

文章编号: 0258-7025(2007)05-0707-04

# 溶胶-凝胶和聚合物固体激光染料的特性

刘 维, 夏元钦, 李晓晖, 樊荣伟, 陈 辉, 陈德应

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要** 采用溶胶-凝胶(sol-gel)和聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为基质, Pyrromethene-567(PM567)为增益介质, 调 Q 倍频 Nd:YAG 激光为抽运源, 实现了宽带固体染料脉冲激光输出。溶胶-凝胶基质和聚合物基质输出谱线中心分别为 560 nm 和 561 nm, 半峰全宽(FWHM)分别为 9 nm 和 8 nm; 采用透过率为 50% 的输出镜, 激光斜率效率分别为 43% 和 26.3%, 最高输出能量分别为 13 mJ 和 99 mJ。

**关键词** 材料; 宽带激光; 固体染料; 溶胶-凝胶; 聚甲基丙烯酸甲酯

**中图分类号** TN 244; TN 248.3<sup>+</sup>3 **文献标识码** A

## Properties of Sol-Gel and Polymer Host for Solid-State Dye Lasers

LIU Wei, XIA Yuan-qin, LI Xiao-hui, FAN Rong-wei, CHEN Hui, CHEN De-ying

(Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China)

**Abstract** In this paper, solid-state dye lasers of sol-gel host and polymethyl metacrylate (PMMA) host were both prepared, pyrromethene-567 (PM567) was used as laser gain media, and the second harmonic generation (SHG) of Q-switched Nd:YAG laser (532 nm, 20 ns) was used as a pumping source. In sol-gel host, peak wavelength of output laser spectrum was 560 nm, and full width at half maximum (FWHM) of the bandwidth was 9 nm. In polymer host, peak wavelength of output laser spectrum was 561 nm, and the FWHM was 8 nm. The relation of output energy versus input energy was also studied. For the sol-gel and the PMMA host solid-state PM567 lasers, respectively, the slope efficiencies were 43% and 26.3%, and the highest energy outputs in the experiment were 13 mJ and 99 mJ.

**Key words** materials; broad band laser; solid-state dye; sol-gel; polymethyl metacrylate

## 1 引 言

染料激光覆盖从近紫外、可见光到近红外很宽的谱带范围(中心调谐波长范围为 308~1850 nm), 是最重要的可调谐激光光源。目前常用的染料激光器都工作在液态环境, 液态染料激光具有光学质量好, 溶液便于冷却, 可高重频运转, 染料分布均匀等优点。但是液体染料激光器也有明显的缺陷: 1) 掺有染料的有机溶液具有毒性; 2) 使用和维护费用高, 需要定期更换染料溶液、清洗循环系统容器和管道; 3) 循环冷却系统设计复杂, 体积庞大。将激光

染料掺入固体基质中, 不仅保留了液态染料激光很宽的调谐范围, 同时又具有全固化、体积小、重量轻、使用方便、无毒以及成本和维护费用较低等优点, 因此, 固体染料激光器是目前染料激光器的研究热点<sup>[1~4]</sup>。

本文采用效率高、极性大的 pyrromethene-567 (PM567) 作为激光染料, 分别采用溶胶-凝胶(sol-gel)<sup>[4~6]</sup> 和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)<sup>[5~9]</sup> 作为固体染料的基质, 得到了宽带的激光输出, 并进一步研究了介质的透过率曲线、荧光谱、激光光谱和斜率效率。实验表明, 固体激光染料保持了液体激光染料

收稿日期: 2006-09-14; 收到修改稿日期: 2006-12-20

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划和哈尔滨工业大学优秀团队支持计划资助项目。

作者简介: 刘 维(1982—), 男, 辽宁葫芦岛人, 硕士研究生, 主要从事固体染料激光的研究。

E-mail: liuwei5088@gmail.com

导师简介: 陈德应(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 目前主要从事激光感生碰撞过程、短波长激光、强场物理和可调谐激光研究。E-mail: dychen@hit.edu.cn

的宽带荧光特性,在抽运光532 nm处具有很强的吸收,很高的斜率效率,并且在聚合物介质中获得了最高单脉冲能量为99 mJ的激光输出。这种固体染料激光器可以用作激光光谱技术(简并四波混频(DFWM),相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)等)的光源,并且由于其具有很宽的输出带宽,可同时测量得到多条谱线,在实时粒子检测、燃烧诊断等方面具有重要意义<sup>[1~4]</sup>。

## 2 固体染料激光材料的制备

### 2.1 PM567 掺杂的溶胶-凝胶基质固体染料制备

以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为先驱体,水解、缩聚后可制备得掺杂激光染料的溶胶-凝胶材料。将激光染料 PM567 掺入有机改性先驱体,初始物质的量浓度为 $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L。反应溶剂为水和乙醇,酸性催化剂采用 HCl,通过控制 HCl 的用量调整 pH 值至2.0。反应物的初始物质的量比为  $n$ (先驱体): $n$ (乙醇): $n$ (水) = 1:3:3。当缩聚反应数小时之后,加入碱性催化剂用以提高缩聚反应的速度。再搅拌2 h后,将溶胶装入聚四氟乙烯小杯并密封,然后放入40 °C的烘箱进行干燥陈化后得到固体染料块,经抛光,得到直径为16 mm,长30 mm的圆柱状的样品。

### 2.2 PM567 掺杂的聚合物基质固体染料制备

聚合单体为甲基丙烯酸甲酯(MMA),引发剂采用偶氮二异丁氰(AIBN)。按照制备浓度所需量取染料 PM567,引发剂,甲基丙烯酸甲酯进行聚合,制备周期大约一周。引发剂用量为0.5 g/L,掺杂物质的量浓度为 $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L。介质经过相应的热处理和机械加工,最后得到直径为16 mm,长30 mm的圆柱状样品。

## 3 宽带激光实验与结果

### 3.1 样品的透过率

采用分光光度计对样品透过率进行测量,分别得到图 1(a)和(b)的曲线,从图 1 可以看出,两种基质的固体染料在 500~540 nm附近具有很强的吸收带,对532 nm抽运光具有很强的吸收,与抽运光能很好地匹配。两种介质在567 nm处具有较好的透过率( $R > 70\%$ )。同时从图 1 可以看出在掺杂相同的初始浓度 PM567 情况下,聚甲基丙烯酸甲酯基质的固体染料在 600~700 nm波段有更好的透过率。

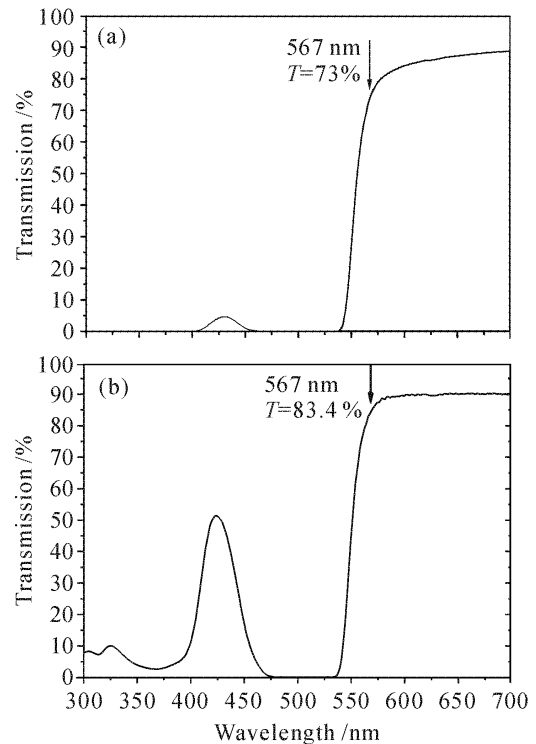


图 1 PM567 掺杂的溶胶-凝胶基质(a)和聚合物基质(b)的透过率曲线

Fig. 1 Transmission spectra of (a) PM567 in sol-gel host and (b) PM567 in PMMA host

### 3.2 染料激光实验装置

实验装置如图 2,抽运源为 532 nm 调 Q 倍频 Nd:YAG 激光器,重复频率为10 Hz,最大单脉冲输出能量为450 mJ。固体染料激光器采用平行平面光学谐振腔,纵向抽运,腔长10 cm,输入镜  $M_1$  在 550~590 nm 全反 ( $R > 90\%$ ),532 nm 增透 ( $T > 90\%$ ),输出耦合镜  $M_2$  在 550~590 nm 透过率  $R$  为  $50\% \pm 3\%$ ,滤波片  $M_3$  对抽运光532 nm滤光,消除抽运光对后续测量的影响,抽运光光斑尺寸6 mm,当抽运光能量大于2 mJ时,即可获得激光输出。

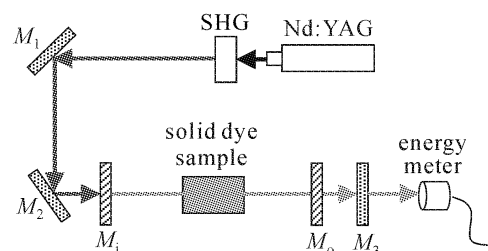


图 2 固体染料激光器的结构

Fig. 2 Configuration of the solid-state dye laser

### 3.3 激光光谱和荧光光谱

采用光学多道分析仪(OMA-IV)测量了输出激光谱线如图 3 实线所示,由图 3 可见,两种基质的激

光谱线基本相同,中心波长分别在560 nm和561 nm附近,谱线半峰全宽(FWHM)为9 nm和8 nm。同时还测量了532 nm激光抽运下该 PM567 固体染料在两种基质中的荧光曲线,如图 3 中虚线所示,两种介质的荧光谱线峰值分别为557 nm和547 nm,两种介质的固体染料都具有很宽的荧光谱,这种宽带荧光谱是由染料分子的二能级结构所决定的,宽带的荧光谱保证了染料激光器具有可调谐的输出特性。由图 3 可以看出,激光输出并非介质荧光最强处,而是比介质荧光峰值略向长波方向移动,在溶胶-凝胶基质中,荧光谱和激光谱的峰值相差3 nm,而在聚合物基质中,荧光谱和激光谱的峰值相差达14 nm,荧光谱和激光谱的峰值的不重合是由于激光器的损耗造成的,由图 1 的透过率曲线可以看出介质在荧光谱的中心比在激光谱中心的吸收要大,因此导致了激光谱和荧光谱中心的不重合。

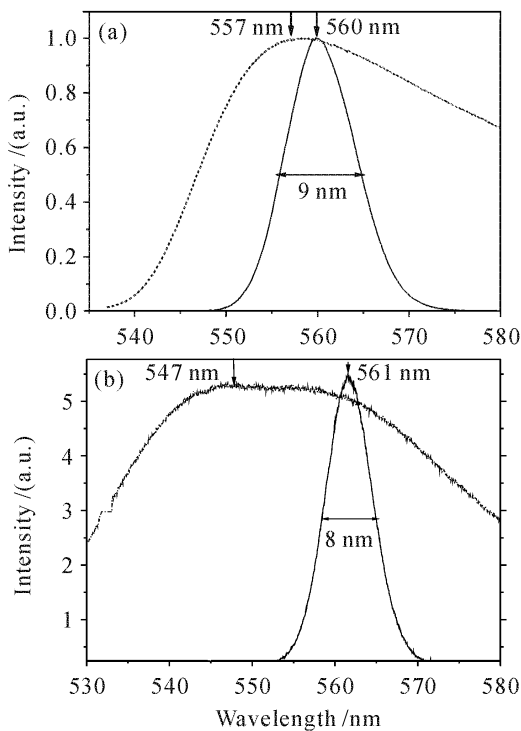


图 3 PM567 掺杂的溶胶-凝胶基质(a)和聚合物基质(b)的激光光谱和荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence and laser spectra of PM567 in sol-gel (a) and in PMMA (b)

### 3.4 斜率效率

实验测量了固体染料激光输出随抽运光能量的关系,测量结果见图 4。由图 4 可见,在掺杂 PM567 的溶胶-凝胶基质的固体染料介质中,获得的斜率效率为 43%,抽运光能量为30 mJ时,获得的固体染料激光输出能量为13 mJ;在掺杂 PM567 的聚合物基质的固体染料介质中,获得的斜率效率为26.3%,在

抽运能量为400 mJ时,获得最高输出能量99 mJ。由图 4 可见,相比聚合物基质,溶胶-凝胶基质获得较高的斜率效率,但由于聚合物基质的均匀性和光洁度要好,因此获得了更高的能量输出。但是实验中获得的最高能量输出并不能作为两种介质的最高单脉冲能量输出,因为两种介质都没有达到各自的破坏阈值,因此也都没有达到最大的能量输出,并且随着工艺的改进,固体染料激光的最高输出能量还会进一步提高。

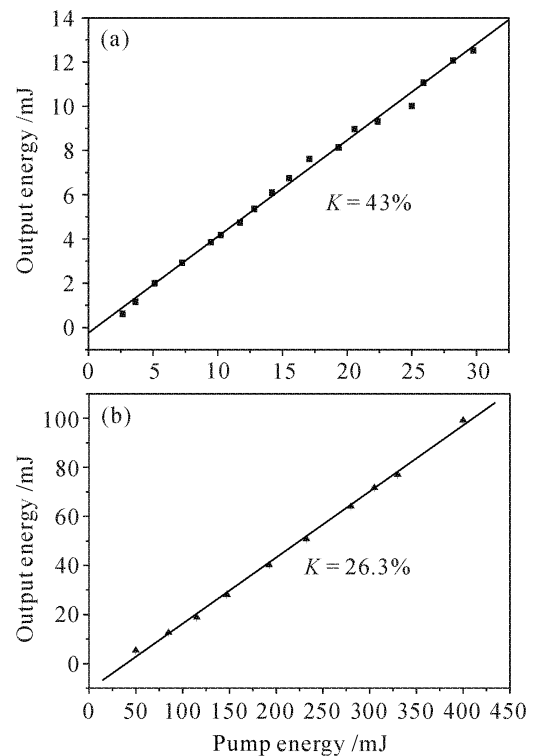


图 4 固体染料激光输出与抽运能量的关系  
掺杂 PM567 的溶胶-凝胶基质(a)和  
聚合物基质(b)的固体染料

Fig. 4 Laser output versus pump energy for the solid-state samples PM567 in sol-gel host (a) and PMMA host (b)

## 4 结 论

分别制备了初始物质的量浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的 PM567 掺杂溶胶-凝胶和聚合物基质的固体激光染料介质,采用 YAG 倍频 532 nm 激光作为抽运源,分别获得宽带激光输出。在溶胶-凝胶基质中,获得中心波长 560 nm,半峰全宽 9 nm 的激光输出,其斜率效率为 43%,获得最高输出能量为 13 mJ;在聚合物基质中,获得中心波长为 561 nm,半峰全宽 8 nm 的激光输出,斜率效率为 26.3%,获得最高单脉冲输出能量为 99 mJ。

## 参 考 文 献

- 1 Ken-ichi Sakai, Takeo Tsuzuki, Yoshihiro Itoh *et al.*. Using proton-transfer laser dyes for organic laser diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(8):081103-1~081103-3
- 2 Kokou D. Dorkenoo, Olivier Cregut, Alain Fort. Organic plastic laser in holographic materials by photopolymerization [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(15):2733~2735
- 3 Adam M. Jones, Orven F. Swenson. Subnanosecond tunable dye laser pumped by a Nd:YAG microchip laser [C]. *SPIE*, 2005, **6100**:61~68
- 4 Zhang Qinyuan, Jiang Zhonghong, Hu Lili. Efficient ormosil-host tunable solid-state dye laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(6):766~770  
张勤远,姜中宏,胡丽丽. 凝胶基质高效可调谐固态染料激光器[J]. *光学学报*, 1999, **19**(6):766~770
- 5 Ei Yaliv, Silke Schultheiss, Tsiala Saraidarov *et al.*. Efficiency and photostability of dye-doped solid-state lasers in different host [J]. *Optical Materials*, 2001, **16**(1):29~38
- 6 A. Costela, I. Garcia-Moreno, R. Sastre *et al.*. Polymeric solid-state dye lasers: Recent developments [J]. *Phys. Chem. Phys.*, 2003, **5**:4745~4763
- 7 Xie Xudong, Hu Lili, Huang Guosong *et al.*. Preparation and study of copolymer solid-state dye lasers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(4):307~311  
谢旭东,胡丽丽,黄国松等. 高分子基体的固体染料激光器的制备和研究[J]. *中国激光*, 2000, **A27**(4):307~311
- 8 M. Alvarez, F. Amat-Guerri, A. Costela *et al.*. Linear and cross-linked polymeric solid-state dye lasers based on 8-substituted alkyl analogues of pyrromethene 567 [J]. *Appl. Phys. B*, 2005, **80**(8):1007~1020
- 9 Zhang Qinyuan, Jiang Zhonghong, Hu Lili *et al.*. Optical properties of pyrromethene 567 doped xerogels [J]. *Chinese J. Lasers*, 1998, **A25**(8):748~752  
张勤远,姜中宏,胡丽丽等. 吡咯甲川激光染料在凝胶玻璃中的光谱及激光性质[J]. *中国激光*, 1998, **A25**(8):748~752