl]-N-methylpyridinium p-toluene sulfonate, 简称 HEASPS) DMF 溶液的激光上转换性质和光限幅性质。用 Z-扫描技术测得其双光子吸收截面为 $\sigma_2 = 4.7 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon}$, 研究了它在 DMF 溶剂中的线性吸收、单光子荧光、双光子荧光和双光子激射特性, 用再吸收效应解释了双光子荧光峰相对单光子荧光峰的红移现象, 该染料的激射和再吸收现象相互竞争导致了双光子激射峰相对于双光子荧光峰的蓝移现象。在 1064 nm 皮秒脉冲激光的激发下, 可得强烈的 626 nm 上转换激射光, 上转换效率最高为 15.5%, 从抽运光到激射光的净转换效率为 26%。该染料的 DMF 溶液表现出明显的光限幅特性。

关键词 有机染料, HEASPS, 双光子吸收, 频率上转换, 光限幅

中图分类号 TN 244 文献标识码 A

Upconversion Lasing and Optical Power Limiting Properties of a New Organic Dye HEASPS

ZHOU Guang-yong REN Yan WANG Chun

WANG Dong SHAO Zong-shu JIANG Min-hua

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials,
Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The upconversion and optical power limiting properties of a new organic dye trans-4-[4'-(N-hydroxyethyl-N-ethylamino)styryl]-N-methylpyridinium p-toluene sulfonate (abbreviated as HEASPS thereafter) in DMF are reported in this paper. The two-photon absorption cross section of HEASPS at 1064 nm is measured to be $\sigma_2 = 4.7 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon}$ by using a Z-scan system. The linear absorption, single-photon induced fluorescence, two-photon induced fluorescence and two-photon pumped upconversion lasing properties are studied. There is a red shift for the central wavelength of the two-photon induced fluorescence compared with that of the single-photon induced fluorescence and a blue shift for two-photon induced lasing compared with two-photon induced fluorescence. These phenomena can be explained by using the re-absorption effect. Intense upconversion lasing at 626 nm is obtained pumped by a mode-locked Nd:YAG ps pulse laser operating at 1064 nm. The upconversion efficiency from the pump energy to the upconversion energy is 15.5%. The net conversion efficiency from the absorbed energy to the upconversion energy is 26%.

Key words organic dye, HEASPS, two-photon absorption, lasing upconversion, optical power limiting

1 引 言

双光子吸收材料及其应用是目前光电子材料研究

领域的热点之一。双光子吸收材料可望用于上转换激光输出^[1]、光限幅^[2~4]、光稳幅、三维光存储^[5]、三维微加工^[6]以及光动力疗法^[7]等领域。早在 1931 年 Göppert-Mayer 首次提出双光子吸收的概念, 但由于双光子效应与抽运光能量的平方成正比, 在大功率脉冲

* 国家重点基础研究发展规划资助项目。

收稿日期 2000-08-23; 收到修改稿日期 2000-10-11

激光器出现之前,人们对双光子效应的应用研究并不深入。大功率脉冲激光器的出现解决了双光子研究中光强不够的问题,但是双光子效应未能得到广泛应用的另一个原因是缺乏具有大的双光子吸收截面的材料。研究中发现某些有机染料具有很大的双光子吸收截面,这使双光子吸收材料的广泛应用成为可能。

双光子抽运的上转换激光器是双光子吸收染料的一个重要应用。用双光子吸收染料实现频率上转换较用非线性光学晶体倍频有以下优点:1)没有位相匹配方向的限制,应用比较方便;2)可以用大功率半导体二极管激光器进行抽运,提高总转换效率;3)可以方便地将染料注入到中空纤维中,增加通光长度来提高增益。双光子吸收染料所需抽运光源为红外光源,对有机染料的光解作用小,有利于延长染料的寿命。我们最近合成了一种具有高的双光子吸收的新型有机上转换染料 HEASPS,它具有很强的双光子激光特性和较好的光限幅特性。本文报道了该染料的光谱特性和激光上转换性质,对光谱现象作了解释,并对该染料的光限幅特性进行了研究。

2 实验装置

分别用 HITACHI U-3500 记录式光谱仪和 HITACHI 850 荧光光谱仪测量了 HEASPS/DMF 溶液的线性吸收谱和单光子荧光谱,溶液浓度均为 1×10^{-5} mol/L。图 1 为测试双光子激光谱和双光子荧光谱的实验装置示意图,抽运谱光源为主被动锁模的皮秒 Nd:YAG 脉冲激光器(美国 Continuum 公司 PY61C-10 型),脉冲宽度为 50 ps,单脉冲能量为 3 mJ,重复率为 10 次/s,条纹相机(日本 Hamamatsu 公司 C5680-01 型)的分辨率为 0.2 nm,HEASPS/DMF 溶液浓度为 0.05 mol/L,样品池为通光长度为 10 mm 的石英比色皿。分束器将 5% 的抽运光分到延时器的探头上,调节延时器使条纹相机扫描触发信号和接受的荧光信号同步。透镜 L_1 ($f = 15$ cm) 将抽运光汇聚到样品上,当测试双光子荧光时,样品明显偏离透镜焦点或衰减抽运光以避免产生相干辐射, L_2 ($f = 15$ cm) 的作用是将荧光汇聚到条纹相机上,此时不用衰减片;当测试双光子激光时样品放在透镜 L_1 的焦点上,用 L_2 将激光准直,用衰减片调节进入条纹相机的激光光的强度。图 2 为用双探头能量计(EPM2000, Molelectron)测试激光上转换效率的实验装置示意图。图 3 为测试样品双光子吸收截面的 Z-扫描系统的示意图。所有实验都是在室温

下进行的。

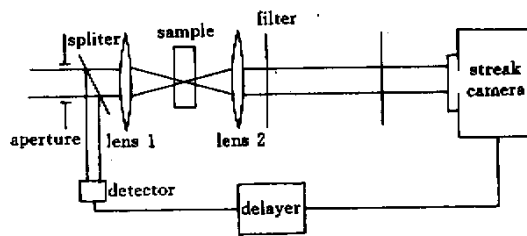


图 1 测试上转换荧光谱和激光光谱的实验装置图
Fig.1 Experimental setup for the measurement of upconversion fluorescence and lasing spectra of HEASPS

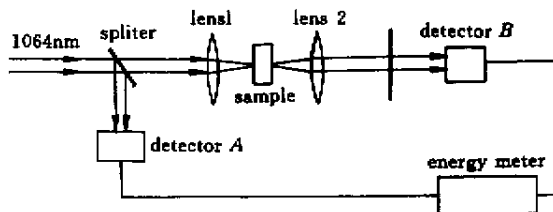


图 2 测试样品激光上转换效率的实验装置图
Fig.2 Experimental setup for the measurement of upconversion efficiency

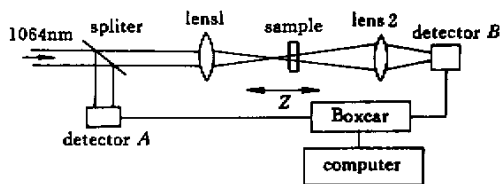


图 3 Z-扫描系统实验装置图
Fig.3 Schematic of Z-scan system

3 结果与讨论

3.1 HEASPS 的线性光学性质

图 4(a) 为 HEASPS/DMF 溶液的单光子吸收谱,从图中可以看出,该染料的单光子吸收峰在 476 nm,吸收峰的半高宽约为 40 nm,吸收峰覆盖了 350 ~ 600 nm 波段,在 600 ~ 1400 nm 波段无线性吸收,故染料呈红色。700 ~ 1200 nm 的双光子能量恰好落在该染料的线性吸收范围内,可以用锁模 Nd:YAG 皮秒脉冲激光器输出的 1064 nm 激光进行抽运。

图 4(b) 为该染料的单光子荧光谱。在汞灯 435.8 nm 谱线激励下该染料产生很强的荧光,中心波长位于 620 nm,荧光峰的半高宽约为 80 nm。比较图 4(a)(b) 可知,在 500 ~ 600 nm 波段该染料的单光子吸收峰和单光子荧光峰有重叠,当染料浓度增大时,重叠部分会增大。

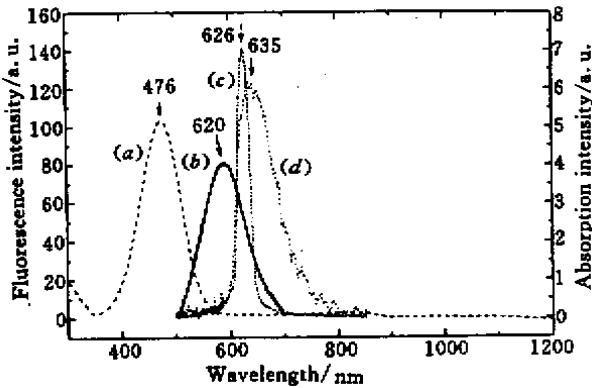


图4 HEASPS/DMF 溶液的单光子吸收谱 (a)、单光子荧光谱 (b)、上转换激光谱 (c) 和双光子荧光谱 (d)。测试 (a)、(b) 谱线时溶液的浓度为 1×10^{-5} mol/L, 测试 (c)、(d) 谱线时溶液浓度为 5×10^{-2} mol/L

Fig.4 Linear absorption spectra (a), single-photon induced fluorescence spectra (b), two-photon induced lasing spectra (c) and two-photon induced fluorescence spectra (d) of HEASPS in DMF. The concentration for (a), (b) is 1×10^{-5} mol/L, for (c), (d) is 5×10^{-2} mol/L

3.2 HMASPS 的非线性光学特性

当用 1064 nm 的红外光聚焦到染料样品上时, 样品有很强的上转换荧光产生, 当增大抽运光能量到达一定的阈值时, 便有方向性很好的强的红色激光输出, 这种激光叫作超辐射, 它是在强的脉冲激光抽运下产生大量相关的激发态粒子, 并实现粒子数反转, 电子从这些相关的激发态在极短的时间内向下能级受激跃迁时产生的光。

从图 4 中可以看出, 该染料的双光子荧光峰 (d) 相对其单光子荧光峰 (b) 有明显的红移, 这种红移效应可以用荧光的再吸收效应来解释。因为单光子荧光峰和单光子吸收峰在 500 ~ 600 nm 波段有重叠, 这种重叠随溶液浓度的增加还会增加, 单光子荧光谱是在低浓度 (1×10^{-5} mol/L) 下测量的, 再吸收效应不明显, 所以单光子荧光峰的短波部分无明显减弱, 谱线左右对称, 但染料的双光子荧光谱是在高浓度 (5×10^{-2} mol/L) 下测得的, 高浓度下溶液的再吸收效应不能忽略, 谱线的短波部分由于再吸收效应而减弱, 所以双光子荧光峰相对单光子荧光峰有明显的红移, 且谱线不对称。

从图 4 还可以看出, 该染料的双光子激光峰 (c) 相对于双光子荧光峰 (d) 有明显的蓝移, 这种蓝移是激光和再吸收相互竞争的结果。因为 HEASPS 分子的荧光最强处在 620 nm, 越向长波方向分子荧光强度越小, 但溶液的再吸收也越小, 两者相互作用, 总有一个波长的荧光最容易

从溶液中发射出来, 该波长就是激光所在的波长。

3.3 上转换激光的转换效率

用双探头能量计测量了该染料 DMF 溶液的上转换激光的转换效率。因为溶液浓度会对激光上转换效率有影响, 在实验条件完全相同的情况下, 选取了不同浓度的 HEASPS/DMF 溶液进行测试, 实验得出该染料在浓度为 25×10^{-3} mol/L 时有最高上转换效率 15.5%。如果考虑到抽运光只有 80% 被吸收和滤波片对激光的损耗 (25%), 该染料的净转换效率可达 26%, 所以该染料非常适合用于上转换染料激光器。

3.4 HEASPS 的光限幅性质

在测试上转换效率的实验装置中的分束器前加上两个格兰-泰勒偏振棱镜, 就可用于测量该染料的光限幅特性。连续转动前面一个偏振棱镜可得到在不同入射能量下的透过能量。图 5 (b) 为测得的该染料的输入透过曲线, 其中每个点都是 10 次的平均值。图中直线 (a) 为没有样品时的输入输出曲线。由图中可以看出, 该染料对 1064 nm 皮秒脉冲激光有很好的光限幅特性, 可望用于近红外脉冲激光的限幅器。

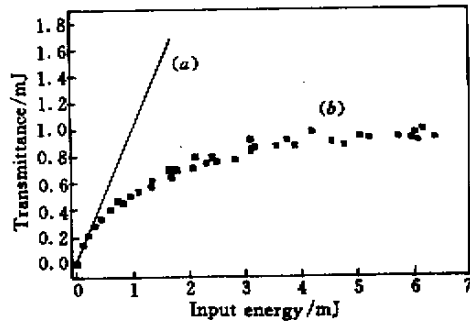


图5 HEASPS/DMF (5×10^{-2} mol/L) 溶液的输入-透过曲线

Fig.5 Transmitted energy versus the input energy of HEASPS solution in DMF at a concentration of 5×10^{-2} mol/L

3 结论

研究了一种新型的具有双光子吸收特性的有机染料。该染料有大的双光子吸收截面, $\sigma_2 = 4.7 \times 10^{-48}$ cm⁴·s/photon, 该染料的 DMF 溶液在 1064 nm 皮秒脉冲激光抽运下可以产生方向性很好的强的 626 nm 的激光输出, 在 25×10^{-3} mol/L 时有 15.5% 的最高转换效率, 从吸收的抽运光到输出的激光的净转换效率可达 26%。对该染料的线性吸收特性、单光子荧光特性、双光子荧光特性和双光子激光特性进行了系统的研究, 用再吸收效应解释

了双光子荧光峰的不对称性和其相对单光子荧光峰红移以及双光子激射峰相对双光子荧光峰蓝移的原因。对该染料的输入-透过特性进行了研究,测出了该染料 DMF 溶液的光限幅特性曲线。由于该染料有很高的双光子吸收截面和很高的激光上转换效率,可望用它制造上转换激光器。如果将其掺入到固体聚合物基质中可望制成全固态红光输出的上转换激光器。由于其较好的光限幅特性,该染料还可望用于做成针对近红外脉冲激光的限幅器。

参 考 文 献

- 1 Guang S. He, Lixiang Yuan, Yiping Cui *et al.*. Studies of two-photon pumped frequency-upconverted lasing properties of a new dye material. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(6) 2529 ~ 2537
- 2 Charles W. Spangler. Recent development in the design of organic materials for optical power limiting. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9** 2013 ~ 2020
- 3 Guang S. He, Jayant D. Bhawalkar, Chan F. Zhao *et al.*. Optical limiting effect in a two-photon absorption dye doped solid matrix. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(17) 2433 ~ 2435
- 4 Guang S. He, Christoph Weder, Paul Smith *et al.*. Optical power limiting and stabilization based on a novel polymer compound. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1998, **34**(12) 2279 ~ 2285
- 5 D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Two-photon volume information storage in doped polymer systems. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(11) 5814 ~ 5818
- 6 Brian H. Cumpston, Sundaravel P. Ananthaveo, Stephen Barlow *et al.*. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, 1999, **398** 51 ~ 54
- 7 A. M. R. Fisher, A. L. Murphree, C. J. Gomer. Clinical and proclinical photodynamic therapy. *Laser Surg. Med.*, 1995, **17** 2 ~ 31