

# 共聚物基质固体染料激光介质的特性

樊荣伟 李晓晖 夏元钦 刘 维 陈德应

(哈尔滨工业大学可调谐(气体)激光技术国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘要** 聚合物基质光学均匀性好、对抽运光和染料激光透过率高、与染料分子相容性好、制备简单、成本低。制备了吡咯甲川 567(1, 3, 5, 7, 8-pentamethyl-2, 6-diethylpyrromethene-BF<sub>2</sub>, PM567)掺杂的以甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)和甲基丙烯酸-β-羟乙酯(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA)的共聚物为基质的固体染料激光介质,研究了(HEMA:MMA)对介质特性的影响。利用 10 Hz 重频调 Q 的 Nd:YAG 的倍频光纵向抽运固体染料激光介质,研究了介质的输出特性。介质的抽运阈值小于 10 mJ/cm<sup>2</sup>, HEMA 含量存在一个使得介质的斜率效率达到最高的最佳值。在 HEMA 体积分数为 25%的介质中得到最高的斜率效率 56.2%。以 10 Hz 重频,脉冲能量 17.5 mJ (能量密度为 0.02 J/cm<sup>2</sup>)调 Q 的 Nd:YAG 的倍频光纵向抽运固体染料介质, V(HEMA):V(MMA)=1:1 的介质经约 123000 个抽运光脉冲后,输出下降为初始输出的一半,归一化的光稳定性为 10.8 GJ/mol。

**关键词** 材料; 固体染料; 共聚物; PM567; 斜率效率; 光稳定性

**中图分类号** TN248.2<sup>+</sup>2 **文献标识码** A

## Solid State Dye Laser Based on Copolymer of Methyl Methacrylate with 2-Hydroxyethyl Methacrylate

Fan Rongwei Li Xiaohui Xia Yuanqin Liu Wei Chen Deying

(National Key Laboratory of Tunable Lasers, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China)

**Abstract** Polymers are a kind of attractive hosts for laser dyes with advantages such as superior optical homogeneity, high transparency in pumping and lasing range, good chemical compatibility with organic dyes, easy control of the chemical process, low cost, and so on. PM567-doped solid dye samples based on copolymer of methyl methacrylate (MMA) with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were prepared. The influence of the volume percentage of HEMA on the properties of solid dye samples was studied. Pumping the samples longitudinally with the second harmonic generation (SHG) of Q-switched Nd:YAG laser at the pulse rate of 10 Hz, the output properties were studied. The lasing threshold was lower than 10 mJ/cm<sup>2</sup>. There was an optimal volume ratio of MMA to HEMA for the highest slope efficiency. And the highest efficiency 56.2% was obtained in the sample with volume ratio 1:1. The photostability of samples was studied through pumping the samples by 17.5 mJ/pulse (the fluence was 0.02 J/cm<sup>2</sup>) at 10 Hz repetition rate. The useful lifetime of 123000 shots was obtained before the output fell to half of its initial value, and normalized stability was 10.8 GJ/mol.

**Key words** material; solid dye; copolymer; PM567; slope efficiency; photostability

## 1 引 言

液体染料激光器抽运源选择多样,既能脉冲工作又能连续工作,可获得高功率和高能量输出,宽带可调谐。但同时其循环冷却系统庞大、需要使用大量昂

贵的有机溶剂、溶剂易燃易爆甚至有毒、染料容易失效不易储存等缺点极大地限制了它的应用。固体染料激光器在继承液体染料激光器优点的同时,能够克服其缺点,实现小型化和全固化<sup>[1~8]</sup>,在生物医药、光

**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课题。

**作者简介:** 樊荣伟(1981—),男,山西人,博士研究生,主要从事固体染料激光和四波混频等方面的研究。

E-mail: fanmmi@163.com

**导师简介:** 陈德应(1965—),男,福建人,教授,博士生导师,主要从事强场物理及 X 光激光、激光大气传输和激光光谱技术等方面的研究。E-mail: dychen@hit.edu.cn

谱学等领域具有广泛的应用。固体染料是将染料分子掺杂到固体基质里面,形成均匀、稳定、高效的激光介质。聚合物基质光学均匀性好,抽运光和染料激光透过率高、与染料分子相容性好、制备简单、成本低、备受人们青睐。共聚物基质的固体染料激光介质与单一单体的聚合物基质相比具有更好的光稳定性和更高的抗损伤阈值<sup>[9~11]</sup>。吡咯甲川 567(1, 3, 5, 7, 8-pentamethyl-2, 6-diethylpyrromethene-BF<sub>2</sub>, PM567)是一种高效激光染料,具有极低的三重态吸收损耗(仅为若丹明 560 的 1/5)和高达 99.5% 荧光量子效率,是近年来黄-绿波段激光最常用的染料之一。

制备了 PM567 掺杂的以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸- $\beta$ 羟乙酯(HEMA)的共聚物为基质的固体染料激光介质。研究了 HEMA 含量对介质光谱特性和输出特性的影响。

## 2 介质制备

PM567 没有经过进一步的提纯。MMA 经碱溶液洗涤、干燥、减压蒸馏,以备用<sup>[12]</sup>, HEMA 没有经过提纯。按照实验所需浓度称取染料、引发剂偶氮二异丁氰(2,2-azo-bis-isobutyronitrile AIBN)、MMA 和 HEMA。将 PM567 溶于 MMA 中,超声搅拌使之均匀溶解,然后将 HEMA 以及引发剂

AIBN 加入,继续超声搅拌。得到的溶液经过滤分装到洁净干燥的试管中。向试管中通入干燥的氩气,以除去其中剩余的氧气,减轻氧分子对染料的破坏作用。将试管密封,置于恒温水浴中。几天后,聚合反应完全。介质经机械加工,得到长 25 mm,直径 19 mm 的圆柱状的固体染料棒。实验制备了 PM567 的浓度为  $1 \times 10^{-4}$  mol/L, HEMA 体积分数分别为 50%、25%、15%、5% 的共聚物基质固体染料激光介质,同时制备了聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 为基质的固体染料激光介质作为参考。

## 3 结果与讨论

### 3.1 光谱特性

将介质切成厚 5 mm 的圆片,对其两个端面进行手工抛光,得到光学平面。利用 Shimadzu 公司的 UV-3010PC 型分光光度计,测量了介质的透过率曲线,如图 1(a)所示。介质具有 340~400 nm 和 475~540 nm 两个宽带吸收带。在常用的抽运源 532 nm 附近,共聚物基质固体染料激光介质对入射光的吸收随着(HEMA:MMA)体积比的增大而增强。这说明适当改变(HEMA:MMA)的体积比可以提高介质的光谱匹配效率,从而提高介质的能量转换效率。

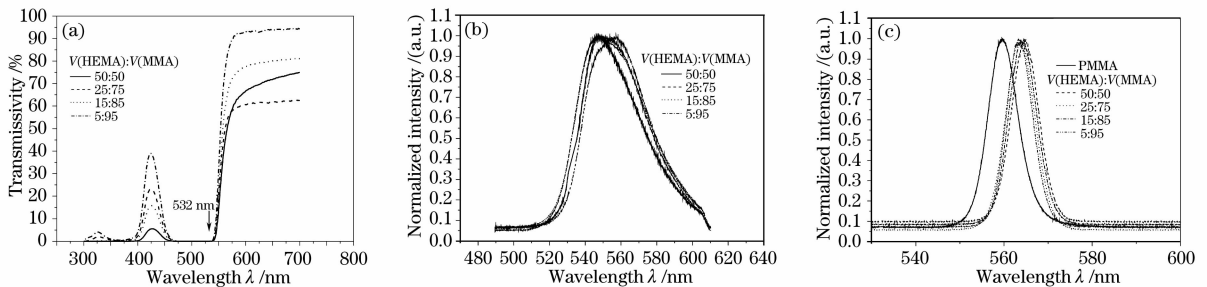


图 1 不同 HEMA 体积比共聚物基质固体染料激光介质的透过率谱(a), 荧光谱(b), 激光谱(c)

Fig. 1 Transmission spectra (a), fluorescence spectra (b), lasing spectra (c) of solid dyes based on copolymers of different compositions

采用 10 Hz 重频、脉冲能量为 100 mJ 的抽运光入射介质端面,介质产生强烈的荧光辐射。利用 Ocean Optics 公司的 HR4000 型号的光谱仪,测量了介质的荧光谱,如图 1(b)所示。共聚物基质的固体染料激光介质的荧光谱覆盖了 530~580 nm 约 50 nm 很宽的谱带。这种宽带荧光特性是由染料分子的宽带二能级结构决定的。正是这种宽带荧光特性才使得染料激光具有宽带可调谐的优异特性。实验表明染料分子掺杂到共聚物基质中仍然保留了其在有机溶剂中的宽带荧光谱特性。这就为在固体染

料激光器中实现宽带调谐提供了可能。

采用 Ocean Optics 公司的 HR4000 型光谱仪测量了介质的激光谱,如图 1(c)所示。可以看出 HEMA 体积比对介质的激光谱峰值波长的影响不大,最大峰值波长与最小峰值波长相差仅为 1.1 nm。但是与同条件下的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基质的介质的激光谱相比,HEMA 的加入使得激光谱的峰值波长红移了约 4 nm。这是由于 HEMA 使得介质的极性发生了改变<sup>[6]</sup>。

### 3.2 输出特性

能量转换效率是激光介质的一个重要特性。利用如图 2 所示的光路图,研究了介质的斜率效率。

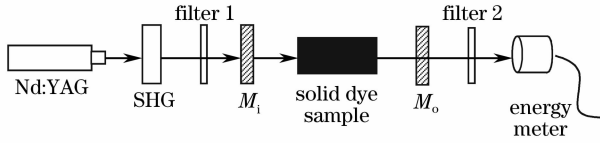


图 2 固体染料激光输出特性实验光路图

Fig. 2 Schematic of the lasing system

抽运源为重频 10 Hz 调 Q 的 Nd:YAG 激光。激光器的输出经过倍频晶体(SHG)倍频,得到 532 nm 的抽运光。谐振腔由两个平面镜组成,腔长约 10 cm。其中  $M_1$  是双色镜,对 532 nm 增透,而对染料激光所在的波段 550~590 nm 高反; $M_2$  是透过率为 50% 的宽带输出耦合镜。Filter 1 的作用是滤除 1064 nm 的基频光;Filter 2 的作用是滤除 532 nm 的抽运光,以消除其对测量结果的影响。

实验测量了不同(HEMA:MMA)体积比的共聚物基质的固体染料激光介质的输出特性曲线,结果如图 3 所示。

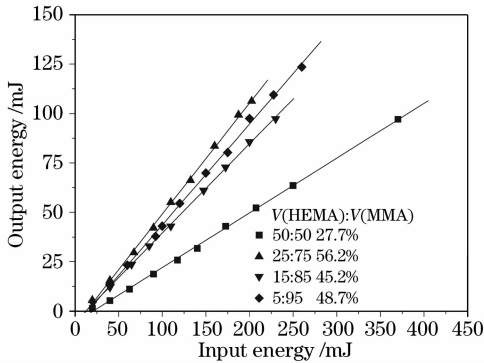


图 3 不同 HEMA 体积比共聚物基质固体染料激光介质的输出特性曲线

Fig. 3 Lasing efficiencies of solid dyes based on copolymer of different compositions

由图 3 可知介质的振荡阈值小于  $10 \text{ mJ/cm}^2$ ,不同(HEMA:MMA)体积比的共聚物基质的固体染料激光介质都具有较高的斜率效率。HEMA 含量存在一个最佳值使得共聚物基质固体染料激光介质的斜率效率达到最高。在 HEMA 体积分数为 25% 时,介质的斜率效率达到最高的 56.2%。

### 3.3 光稳定性

光稳定性是评价固体染料激光介质性能的另一个重要指标。一般用介质的寿命来评价其光稳定性。将固体染料激光介质的寿命定义为在抽运能量一定的条件下,固体染料激光输出下降到初始值的

一半时介质所经受的抽运光的脉冲个数。为了比较不同实验条件下得到的介质的稳定性,Rahn 和 King<sup>[5]</sup> 定义了归一化的稳定性(normalized photostability),即当染料激光输出下降为初始值的一半时,介质体系内单位物质的量的染料分子积累的抽运能量,单位取  $\text{GJ/mol}$ 。

采用重频 10 Hz,调 Q 的 Nd:YAG 的倍频光(532 nm, 7 ns)作为抽运源,固定脉冲输入能量为 17.5 mJ,研究了  $V(\text{HEMA}):V(\text{MMA})=1:1$  的介质的光稳定性,结果如图 4 所示。由图可知,染料激光输出随着入射光脉冲数的增长而逐渐下降。经约 123000 个脉冲后,激光输出降为初始输出的一半,归一化的稳定性为  $10.8 \text{ GJ/mol}$ 。

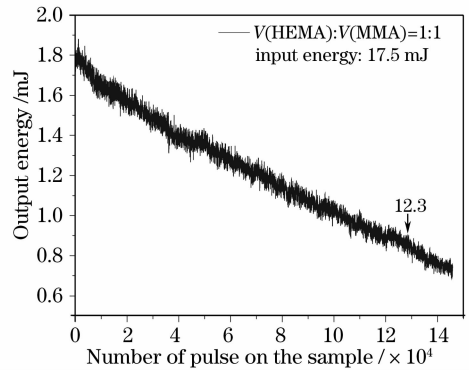


图 4 共聚物基质固体染料激光介质的光稳定性

Fig. 4 Photostability of solid dyes based on copolymers

## 4 结 论

制备了 MMA 与 HEMA 共聚物为基质的固体染料激光介质,研究了(HEMA:MMA)体积比对介质的光谱特性和输出特性的影响。研究发现介质均具有 340~400 nm 和 475~540 nm 两个宽带吸收带。介质具有 530~580 nm 约 50 nm 的宽带荧光发射谱,说明利用介质可以实现宽带调谐。与同条件下的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基质的固体染料激光介质相比,添加 HEMA 后使激光谱的峰值波长红移约 4 nm。利用 10 Hz 重频调 Q 的 Nd:YAG 的倍频光纵向抽运固体染料激光介质,研究了介质的输出特性。研究发现,介质抽运阈值小于  $10 \text{ mJ/cm}^2$ 。HEMA 含量存在一个使得介质的斜率效率达到最高的最佳值,在 HEMA 体积分数为 25% 的介质中得到最高的斜率效率为 56.2%。在脉冲输入能量约 17.5 mJ 的情况下,介质经约 123000 个抽运脉冲后,染料激光输出下降为初始输出的一半,归一化的稳定性为  $10.8 \text{ GJ/mol}$ 。研究结果表明,已经制备了具有一

定实用价值的固体染料激光介质。

### 参 考 文 献

- 1 B. H. Soffer, B. B. McFarland. Continuously tunable, narrow-band organic dye lasers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1967, (10): 266~267
- 2 O. G. Peterson, B. B. Snavely. Stimulated emission from flashlamp-excited organic dyes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1968, (12): 238~240
- 3 K. M. Dyumaev, A. A. Manenkov, A. P. Maslyukov *et al.*. Dyes in modified polymers: problems of photostability and conversion efficiency at high intensities[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992, **9**(1): 143~151
- 4 Robert E. Hermes, Toomas H. Allik, J. Suresh Chandra *et al.*. High-efficiency pyrromethene doped solid-state dye lasers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(7): 877~879
- 5 Mark D. Rahn, Terence A. King. Comparison of laser performances of dye molecules in sol-gel, polycom, ormosil, and poly(methyl methacrylate) host media[J]. *Appl. Opt.*, 1995, (34): 8260~8271
- 6 A. Costela, I. Garcia-Moreno, J. M. Figuera *et al.*. Solid state dye laser based on coumarine 540A-doped polymeric matrices[J]. *Opt. Commun.*, 1996, **130**: 44~50
- 7 Wu Sixin, Zhu Congshan, Xiang Shiqing *et al.*. Study of the dye doped and SiO<sub>2</sub> based blue band solid laser materials[J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **A26**(6): 555~559
- 武四新,朱从善,向世清等. 染料掺杂的 SiO<sub>2</sub> 基蓝光波段固体激光材料的研究[J]. *中国激光*, 1999, **A26**(6): 555~559
- 8 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. 溶胶-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
- 9 Shirin M. Giffin, Iain T. McKinnie, William J. *et al.*. Wadsworth. Solid state dye lasers based on 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate co-polymers [J]. *Opt. Commun.*, 1999, (161): 163~170
- 10 Oscar G. Calderón, J. M. Guerro, A. Costela *et al.*. Laser emission of a flash-lamp pumped Rhodamine6G solid copolymer solution[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(1): 25~27
- 11 Xie Xudong, Hu Lili, Huang Guosong *et al.*. Preparation and study of copolymer solid-state dye lasers[J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **27**(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, **27**(4): 307~311
- 12 A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre. Polymeric solid-state dye lasers; Recent developments[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, (5): 4745~4763