

溶剂折射率对 Rh6G 液体随机激光输出特性的影响

易家玉¹ 冯国英^{1*} 杨丽玲¹ 姚轲¹ 杨超¹ 周寿桓^{1,2}

(¹ 四川大学电子信息学院, 四川 成都 610065; ² 华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘要 通过选择甲醇、乙醇、乙二醇和二甲基亚砷四种不同折射率液体作为溶剂溶解分散掺杂有尺寸为 100 nm 的 AlN 纳米粒子的罗丹明 6G(Rh6G)激光染料,制备出了不同折射率溶剂的 Rh6G 随机激光体系。分别测量了这些体系的随机激光光谱和阈值,研究了在溶剂的折射率不同的随机激光体系中光谱、阈值特性与溶剂折射率的关系。对于光谱特性,发现随溶剂的变化,随机激光峰值位置发生明显变化,这主要是由溶剂的吸收位置不同所导致的;在阈值特性方面,观察到阈值随着溶剂折射率的增大而增大。通过引入米氏散射理论,解释了产生这种阈值变化特征的原因是溶剂折射率增大会使随机激光体系的散射强度减小、传输自由程增大。

关键词 激光器;罗丹明 6G;随机激光;折射率;米氏散射;阈值;光谱

中图分类号 TN248 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201340.0502007

Dependence of the Rh6G Random Laser Behavior on Different Refractive Indices of Solvent

Yi Jiayu¹ Feng Guoying¹ Yang Liling¹ Yao Ke¹ Yang Chao¹ Zhou Shouhuan^{1,2}

(¹ College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China)
(² North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract Rh6G random laser systems are obtained by choosing four solvents (methanol, ethanol, glycol, dimethylsulfoxide) with different refractive indices to disperse Rh6G mixed with 100 nm AlN spherical nanoparticles. It is experimentally investigated that the spectral and threshold characteristics of the Rh6G random laser behaviors. As for the spectra, typical emission evolution spectra are observed. The peak positions vary with the change of solvents, and the reason for the variation is the absorption of the samples. For the threshold feature, the experimental results indicate that the threshold of the random laser depends on the refractive index of the surrounding solvents. The larger the refractive index of scatterers or smaller the refractive index of solvent is, the smaller the threshold will be. The theoretical explanation based on Mie scattering theory for this phenomenon is made. The low threshold random laser is attributed to low refractive index of solvent, which influences the scattering strength, leading to a smaller transport mean free path.

Key words lasers; Rh6G; random laser; refractive index; Mie scattering; threshold; spectrum

OCIS codes 140.2050;140.3430; 290.5850; 290.4210; 290.4020

1 引言

随机激光是光波在随机增益介质中的受激辐射现象,其相干反馈是通过光波的多重散射形成环形微腔来实现的。早在 20 世纪 60 年代 Ambartsumyan 等^[1]就在理论上提出了随机介质中的激光辐射的概念,但是却未能受到人们重视;直到

1994 年 Lawandy 等^[2]在掺杂有 TiO₂ 的罗丹明 (Rh) 溶液中观察到了激光辐射现象,文献[1]开创性的工作才重新受到关注,同时也掀起了对随机激光的研究热潮。2008 年 Türeci 等^[3]从理论上解释了随机激光的光谱和场分散等特性,极大地推动了随机激光的研究。国内在随机激光领域也开展了大

收稿日期: 2012-11-15; 收到修改稿日期: 2013-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(60890200)与国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(10976017)资助课题。

作者简介: 易家玉(1988—),男,博士研究生,主要从事激光技术与激光材料等方面的研究。E-mail: 331871092@qq.com

导师简介: 周寿桓(1937—),男,中国工程院院士,主要从事激光技术方面的研究。

* 通信联系人。E-mail: guoying_feng@yahoo.com.cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

量的研究,何本桥等^[4]研究了液晶体系随机激光,李志全等^[5]进行了氧化锌随机激光器脊状波导外延层的设计研究,李欣等^[6]则研究了含随机介质的光子晶体波导特性,刘大禾等^[7]设计了极弱散射结构中的随机激光器。迄今为止,在多种随机介质与系统中都发现了随机激光现象,如掺杂有散射颗粒的激光染料液体^[2,8]、光纤^[9]、半导体材料^[10]以及掺杂有纳米散射颗粒的高分子薄膜^[11]。因为结构简单、成本低廉、出光容易,随机激光在图像处理、光输出甚至医药学上都有潜在的应用价值。

掺杂散射粒子的激光染料溶液是一种典型的液体随机激光介质。影响这种介质的随机激光光谱的因素很多,人们已经详细研究了散射粒子尺寸、染料浓度等因素^[8,12],但是另一个重要的影响因素——溶剂的折射率却鲜被研究。本文从实验及理论两方面研究了溶剂折射率对掺杂散射粒子液体随机介质的激发光谱的影响。通过选择甲醇等四种不同折射率的液体作为溶剂溶解分散掺杂有 AlN 纳米粒子的罗丹明 6G(Rh6G)激光染料,制备出了不同折射率溶剂的 Rh6G 随机激光体系。测量了这些体系的随机激光光谱与阈值,研究了在不同随机激光器体系中光谱、阈值特性与溶剂的关系。对于光谱特性,发现随着溶剂折射率的变化,随机激光峰值位置发生明显变化,这主要是由溶剂的吸收位置不同所导致的;在阈值特性方面,观察到阈值随着溶剂折射率的增大而增大,这是因为溶剂折射率增大会使随机激光体系的散射强度减小,使传输自由程增大。

2 样品制备及激光测试

实验中选择甲醇(MeOH, $n = 1.33$)、乙醇(EtOH, $n = 1.36$)、乙二醇(MEG, $n = 1.43$)和二甲亚砜(DMSO, $n = 1.47$)作为溶剂来分散掺杂有 AlN ($n = 2.1$)散射粒子的 Rh6G 激光染料。散射粒子的平均尺寸为 100 nm。散射粒子与 Rh6G 的浓度分别为 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

每一个样品都分别装在厚度为 10 mm 的比色皿中,选用中心波长为 532 nm 的光参变振荡激光器(INNOLAS)对其进行抽运。抽运激光脉宽为 7 ns,频率为 10 Hz。抽运光束经过一个焦距为 7 cm 的透镜聚焦于比色皿中,光斑的直径约为 0.1 mm^2 。随机激光光谱是利用光栅光谱仪(Princeton Instrument SP2750)测试的。如图 1 所示,采用了反射式的测试方法,即在抽运激光入射的表面测试样品的荧光激发

谱,相似的方法在文献[13]中有所报道。图中能量计是用来检测抽运激光输出能量的稳定性的。为了避免纳米散射颗粒的团聚与沉淀,在每一次测试实验前都将样品进行超声振荡 0.5 h。

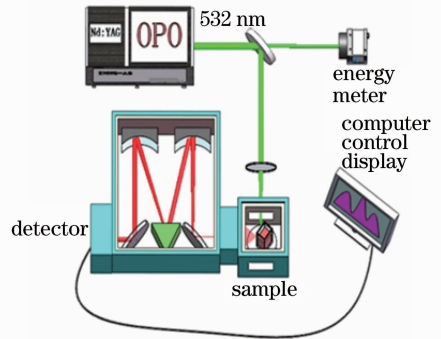


图 1 样品随机激光光谱测试系统

Fig. 1 Random laser measurement system

3 实验结果及讨论

3.1 随机激光光谱特性

图 2 显示的是用不同溶液分散的混合有 AlN 散射粒子的 Rh6G 染料的随机激光激发谱(其抽运激光波长为 532 nm),图 2 各子图所对应的溶剂分别为甲醇、乙醇、乙二醇与二甲亚砜。可以看出,这是典型的随机激发谱。例如 AlN-Rh6G-MeOH [图 2(a)],当抽运激光能量较低时(0.012 mJ/pulse),只能观察到 Rh6G 较宽的荧光谱;当抽运能量在阈值(0.283 mJ/pulse)附近时,在 585 nm 附近出现一个半峰全宽(FWHM)较窄(约为 7 nm)的激发峰,这是光多次散射后形成的随机激光输出;当抽运光能量继续增大时,585 nm 处的尖峰越来越强,FWHM 几乎不再变化;当抽运光能量远大于阈值(3.7 mJ/pulse)时,随着抽运激光能量的继续增加,峰值强度几乎不再变化,这是由于反转粒子数达到最大值,随机激光达到饱和。值得注意的是,在整个激发过程中都没有出现如文献[14]所报道的超窄(FWHM 小于等于 1 nm)的一系列尖峰,可以用抽运激光的脉宽来解释这个现象。实验中所用抽运激光的脉宽为 7 ns,而文献[14]中的为 25 ps。在 7 ns 的脉冲时间内,光能传播 2.1 m 的距离,已经可以充分完成模式竞争,故最后出现一个在模式竞争中胜出的主峰;而对于 25 ps 的脉冲时间,光波的传播距离约为 7.5 mm,在这么短的距离内还不足以充分地完成模式竞争,从而出现多个不同纵模的超窄小尖峰。文献[15]中报道了相似的实验现象。

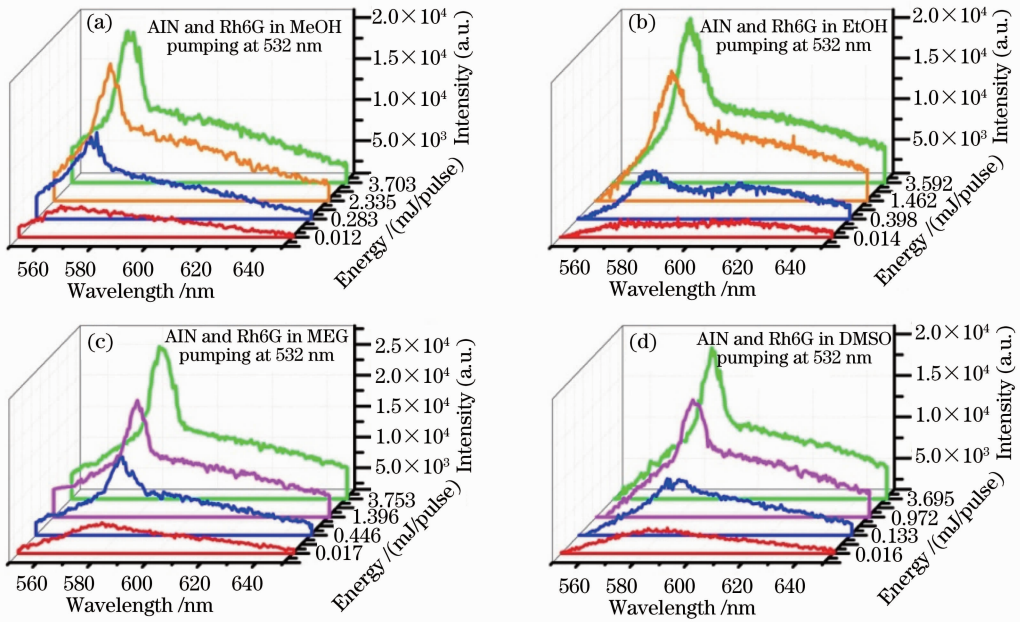


图 2 在不同溶液中分散的混合有 AlN 散射粒子的 Rh6G 染料的随机激光激发谱

Fig. 2 Random laser emission spectra of Rh6G with AlN nanoparticles dispersed in different solvents

如图 3(a)所示,通过对比不同溶剂分散 Rh6G 样品的随机激发光谱,可以发现随机激光峰的位置随着溶液的不同而发生了明显的变化。当抽运激光的能量为 2.5 mJ/pulse 时,不同溶剂 MeOH(绿色曲线)、EtOH(蓝色曲线)、MEG(红色曲线)和 DMSO(黑色曲线)所对应的 Rh6G 的随机激光峰值位置分别为 570、578、583、589 nm。经过分析,可以发现是样品的光吸收特性造成了这种现象。图 3(b)所展示的是溶解在不同溶剂中的分散有 AlN 的 Rh6G 染料样品的透射光谱。将样品的随机激光峰值位置与透射光谱中相应的位置做了详细的对比,能够明显地看出峰值位置的变化与样品透射率的变化是相关的。

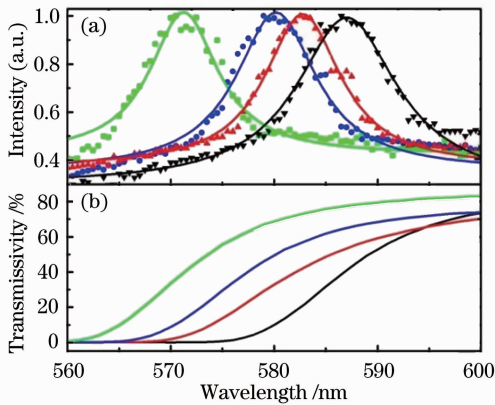


图 3 不同溶剂样品的(a)随机激光峰值位置与(b)透射光谱的对比

Fig. 3 (a) Peak positions and (b) transmission spectra of random lasers based on different solvents

化是相关的。样品对 Rh6G 荧光的再吸收会减弱形成激光的反馈,样品吸收比较强的波长位置不容易形成足够的反馈而输出随机激光。因此在 Rh6G 的荧光最大值附近,MeOH 样品的吸收波长最短,随机激光峰的位置也更靠近短波长;随着 EtOH、MEG、DMSO 样品的吸收波长的红移,随机激光峰的位置更靠近长波长。

3.2 随机激光阈值特性

阈值变化是随机激光的另一个重要特性。随机激光的阈值定义为 FWHM 迅速下降到一个稳定值时^[8],或激光峰的峰值强度迅速上升时的抽运激光能量。图 4 所示为混合有 AlN 纳米颗粒的 Rh6G 溶解于 DMSO 溶液 (AlN-Rh6G-DMSO) 形成的随

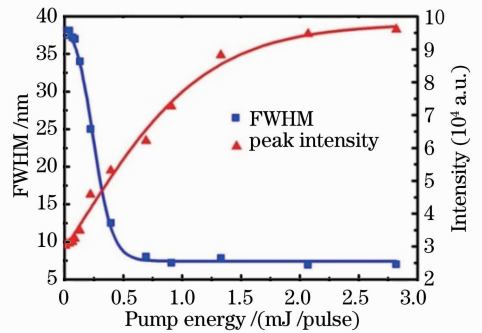
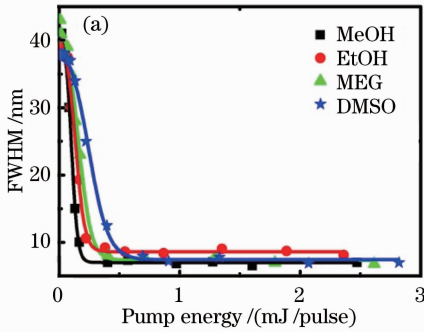


图 4 AlN-Rh6G-DMSO 随机激光系统的激光 FWHM 与峰值强度随抽运激光能量的变化曲线

Fig. 4 Variations of FWHM and peak intensity as functions of pump energy for AlN-Rh6G-DMSO random laser system

机激光系统的 FWHM 与峰值强度随抽运激光能量的变化。从 FWHM 的角度考虑,当抽运能量较小时,FWHM 约为 40 nm;随着抽运能量逐渐增大,FWHM 出现一个迅速减小的过程,当抽运能量为 0.58 mJ/pulse 时,FWHM 达到最小值 7 nm,最后稳定在这附近(即使抽运能量进一步增大也不再有较大变化)。从峰值强度可以看出,样品出现了激光的特性,在抽运能量达到一定值时,峰值强度不随抽运能量的增加而继续增加,出现了增益饱和的情况。这是由于抽运的体积有限,增益介质的增益也是固定的,粒子数反转达到了最大值。

为了研究不同溶液对 Rh6G 随机激光阈值的影响,



测试了不同溶液条件下的随机激光阈值。图 5(a)为溶解在不同溶液中 Rh6G 随机激光的 FWHM 随抽运激光强度的变化,图 5(b)则是峰值强度随抽运强度的变化(由于在不同溶液中的 Rh6G 随机激射峰值相差较大,故对其进行了归一化处理)。从图中可以看出,在不同的溶液中的 FWHM 与峰值强度的变化趋势是基本一致的,但是出现拐点的位置却不同,即阈值不同。AlN-Rh6G-MeOH/EtOH/MEG/DMSO 的阈值分别为 0.58、0.49、0.31、0.25 mJ/pulse。经过分析,将这种激射阈值的不同归因于溶剂的折射率不同。

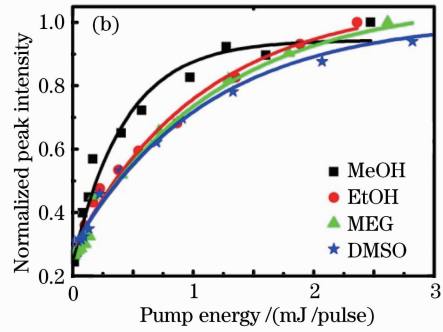


图 5 不同溶剂条件下的 Rh6G 随机激光系统的(a)FWHM 与(b)峰值强度随抽运激光能量的变化曲线

Fig. 5 Variations of (a) FWHM and (b) peak intensity as functions of pump energy for different random laser systems

随机激光的产生机制是光波在具有高增益、强散射的介质中传播并被散射颗粒多次散射放大,形成一个闭合回路或者闭合环,这种闭合回路或者闭合环类似于激光器的谐振腔,可以提供反馈从而实现激光输出^[16]。可见,光波的散射是形成随机激光的重要条件也是影响随机激光输出的一个重要因素。由于激射光波波长为 580 nm 左右,散射颗粒尺寸为 100 nm,这两者的尺寸可比拟(无远大于或远小于),故属于米氏散射。因此,可以利用米氏散射理论计算出平均散射自由程:

$$l_s = \frac{1}{\sigma_{sca}\rho}, \quad (1)$$

式中 ρ 为散射粒子的浓度, σ_{sca} 是散射截面积。散射截面积可以利用下面的过程来计算。对于球形粒子,其散射截面积由贝塞尔方程的解 $\Psi_i(\rho)$ 与 $\xi_i(\rho)$ 决定:

$$\Psi_i(\rho) = \rho j_i(\rho), \quad (2)$$

$$\xi_i(\rho) = \rho h_i^{(1)}(\rho), \quad (3)$$

式中 $j_i(\rho)$ 与 $h_i^{(1)}(\rho)$ 分别为球形贝塞尔方程的第一项与第三项, i 取正整数。那么米氏散射的散射系数 a_i 与 b_i 可以由如下的计算公式求得:

$$a_i = \frac{m\Psi_i(mx)\Psi_i'(x) - \Psi_i(x)\Psi_i'(mx)}{m\Psi_i(mx)\xi_i'(x) - \xi_i(x)\Psi_i'(mx)}, \quad (4)$$

$$b_i = \frac{\Psi_i(mx)\Psi_i'(x) - m\Psi_i(x)\Psi_i'(mx)}{\Psi_i(mx)\xi_i'(x) - m\xi_i(x)\Psi_i'(mx)}, \quad (5)$$

式中 m 表示周围环境折射率 n_{sur} (即溶剂的折射率 n_{sol})与散射颗粒折射率 n_{sca} 之间的比值,即 $m = n_{sca}/n_{sur}$; x 为尺寸参数, $x = ka$, k 为入射光波数, a 为散射粒子的半径。

利用米氏散射理论,可以得到散射截面积:

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i+1)(|a_i|^2 + |b_i|^2). \quad (6)$$

对于随机激光阈值的描述,光子传输平均自由程 l_t 是一个重要的参数,其定义为一个光子在其运动方向被随机化之前所迁移的平均距离。光子迁移平均自由程是影响随机激光阈值的一个重要参数^[17]。传输平均自由程 l_t 与散射平均自由程 l_s 是相关的:

$$l_t = \frac{l_s}{1 - \langle \cos \theta \rangle}, \quad (7)$$

式中 $\langle \cos \theta \rangle$ 是散射角的平均余弦值。对于米氏散射, $\langle \cos \theta \rangle \approx 0.5$ 或者 $l_t \approx 2l_s$ ^[17]。

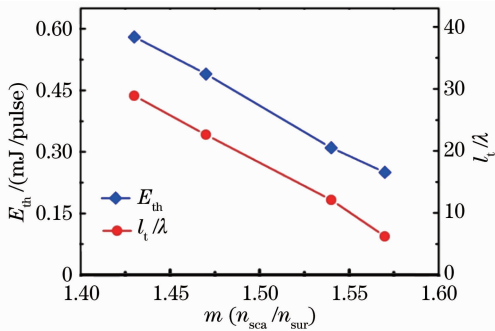
因此,在代入实验中的各项参数(散射粒子的浓度与半径、粒子与溶剂的折射率等)后,可以计算得到在不同溶液中的光子迁移平均自由程,如表 1 所示。

表 1 不同溶液条件下随机激光的 m 、 E_{th} 和 l_1 Table 1 m , E_{th} , l_1 of different groups based on different solvents

Group	1	2	3	4
Scatterers (refractive index)	AlN (2.1)	AlN (2.1)	AlN (2.1)	AlN (2.1)
Solvents (refractive index)	DMSO (1.47)	MEG (1.43)	EtOH (1.36)	MeOH (1.33)
m	1.43	1.47	1.54	1.57
$E_{th}/(\text{mJ}/\text{pulse})$	0.58	0.49	0.31	0.25
l_1/λ°	28.9	22.6	12.1	6.2

* λ is the random lasing peak wavelength

通过图 6 可以更方便地对比 m 、 E_{th} 、 l_1 之间的关系,随着折射率差的增加,随机激光的阈值与光子平均自由程都在减小,且两者的变化趋势基本一致。由于所选的散射粒子都是 AlN,因此影响折射率差的因素只有周围环境的折射率,即溶剂的折射率,溶剂的折射率越小则折射率差越大。这样的结论与随机激光产生的基本原理是吻合的:折射率差是影响其散射强度的一个重要因素。随着介质间折射率差的增大,光在介质中的散射强度会变强。散射强度越强则散射的光子数就越多且光子传输平均自由程就越小,那么基于散射的反馈就越强,从而使得激光阈值降低。

图 6 E_{th} 、 l_1/λ 随折射率比值 m 的变化趋势图Fig. 6 Functional dependences of E_{th} and l_1/λ on m

同时当介质之间的折射率差较大时,光在介质间散射的散射角也较大,那么在较小的范围内就能形成环形闭合腔[图 7(a)]^[18];而介质间的折射率差较小时,散射角更小,则需要较大的范围才能形成环形闭合腔。在越小的范围内形成环形闭合腔,光波的传输距离就越短,从而就更容易获得受激辐射、实

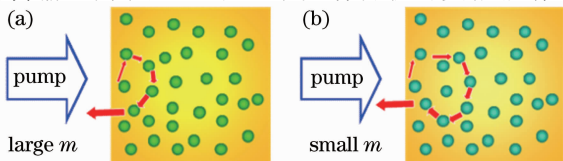


图 7 不同介质折射率差情况下的随机激光原理示意图

Fig. 7 Schematic illustration of the random laser at different solvents with different refractive indices

现光放大,最终产生激光输出。

通过上述理论研究,可以发现通过选择合适的溶剂可以优化液体随机激光系统。由于随着介质间折射率差的增大,光在介质中的散射强度就变强而导致阈值变小,所以可以选择与散射粒子折射率差值较大的溶剂,获得阈值较小的随机激光系统。对于随机激光的光谱优化,需要根据溶剂对光谱的吸收特性选择适当的溶剂,如在本实验中选择 DMSO 可得到长波随机激光而 MeOH 则获得短波随机激光,因此须对溶剂的吸收特性进行研究进而优化光谱特性。

4 结 论

通过选择甲醇、乙醇、乙二醇和二甲亚砷四种不同折射率液体作为溶剂溶解分散掺杂有 AlN 纳米粒子的 Rh6G 激光染料,制备出了不同折射率溶剂的 Rh6G 液体随机激光体系。测量了这些体系的随机激光光谱与阈值,研究了在不同随机激光体系中光谱、阈值特性与溶剂的关系。

对于光谱特性,发现随着溶剂的变化,随机激光峰值位置发生明显变化。通过测试样品的光吸收特性发现:溶剂的吸收位置不同是导致随机激光峰值不同的主要原因。在阈值特性方面,观察到阈值随着溶剂折射率的增大而增大。为了理解这种现象,基于米氏散射理论,计算了不同溶剂随机激光体系中的传输平均自由程,研究了折射率与阈值、传输平均自由程之间的关系。发现随着溶剂折射率的增加,溶剂与散射粒子间的折射率差变小,光在介质中的散射强度变强。散射强度越强则散射的光子数就越多且光子传输平均自由程就越小,那么基于散射的反馈就越强,从而使得激光阈值降低。

参 考 文 献

- 1 R. Ambartsumyan, N. Basov, P. Kryukov *et al.*. Laser with nonresonant feedback[J]. *JETP Lett.*, 1966, **3**(6): 167~169
- 2 N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes *et al.*. Laser action in strongly scattering media [J]. *Nature*, 1994,

- 368(6470): 436~438
- 3 H. E. Türeci, L. Ge, S. Rotter *et al.*. Strong interactions in multimode random lasers [J]. *Science*, 2008, **320** (5876): 643~646
 - 4 He Benqiao, Liao Qing, Huang Yong. Random lasing in a cholesteric liquid crystal polymer solution[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1477~1480
何本桥, 廖青, 黄勇. 胆甾型液晶溶液膜中的随机激光[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1477~1480
 - 5 Li Zhiquan, Liu Wei, Niu Liyong *et al.*. Design and study of ZnO ridge-waveguide random extension layer[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(11): 1102014
李志全, 刘玮, 牛力勇等. 氧化锌随机激光器脊状波导外延层的设计研究[J]. *中国激光*, 2011, **38**(11): 1102014
 - 6 Li Xin, Yang Ming, Guo Shiliang *et al.*. Characteristics of photonic-crystal waveguides with random media[J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(10): 1006001
李欣, 杨明, 郭士亮等. 含随机介质的光子晶体波导特性[J]. *中国激光*, 2012, **39**(10): 1006001
 - 7 Liu Dahe, Shi Jinwei, Chen Shujing *et al.*. Random laser in weakly scattering structures [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(9): 0900127
刘大禾, 石锦卫, 陈淑静等. 极弱散射结构中的随机激光器[J]. *光学学报*, 2011, **31**(9): 0900127
 - 8 L. Yang, G. Feng, J. Yi *et al.*. Effective random laser action in rhodamine 6G solution with Al nanoparticles[J]. *Appl. Opt.*, 2011, **50**(13): 1816~1821
 - 9 S. A. Babin, A. E. El-Taher, P. Harper *et al.*. Tunable random fiber laser[J]. *Phys. Rev. A*, 2011, **84**(2): 021805
 - 10 T. Takahashi, T. Nakamura, S. Adachi. Blue-emitting ZnSe random laser[C]. *SPIE*, 2010, **7597**: 75971T
 - 11 T. Zhai, X. Zhang, Z. Pang *et al.*. Random laser based on waveguided plasmonic gain channels [J]. *Nano Lett.*, 2011, **11**(10): 4295~4298
 - 12 J. Kitur, G. Zhu, M. Bahoura *et al.*. Dependence of the random laser behavior on the concentrations of dye and scatterers[J]. *J. Optics*, 2010, **12**(2): 024009
 - 13 K. Totsuka, M. A. I. Talukder, M. Matsumoto *et al.*. Excitation-power-dependent spectral shift in photoluminescence in dye molecules in strongly scattering optical media[J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(1): 50~53
 - 14 S. Mujumdar, V. Türeci, R. Torre *et al.*. Chaotic behavior of a random laser with static disorder [J]. *Phys. Rev. A*, 2007, **76**(3): 033807
 - 15 T. Zhai, Y. Zhou, S. Chen *et al.*. Pulse-duration-dependent and temperature-tunable random lasing in a weakly scattering structure formed by speckles [J]. *Phys. Rev. A*, 2010, **82**(2): 023824
 - 16 H. Cao. Lasing in random media[J]. *Waves in Random Media*, 2003, **13**(3): R1~R39
 - 17 H. Cao. Review on latest developments in random lasers with coherent feedback[J]. *J. Physics A: Mathematical and General*, 2005, **38**(49): 10497
 - 18 J. Yi, G. Feng, L. Yang *et al.*. Behaviors of the Rh6G random laser comprising solvents and scatterers with different refractive indices[J]. *Opt. Commun.*, 2012, **285**(24): 5276~5282

栏目编辑: 李文喆