

染料掺杂的 SiO₂ 基近紫外波段 固体激光材料的研究

武四新 朱从善

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 采用溶胶-凝胶技术合成了掺杂近紫外波段激光染料 BPBD-365 的 SiO₂ 基固体材料。用波长为 308 nm 的 XeCl 激光器作泵浦源, 横向泵浦获得了峰值波长为 364 nm 的激光输出。在泵浦光能量为 10 mJ 时激光输出达到 0.20 mJ, 转换效率为 2.0%。

关键词 溶胶-凝胶, 染料, 准分子激光器, 横向泵浦。

1 引 言

短波长激光在光通讯、光存储等领域有广阔的应用前景, 目前世界范围内都在积极研究开发短波长的激光器。除采用倍频技术外, 短波长固体激光器多以 II-VI 族半导体 ZnSe 和 III-V 族半导体 GaN 基材料制成。目前半导体材料制成的商用激光器的基频光波长最短为 480 nm。但半导体晶体的生长条件极为苛刻, 给实际应用带来不便。

通过溶胶-凝胶法制备染料掺杂的无机材料是一种简易的途径, 而且发光波段在蓝绿光甚至更短的波段的高纯激光染料已有商品, 若能找到合适的基质将其掺进去, 就可以制备成多种短波长激光工作物质, 且成本较半导体晶体生长要低得多。然而, 由于通常用溶胶-凝胶法合成各种基质材料在短波范围内透光性较差, 人们在改善基质的性能方面做了有效的工作, Larrue 等人采用浸渍技术^[1, 2], Lam 等人采用浓 HCl 作催化剂^[3-5]使基质在短波范围的透光性能和机械强度都有所提高, 为实际应用提供了可能性。本工作用正硅酸乙酯为前躯体, 通过溶胶-凝胶工艺制备出了近紫外波段的激光染料 BPBD-365 掺杂的 SiO₂ 固体激光材料, 用 308 nm 的 XeCl 准分子激光器作泵浦源, 用横向泵浦的方式, 研究了该类材料的激光性质。

2 实验部分

2.1 样品制备

所研究的固体激光材料由正硅酸乙酯(TEOS)经过水解-聚合而制得。在原始溶液中, 各成分的比例为: 正硅酸乙酯·乙醇·乙二醇·盐酸·水 = 1·4·4·0.1·10(摩尔比)。先将正硅酸乙

酯、乙醇、乙二醇、盐酸按所需比例混合后,在室温下磁力搅拌 10 分钟,然后再加入水,在室温下搅拌 20 分钟后加入染料,使染料在原始溶液中的浓度达到 2.0×10^{-4} mol/L,为了使染料能完全溶解,在室温下用强超声波清洗器至少振荡 10 分钟,等溶胶完全澄清后封口,放入 60°C 的干燥箱内干燥 2 天,开口后再在 60°C 的干燥箱中陈化 4 天即得所需的样品。

实验中,所有的化学试剂都是分析纯(A. R)。激光染料 BPBD-365 购自 Exciton of Dayton company (U. S. A)。最终形成的固体凝胶的尺寸为 $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 。由于是在两端面抛光平行的石英槽中成型,样品本身有较好的平行端面,因而在进行激光实验时未对样品作进一步的抛光处理。

2.2 光谱性质的测量

材料的吸收光谱用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/Vis/Nir 谱仪在室温下测得,染料掺杂浓度为 1.0×10^{-4} mol/L; 荧光光谱图由 HITACHI 650-60 谱仪在室温测得,染料掺杂浓度为 2.0×10^{-4} mol/L。 SiO_2 基材料的厚度均为 5 mm。

2.3 激光性能测试

实验装置如图 1 所示。作为泵浦源的 XeCl 准分子激光器的脉冲重复频率为 1 Hz。XeCl 激光器光束通过柱面镜聚焦后直接横向照射在凝胶样品上,焦距为 16 cm。凝胶样品片的光学增益长度为 20 mm。用来探测激发能的能量检测计的灵敏度为 0.01 mJ。

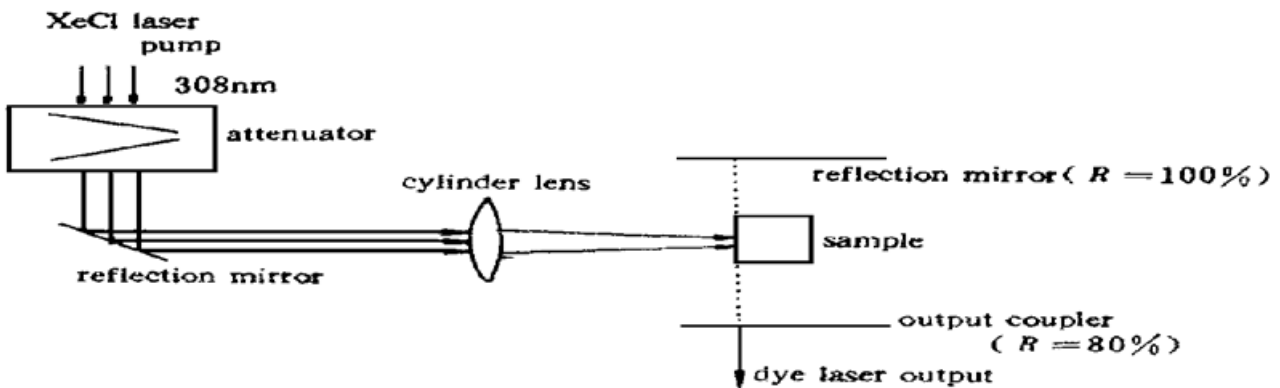
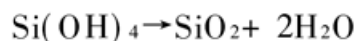
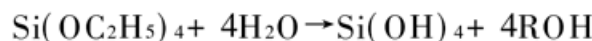


Fig. 1 Laser oscillation of the dye-doped silica gel

3 结果与论

3.1 材料制备的溶胶-凝胶过程

在前驱体的水解和聚合形成 SiO_2 :



为了使材料有较好的机械性能和更大范围的透光性质, 1) 在原始溶液中加入了一定量的乙二醇(是作为干燥控制化学添加剂加入的), 可以控制水解和聚合速度, 从而也影响孔径的分布和干胶的应力, 并且乙二醇代替甲酰胺作为干燥控制化学添加剂, 对防止材料的潮解也有一定的好处; 2) 用 HCl 作催化剂, HCl 的引入使溶胶-凝胶反应过程中的 pH 值控制在 2 左右。由于强酸的催化, 使材料结构很致密, 微孔孔径小, 光散射损失小, 在 260 nm 左右仍然具有良好的透光性能。

3.2 光谱性质

由于未掺杂有机染料的 SiO₂ 基质材料的透光范围可延伸至 260 nm, 在准分子激光器的输出波长 308 nm 处, 基质材料有很好的透光性能(达到 80%)。图 2 是染料在溶液及在凝胶中的吸收光谱, 相比较可发现: 在两种介质中, BPBD-365 染料的吸收峰形状和位置基本上没有变化; 在乙醇溶液中和在 SiO₂ 凝胶材料中的吸收峰最大位置分别位 304 nm 和 310 nm。(b) 曲线中 285 nm 以下紫外区的吸收主要来自凝胶基质的吸收。

图 3 是 BPBD-365 染料的荧光光谱。凝胶中与溶液中的曲线相比较, 除了峰值的最大位置稍有红移(由 364 nm 移至 370 nm)之外, 波型和荧光强度均没有明显的差别。由此可以认为该染料在掺入二氧化硅凝胶中之后, 仍保持了其自身固有的能级结构。至于染料的吸收光谱和激发光谱在凝胶材料中的稍微的红移, 是由于溶剂化和二氧化硅基质的局部环境的影响所致^[6]。因为在 SiO₂ 凝胶材料微孔结构中, 最后总残留少量的化学试剂, 如水、乙二醇、乙醇等, 而且 SiO₂ 玻璃的笼状结构也呈现出极性、微酸的氛围。

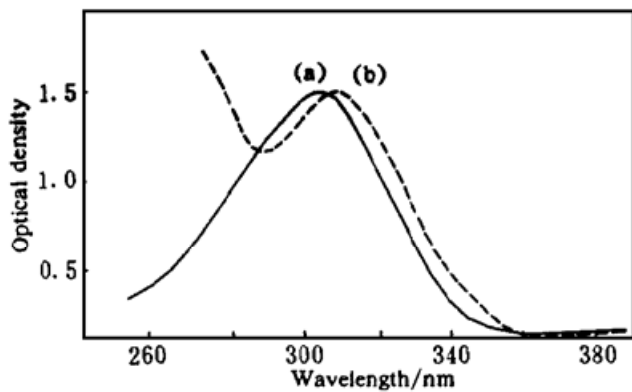


Fig. 2 Absorption spectrum of BPBD-365 in different hosts. (a) In ethanol solution, (b) In silica gel

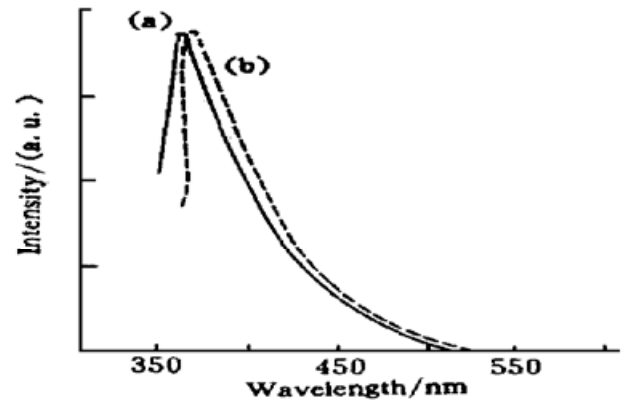


Fig. 3 Emission spectrum of BPBD-365 dissolved in ethanol (a) and doped in silica gel (b) excited with wavelength 305 nm

3.3 激光性质

采用图 1 所示的实验装置, 当 XeCl 激光束通过柱面镜线性聚焦后横向照射在样品上, 入射光的强度为 1.0 mJ 时, 便有清晰的光点从样品沿着光轴的方向发射出来。而在乙醇溶液时, 产生可观察激光光点的泵浦强度为 0.25 mJ, 图 4 为 BPBD-365 在乙醇和在凝胶中的脉冲波形。从图中可知, 在这两种介质中, 脉宽都仅为 5~6 ns, 较 XeCl 准分子激光器的脉宽大大压缩了。

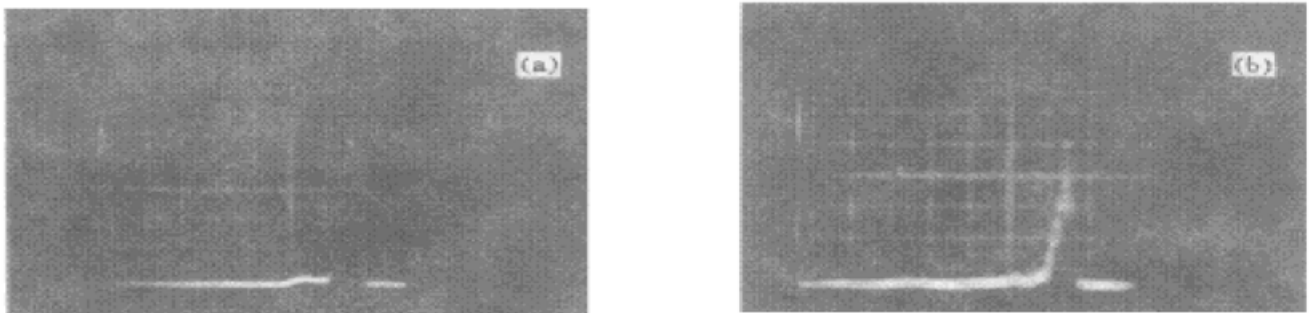


Fig. 4 Laser pulse of BPBD-365 in different media; time scale 10 ns. (a) In ethanol, (b) In silica gel
在凝胶样品中, 当入射光强度达到 10 mJ 时, 输出激光的单脉冲能量可达到 0.20 mJ, 转

化效率为 2.0%，与相同条件下溶液中的转化效率(5%)相比较，还有一定的差距。造成 BPBD-365 在溶液和凝胶固体材料中的激光阈值和激光转化效率较大差别的原因主要有以下几点：

1) 由于凝胶材料中微孔的存在，对激发光和输出激光均有散射作用。

2) 虽然凝胶材料的两端表面很平整，仍未严格达到高精度光学面平度和平行度，从而使激光的损失增大。但是由于材料结构本身的原因，对其进行光学加工还不是很理想，凝胶固体的可加工性，正在通过优化溶胶-凝胶过程以求解决。

3) 由于该短波长激光染料为非极性分子，而所用的原始溶液中的组份大都为极性分子，故其在极性的溶胶原始溶液中的溶解度很小，使最后在固体材料中的浓度还未能达到在溶液中用于激光性质实验时的浓度，这也是造成在凝胶材料中的激光输出效率较低的原因。另外，如果能将样品加工成布儒斯特角的话，将会提高输出激光的转化效率。

为了评价 BPBD-365 掺杂的凝胶 SiO₂ 材料的激光的实用性，测定了不同泵浦激发能条件下，激光输出能量与激发脉冲次数的关系。当入射光的强度在 10 mJ 时，经过几千次的 XeCl 激光脉冲光泵浦，凝胶固体样品表面没有明显的损伤，364 nm 波长激光的输出强度降低的幅度不超过 20%，如表 1 所示。表中的激光脉冲是这样测得的：在调好光路之后，先测定第一个泵浦脉冲后的激光输出，然后分别测定经过 10、100、500、1000、2000 个泵浦脉冲之后相应的激光输出能量。当将泵浦光强度增至 25 mJ 时，起始激光转化效率仍达到 1.7%，但激光的衰减较为明显，测定经过 200 次以上重复泵浦后的激光输出，呈现一倍以上的衰减。再将激光强度增至 50 mJ 时，经两三个脉冲之后即出现激光猝灭。因此，选择适当低的泵浦能量，有利于维持稳定的激光输出性能。

Table 1. Attenuation of the laser output

pump energy 10 mJ		pump energy 25 mJ	
number of pump pulses	output energy/mJ	number of pump pulses	output energy/mJ
1	0.20	1	0.43
10	0.20	10	0.41
100	0.20	25	0.37
500	0.19	50	0.33
1000	0.18	100	0.28
2000	0.16	200	0.22

结 论 1) 用溶胶-凝胶方法合成了 BPBD-365 掺杂的 SiO₂ 固体凝胶激光材料。用 308 nm 波长的激光为泵浦源，获得总效率为 2.0% 的 364 nm 激光输出。

2) 在适当的泵浦能量和固定的泵浦部位条件下，上述凝胶固体材料可保持长时间的稳定激光输出。

3) 对上述材料的机械性能和光学均匀性加以改进，激光效率有望进一步提高，有可能成为用作实际应用的近紫外光波段固体激光材料。

参 考 文 献

[1] M. Canva, P. Georges, A. Brun. Semi-humid gels as matrices for laser media. *Proc. SPIE*, 1992, **1758**: 420

~ 431

- [2] M. Canva, P. Georges, A. Brun *et al.*. Impregnated SiO₂ gels used as dye laser matrix hosts. *J. Non-Cryst. Solid*, 1992, **147/148** : 636~ 640
- [3] K. S. Lam, K. Lo, K. H. Wong. Sol-gel silica laser tunable in the blue. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(18) : 3380~ 3383
- [4] K. S. Lam, K. Lo, K. H. Wong. Wideband tuning of a XeCl laser-pumped dye-doped sol-gel silica laser. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1995, **7**(3) : 306~ 308
- [5] Ye Chao, K. S. Lam, K. H. Wong. Output performance of a dye-doped sol-gel silica laser in the near UV. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(25) : 3800~ 3802
- [6] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld. The nature of the silica cage as reflected by spectral change and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(24) : 5956~ 5959

Optical Properties of Dye-Doped Gel Silica in the Near UV

Wu Sixin Zhu Congshan

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 7 January 1998)

Abstract Dye-doped and SiO₂-based solid laser material in blue band was synthesized by sol-gel technique. With 308 nm XeCl laser as pump source, the laser output at 364 nm wavelength was obtained from the material under transverse pumping. In the case of 10 mJ pump energy, the derived blue laser energy can be up to 0.20 mJ.

Key words sol-gel, dye, excimer laser, transverse pump.