

文章编号: 0258-7025(2008)12-1992-05

# 激光功率密度对低浓度若丹明 6G 染料 激光寿命的影响

宋增云 王立军 包成玉

(清华大学工程物理系, 北京 100084)

**摘要** 把固体染料激光器工作介质激光寿命的概念推广到液体染料激光器中,同时提出了一种针对液体激光染料激光寿命的双激光光路测试方法。该方法使用波长为 532 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器作为抽运光来模拟染料激光器中的抽运条件,用波长相同的低功率连续激光作为监测染料分子在抽运光作用下失效速率的手段。利用半导体制冷器件, PID 温控仪和水浴槽实现了液体染料的恒温控制。测量了激光平均功率密度从  $6.3 \times 10^3 \sim 2.2 \times 10^4 \text{ W/m}^2$  变化范围内 R6G 染料乙醇溶液的激光寿命。实验结果表明,染料的激光寿命与抽运光功率密度成反比,比例系数可以解释为染料分解一半时,分子单位吸收截面上累积的辐照能量。用该系数表征染料的激光寿命特征更具有普遍意义。

**关键词** 激光器;光致分解;激光寿命;激光染料;荧光光谱

**中图分类号** TN 248.3<sup>+</sup>3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20083512.1992

## Effect of Laser Power Density on Lasing Lifetime of Low Concentration Rhodamine 6G

Song Zengyun Wang Lijun Bao Chengyu

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The concept of the lasing lifetime of working substance in the solid dye laser is promoted to liquid dye laser, and a twin laser beam testing method to measure the lasing lifetime is presented. Nd:YAG laser with the wavelength of 532 nm is used as the pumping source to simulate the pump condition in the dye laser. Low-power continuous-wave (CW) laser with the same wavelength is used to monitor the inactivation velocity of the dye molecules under the effect of pumping laser. Semiconductor refrigeration device, PID temperature control device and the water-bath are used to realize the thermostatically control of the dye solution. Lasing lifetime of Rhodamine 6G alcohol solution is tested while laser power density varies from  $6.3 \times 10^3 \text{ W/m}^2$  to  $2.2 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ . The experimental result indicates that the lasing lifetime of Rhodamine 6G is inversely proportional to the pumping laser power density. The proportional coefficient can be explained as the irradiation energy accumulated on unit molecule absorption cross section, when half of the dye molecules are dissociated. It is more convenient to use this coefficient to characterize the lasing lifetime of dye.

**Key words** lasers; photodissociation; lasing lifetime; laser dye; fluorescence spectra

### 1 引言

染料激光器具有波长调谐范围宽<sup>[1,2]</sup>、增益容易控制等优点,它广泛应用于高分辨率光谱学、同位素分离、污染物质探测、光化学、生物学等领域<sup>[3,4]</sup>。

脉冲染料激光器的工作介质都处在强激光抽运下,染料分子会因光致分解逐渐失效<sup>[5,6]</sup>。在固体染料激光器中,人们引入了激光寿命<sup>[7]</sup>来表示固体工作介质中染料分子抗抽运光分解能力,定义为在一定

收稿日期:2008-01-23;收到修改稿日期:2008-04-22

作者简介:宋增云(1975—),男,主要从事激光分离同位素方面的研究。

导师简介:包成玉(1946—),男,主要从事激光应用方面的研究。E-mail:baocy@mail.tsinghua.edu.cn

强度抽运光作用下, 激光输出功率下降到初始输出功率 50% 时所用的时间<sup>[8]</sup>。从原理上讲, 可以将激光寿命概念推广到液体染料激光器。但是, 大多数液体染料激光器中配备的染料循环器给液体染料激光寿命的测试造成了一定的困难。在带有染料循环器的液体染料激光器中, 染料液体只有在通过谐振腔内染料盒的时候才被抽运光照射, 染料分子被抽运光作用的时间和激光器的工作时间并不一致。如果染料循环系统的液体总容量为  $V$ , 染料盒容量为  $\nu$ , 并认为所有通过染料盒的染料溶液都受到抽运光的作用, 则在连续光抽运和染料稳定循环的条件下, 激光器工作时间  $T$  与一个染料分子被抽运光作用时间  $t$  的关系为  $t = (\nu/V)T$ 。因此, 如果采取和固态染料激光同样的测量方法, 设将染料激光器功率输出下降一半所用时间为  $T_h$ , 则有染料的激光寿命  $\tau = (\nu/V)T_h$ 。染料激光器中的染料盒体积一般在 1 mL 左右, 而染料循环系统溶液的总体积一般在 1 L 左右。可以估算出, 测量时间  $T_h$  要比染料分子激光寿命  $\tau$  本身长千倍以上。原则上, 为了缩短测量时间可以设计没有循环系统的封闭染料盒, 但是这样又会导致染料溶液的恒温问题无法解决。即便恒温问题可以解决, 但测量染料激光寿命时还要受到染料激光器本身工作稳定性的影响。实验过程中环境温度的变化、外界振动等因素都会影响激光功率的稳定。这些因素引起的功率变化和染料分解造成的激光功率变化叠加在一起, 将大大影响激光寿命测量。为了实现激光寿命的快速和准确测量, 本文中提出了一种新的测量方法, 在此基础上建立了测量装置, 并通过对 R6G 染料的激光寿命测试, 得到了很好的实验结果。

## 2 实验原理

文献[7]中给出的染料分子激光寿命可以理解: 抽运光使增益介质中 50% 染料分子失效所用的时间。这是因为在大信号饱和和增益条件下, 激光器的输出功率与工作介质中染料分子数密度成正比<sup>[9]</sup>。从二能级原子激发的速率方程模型可以知道, 如果将固体染料介质从谐振腔中取出, 在抽运光作用下介质发出的荧光强度也是和介质中染料分子数密度成正比的。因此, 在谐振腔外用抽运光照射固体染料介质, 同时监测固体染料介质发出荧光随时间的衰减过程也可以得到染料分子的激光寿命。这种不使用激光器系统测试染料分子激光寿命的设想给液体染料中染料分子激光寿命的测试提供了一

个好的解决方案。用一个可以注入染料液体的封闭玻璃泡代替固体染料工作介质, 如果染料泡很小, 可以被抽运光完全照射, 则在抽运光作用下, 染料泡中染料发出的荧光强度下降到初始值一半的时间就是液体染料中染料分子的激光寿命。这种测试方式不仅可以摆脱激光器谐振腔的束缚, 也为实现染料泡的恒温控制提供了方便, 恒温水浴就是一个很好的选择。

显然, 介绍的测试原理是基于一个前提条件的, 即: 染料泡中染料的荧光强度应与其分子数密度成正比。这个前提条件对于测试使用的染料溶液的浓度提出了要求。如果染料浓度过高, 染料溶液的体吸收效应<sup>[10]</sup>和自猝灭效应会使这个前提条件受到破坏, 从而导致测试的失败。为了避免体吸收效应和自猝灭效应对激光寿命测试的影响, 使用浓度尽可能低的染料溶液。

## 3 实验装置及溶液浓度选择

### 3.1 实验装置

图 1 为染料分子激光寿命测量装置。灯抽运 YAG 激光器可以输出平均功率在 0~5 W (相应的功率密度也是指平均值) 之间可调的 532 nm 脉冲激光, 脉冲宽度为 10 ns, 脉冲重复频率为 10 Hz。脉冲激光被分束镜分为两路。反射一路进入功率计用于激光功率的测量和记录, 实验中使用了 Ophir 公司的 PE 25-SH-V2 型探头和 Smart Head to USB interface 接口与计算机连接完成激光功率的测量和记录; 透射一路照射水浴池中的染料泡, 模拟染料激光器中的抽运激光。

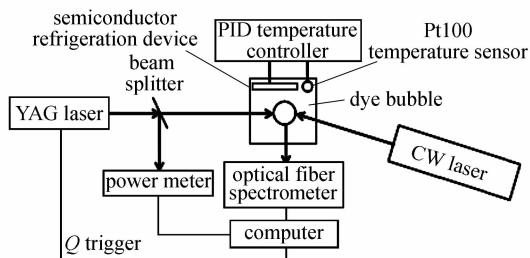


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of experimental setup

由于抽运光脉冲宽度很窄而染料荧光寿命和激光脉宽处于同一个量级, 因此脉冲激光诱发的荧光是一个时间过程很短(几十纳秒以下)的瞬态信号。由于测试要求的染料溶液浓度很低, 这个瞬态信号又将很微弱, 给直接测量脉冲激光激发荧光强度造成了困难(需要造价很高的仪器设备)。为了克服这

一困难,在图 1 所示的实验装置中引入一路波长同样为 532 nm 的连续激光来做荧光激发。由于连续激光激发的荧光强度也与溶液染料分子数密度成正比,所以测量并记录连续激光激发的荧光信号强度随时间的变化也可以得到染料分子的激射寿命。

为了避免连续激光照射产生的染料分子分解效应对激射寿命测量的影响,需要限制连续激光的功率。连续激光的功率在脉冲抽运光平均功率的 1% 以下。比较抽运光和连续激光的功率可以知道,连续激光激发的染料荧光强度要远远小于脉冲激光激发的染料荧光强度,但是由于它连续,可以使用具有时间累积效应的光探测器使荧光信号强度得到很大的提升。比如使用 CCD 探测器,可以通过选择长的积分时间来得到强而清晰的荧光信号。

在图 1 中荧光信号的测量和记录是通过 AvaSpec-2048 型光纤光谱仪完成的。它的光电接收器是一个线阵 CCD,光纤光谱仪通过 USB 口和计算机连接,CCD 的积分时间可以通过软件设置。使用光纤光谱仪可以在观察染料分子光致分解过程中,测量染料溶液的荧光光谱变化。荧光强度的测量可以是对荧光谱中某个波长荧光强度的测量,也可以是对整个荧光谱中所有波长荧光总强度的测量(对荧光谱积分)。在实验中,测量的是荧光谱峰值强度。

从图 1 的实验配置来看,抽运光激发的荧光也是可以进入光纤光谱仪的,这势必对连续激光激发的荧光造成干扰。为了防止这种情况的发生,光纤光谱仪工作在外触发模式下,触发信号是抽运激光器的 Q 开关信号。光纤光谱仪 CCD 的每次测量都是在触发信号到来 0.1  $\mu\text{s}$  后开始的,考虑到抽运光脉冲以及随后的荧光过程持续时间在 50 ns 以下,0.1  $\mu\text{s}$  的延迟完全可以避免抽运光激发荧光对测量的影响。因脉冲抽运光的重复频率为 10 Hz,CCD 的积分时间小于 80 ms,即可避免后续抽运光脉冲对测量的影响。

实验装置中的染料泡由直径为 3 mm,内容积为 40  $\mu\text{L}$  的石英玻璃制成,由于脉冲抽运光光束的直径为 9 mm,不需要对抽运光束扩束就可以实现抽运光对染料泡中染料溶液的完全照射。

### 3.2 温度控制和实验条件

为了保证染料溶液的恒温,染料泡被浸没在一个四面透光的水浴槽中,水浴槽的尺寸为 30 mm  $\times$  30 mm  $\times$  40 mm。水浴槽中插入了陶瓷平板型半导体制冷片和 Pt100 温度传感器件,这些器件与 PID

温度控制器构成了水浴槽恒温系统。温控误差小于 0.2%FS。制冷温控装置如图 2 所示。

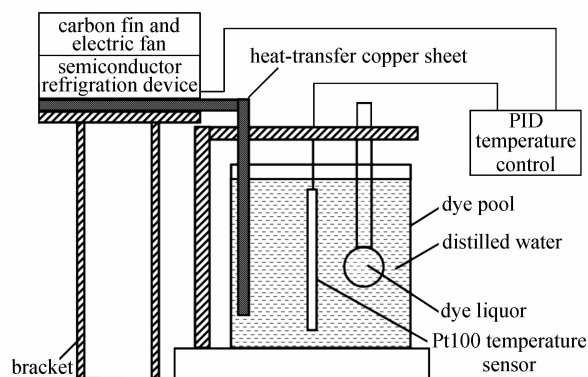


图 2 制冷温度控制装置图

Fig. 2 Setting drawing of refrigeration temperature cybation

从原理上讲,溶液中的染料分子在光作用下无论是发射荧光还是被分解都是单个分子参与的过程,因此染料溶液的浓度对激射寿命应该是没有任何影响的。但是,由于高浓度染料溶液中存在的自猝灭和体吸收效应会对激射寿命的测量产生影响,所以实验中必须使用浓度尽可能低的溶液。溶液的浓度选择可以通过考察激射寿命与浓度关系来完成,即不断降低溶液浓度直到测量的激射寿命结果与浓度无关。对于 R6G 染料,适合激射寿命测量的浓度为  $1 \times 10^{-8}$  mol/L。水浴温度设置为 15  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 4 实验结果和讨论

图 3 给出了连续激光激发的染料溶液荧光强度随时间的变化,曲线的走势表明,在抽运光作用下溶液中染料分子逐渐失效的过程,而且失效过程的快慢与抽运光功率密度有关。

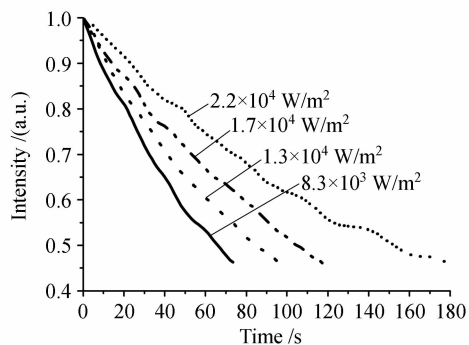


图 3 不同抽运光功率密度下荧光强度随时间的变化

Fig. 3 Fluorescence intensity versus time under various power density

根据定义,图 3 中各曲线下落到初始值一半时所对应的时间就是相应抽运光功率密度下激光染料的激光寿命。图 4 中曲线 a 是染料分子激光寿命与抽运光功率密度的关系曲线。

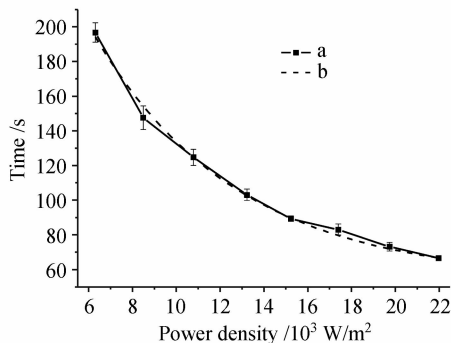


图 4 激光寿命与抽运光功率密度的关系

Fig. 4 Lasing lifetime as a function of power density

观察曲线 a 的走势,可以发现 R6G 染料的激光寿命  $\tau$  近似与激光功率密度  $I$  成反比,即

$$\tau = k(1/I). \quad (1)$$

图 4 中曲线 b 就是根据(1)式的关系,通过最小二乘法得出的拟合曲线。最小二乘法给出的  $k$  值为  $1.3 \times 10^6 \text{ s} \cdot \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。比较图 4 中 a, b 曲线可以得出,对 R6G 染料而言,(1)式所表达的染料激光寿命与抽运光功率密度的关系与实验结果非常接近。(1)式所表达的另一个涵义是:R6G 染料的激光寿命与抽运光功率密度的乘积是一个常数,也就是(1)式中的  $k$ 。有了这个常数,可以根据(1)式得到任何抽运光功率密度下染料的激光寿命。因此,常数  $k$  应该是染料激光寿命更具代表性的特征量。这种表示激光寿命的方式在文献[11]中出现过。从物理意义上来分析,常数  $k$  可以解释为:在抽运光作用下,一个染料分子失效分解几率达到 50%时,单位分子吸收截面上被辐照的总激光能量。

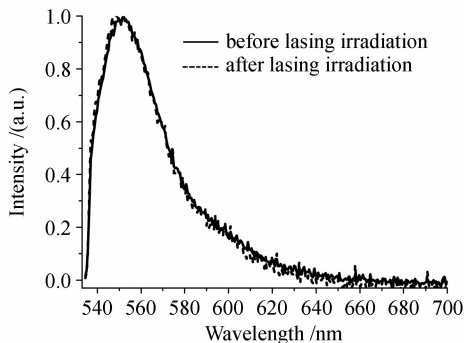


图 5 R6G 染料受激光辐照前、后的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of R6G dye before and after lasing irradiation

图 5 是染料溶液照射前后的荧光光谱。为了比较辐照前后荧光光谱形状,对光谱强度做了比例变换。结果说明,在抽运激光作用下,R6G 染料的荧光光谱没有变化。

## 5 结 论

针对液体激光染料中染料分子激光寿命测量中存在的问题,提出了一种新的测试方法。对 R6G 染料的测量结果表明,染料的激光寿命与激光功率密度成反比。对于 R6G 来讲,使用比例系数  $k$  来表征染料激光寿命特征更简便也更具有涵盖性。

## 参 考 文 献

- Liu Wei, Xia Yuanqin, Li Xiaohui *et al.*. Properties of sol-gel and polymer host for solid-state dye lasers[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(5):707~710  
刘 维,夏元钦,李晓晖等. 溶液-凝胶和聚合物固体激光染料的特性[J]. 中国激光, 2007, **34**(5):707~710
- Wu Cunkai. A synchronously pumped widely tunable dye laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 1984, **11**(9):546~547  
吴存恺. 同步泵浦宽可调谐范围染料激光器[J]. 中国激光, 1984, **11**(9):546~547
- Wang Zhongdong, Wu Jinling, Li Dongming *et al.*. Fiber-optic measurement system for pesticides residua based on fluorescence mechanism [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(7):1003~1008  
王忠东,武金玲,李东明等. 基于荧光机制的光纤式农药残留测量系统[J]. 中国激光, 2006, **33**(7):1003~1008
- Liang Peihui, Ren Hong, Sun Xiaoxiang *et al.*. Green and yellow pulses of copper vapor laser oscillator/amplifier and their influence on output of R6G dye laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 1988, **15**(8):470~472  
梁培辉,任 虹,孙晓翔等. 铜蒸气激光振荡器与放大器中的黄绿光脉冲及其对 R6G 染料激光输出效率的影响[J]. 中国激光, 1988, **15**(8):470~472
- Li Jindong, Guo Mingxiu, Fu Wenqiang *et al.*. Thermal distortion influence on single-slab heat capacity laser output [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(1):45~49  
李劲东,郭明秀,复文强等. 热畸变对单板条热容激光器输出的影响[J]. 中国激光, 2007, **34**(1):45~49
- Yao Zhenyu, Jiang Jianfeng, Tu Bo *et al.*. 1.5 kW laser diode-pumped Nd:YAG disk laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(1):35~38  
姚震宇,蒋建锋,涂 波等. 1.5 kW 激光二极管抽运 Nd:YAG 薄片激光器[J]. 中国激光, 2007, **34**(1):35~38
- R. E. Hermes, T. H. Allik, S. Chandza *et al.*. High-efficiency pyromethene doped solid-state dye lasers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**:877
- Wang Guangchang, Zhang Zhaoping, Wang Fengping *et al.*. A study on solid-state dye laser of rhodamine 6G incorporated in (PMMA+MAA) copolymer [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 1999, **16**(1):42~46  
王广昌,张兆平,王锋平等. 若丹明 6G 掺合在 PMMA+MAA 共聚物中的固体染料激光研究[J]. 量子电子学报, 1999, **16**(1):42~46
- Chen Shangxian, Zhang Yueping. Fluorescence spectra of rhodamine 6G [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1987, **45**:395~398  
陈尚贤,张月平. 若丹明 6G 的荧光光谱[J]. 化学学报, 1987, **45**:395~398

10 He Yinghong, Wei Dexing, Cheng Juan *et al.*. Highly efficient and tunable dye laser output in R6G ethanol solution excited by 566 nm laser [J]. *Laser Journal*, 2004, **25**(4):22~23  
 贺应红, 韦德行, 程娟等. 若丹明 6G 乙醇溶液中 566 nm 泵浦

浦的高效可调谐激光输出[J]. *激光杂志*, 2004, **25**(4):22~23  
 11 A. B. D'yachkov, V. P. Labozin. Efficient 510~578-nm conversion of emission of copper vapour lasers [J]. *Quantum Electronics*, 2002, **32**(9):825~827

## 钇镜共掺磷酸盐玻璃光纤激光器实现 100 mW 单频输出

单频光纤激光器具有线宽窄、转换效率高、光束质量好、全光纤集成、环境适应性好等优点,在相干通信、激光雷达、高分辨激光光谱、光纤传感等领域有着广泛应用。随着技术的进步,在一些应用中,对光纤激光器性能提出了更高的要求,需要兼具窄线宽,高稳定性,高集成度和高输出功率的性能。短腔结构通过加大纵模间隔保证激光器无跳模单纵模运转,是实现窄线宽单频激光输出的有效方法。磷酸盐玻璃光纤具有非常高的稀土离子可溶性,掺杂浓度比石英光纤高两个数量级,可以用短的激光腔实现高功率输出,解决了腔长与功率的矛盾,特别适合用作单频光纤激光器的增益介质。因此,基于高掺杂磷酸盐玻璃的单频光纤激光器已成为光纤激光器领域发展的热点,2003 年美国亚利桑那大学和 NP Photonics 公司制作出高掺杂浓度、高转换效率的钇镜共掺磷酸盐玻璃光纤,在 1.55 μm 波长处光纤的增益系数为 5 dB/cm,比掺钕石英光纤高两个数量级,基于该光纤实现了超短直线腔 DBR 结构单频激光输出(腔长 2 cm),激光器输出功率达到 100 mW,线宽 2 kHz。

近年来在姜中宏院士指导下,华南理工大学杨中民研究组在钇镜共掺磷酸盐玻璃光纤方面取得了重大突破和进展,钇镜掺杂浓度分别达到  $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  和  $5.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ;光纤外径为 125 μm,芯径为 5.4 μm,截止波长为  $1.40 \pm 0.05 \mu\text{m}$ ,实现与石英光纤良好的模场匹配。与该研究组合作,利用高性能钇镜共掺磷酸盐玻璃光纤作为增益介质研制单频光纤激光器,取得良好结果。

对所使用的磷酸盐玻璃光纤小信号增益特性进行了测试。信号光由可调谐外腔半导体激光器提供。为了排除放大自发辐射(ASE)光的影响,对信号光进行强度调制,增益根据交流信号的放大倍数计算。信号功率为 1 μW,单模 LD 抽运光波长为 976 nm。图 1 为实验测得的不同信号波长下 2.4 cm 长玻璃光纤的小信号增益随抽运功率的变化。插图显示放大前后交流信号幅度的变化和光纤端面模场图样。测量结果表明,波长在 1535 nm 附近具有最高的净增益;净增益随抽运功率变化的斜率效率为 0.27 dB/mW。在高抽运功率下增益趋向饱和值 10 dB,增益系数为 4.2 dB/cm。

用 2 cm 钇镜共掺磷酸盐玻璃光纤作为增益区构建了一个激光器装置,如图 2 中的插图所示。在有源光纤一端熔接一窄带光纤光栅(栅区长为 1 cm,尾纤长为 0.3 cm),中心波长为 1534.39 nm,带宽为 0.1 nm,峰值反射率为 60%;另一端腔镜由一高反镜构成,对 1535 nm 反射率高于 99.5%,对 976 nm 透过率大于 90%。估算总腔长为 2.8 cm 左右,因此纵模间隔为 3.6 GHz。在光纤光栅带宽内仅有 3 个纵模,保证了激光器无跳模单纵模运转。光纤激光器用最高输出功率

500 mW 的单模 976 nm LD 抽运;激光在光纤光栅经波分复用(WDM)和隔离器后输出。

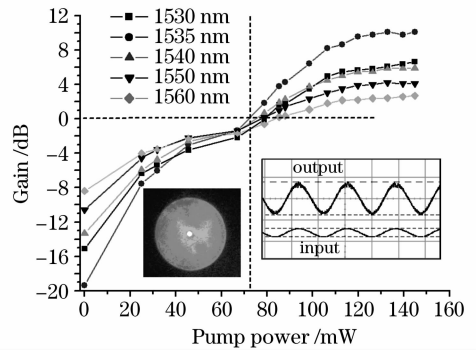


图 1 钇镜共掺磷酸盐玻璃光纤增益特性  
 Fig. 1 Measured gain of Yb/Er co-doped phosphate fiber

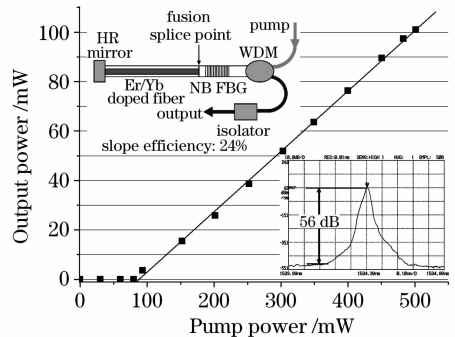


图 2 输出功率随抽运功率的变化,插图为激光器结构示意图和输出光谱

Fig. 2 Output power as a function of pump power. Inserts: laser structure and laser spectrum

图 2 为实验测得的激光器输出功率随抽运功率的变化曲线。抽运阈值为 90 mW,当在 500 mW 最大抽运功率下工作时,输出功率达到 100 mW;斜率效率为 24%。从曲线的线性度判断,抽运功率继续增大时,激光输出功率仍有线性增大的空间。图 2 插图给出了激光光谱,光谱分辨率为 0.01 nm,显示单频性能良好,边模抑制比(SMSR)为 56 dB。通过零差法测得其线宽为 20 kHz。

该激光器的详细特性研究将另文发表。由于温度和应变会引起光纤长度和折射率的变化,自由运转的单频光纤激光器的输出频率会随外界扰动而发生漂移,因此必须采取进一步的稳频措施。有关激光器的稳频技术正在研究之中。

中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800  
 潘政清 孟莉 叶青 蔡海文\* 瞿荣辉  
 收稿日期:2008-11-19

\* 通信联系人。E-mail:hwcai@siom.ac.cn