

凝胶基质高效可调谐固态染料激光器

张勤远 姜中宏 胡丽丽

(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(sol-gel)工艺制成激光染料掺杂有机改性凝胶玻璃(Ormosil)。用室温下调 Q Nd·YAG 激光器倍频光(532 nm)泵浦凝胶基,成功地获得了高转换效率、长寿命、可调谐固态染料激光器的激光输出。其中 SiO₂-Ormosil 基质 Pyrromethene 597 染料激光器,激光输出阈值低于 10 μJ,斜率效率 $\eta = 61\%$, 550~ 594 nm 波长范围内连续可调谐,激光输出能量下降 10% 所承受的激光脉冲数大于 2.5×10^4 个(激光泵浦频率 1 Hz, 能量密度 1 mJ/cm²)。

关键词 溶胶-凝胶, 激光染料, 固态激光器。

1 引 言

染料激光器具有波长可调谐范围宽广、输出功率较高、吸收和增益容易控制(因染料浓度容易控制)、可产生连续波、Q 开关及超短脉冲输出等优点而得到广泛应用^[1]。采用溶胶-凝胶方法将通常在液体状态下工作的激光染料掺入到固态凝胶基质中,可以实现染料激光器的固态化、小型化和方便化^[2-4],省去了一套庞大的循环、喷流设备,减少了因使用有机溶剂带来的污染。与液体状态下不同,染料分子在固体介质中因热振动引发的能量损耗较少,因而其稳定性高于在液体介质中的稳定性,同时染料分子的聚合现象也大大降低。目前,以凝胶玻璃等胶凝材料为载体的固态染料激光器得到广泛研究^[5-7]。

2 实验方法

材料的制备方法如图 1 所示。图 2 所示为实验得到的 SiO₂-Ormosil 块体形成区(▽),本文选取图中* 点为基体材料组成(成分如表 1)。在得到均匀溶胶后分别加入 Pyrromethene 597、Pyrromethene 567 及 DCM 等激光染料的无水乙醇溶液,染料名义浓度 2×10^{-4} mol/L,溶胶密封于 $\phi 5$ cm \times 6 cm 塑料烧杯中并置于 50℃ 烘箱中。

Table 1. Composition of SiO₂-Ormosil

composition	TEOS	GPTMS	MMA	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	HCl
Molar ratio	0.05	0.05	0.05	0.15	0.30	0.0005
Milliliter value	11.2	11.12	5.33	8.75	5.41	0.3

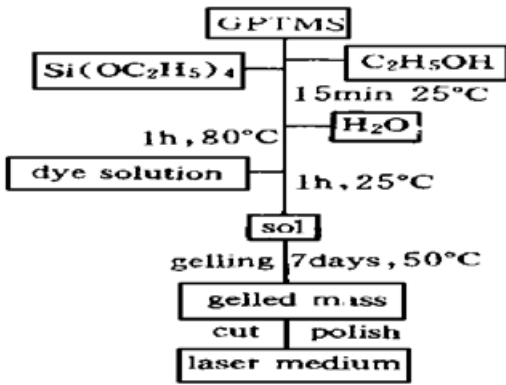
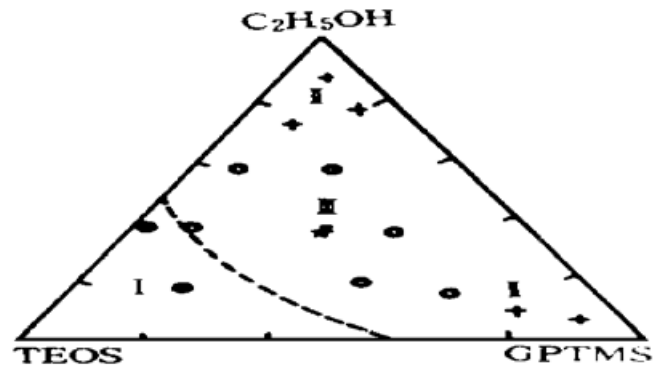


Fig. 1 Schematic representation of the sol-gel process

Fig. 2 Glass forming composition in TEOS-GPTMS-ETOH pseudo-ternary system with $H_2O/TEOS = 6$, $HCl/TEOS = 0.01$. ∇ : gelation area, \square : stability transparent solution, \square : glass forming area

用 Perkin-Elmer Lambda UV/Vis/nIR 分光光度计测试样品透过率, Hitachi 850 分光光度计测试荧光光谱, ASAP 2000 物理吸附仪氮气吸/脱法测试材料气孔率。

3 结果与讨论

3.1 材料性能

表 2 给出了凝胶材料的物性分析结果。研究表明, 本文得到的激光染料掺杂 SiO_2 -Ormosil ($\phi 4 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm}$) 既具备普通溶胶-凝胶玻璃坚硬和优良的机械加工性能, 又具备有机材料的柔韧性。材料致密坚硬, 很容易经手工抛磨得到良好的光学表面。

Table 2. Physical properties of Ormosil-host

	specific surface/(m^2/g)	pore volume/(mL/g)	average pore diameter/nm	density/(g/cm^3)	refractive index	surface laser damage threshold/(GW/cm^2)
SiO_2 gel glass	0.3730	0.01140	122.0	1.395	1.460	7.0
SiO_2 -Ormosil	0.1560	0.00250	5.9	1.408	1.450	3.0
TiO_2 -Ormosil	0.0635	0.00152	7.3	1.461	1.671	2.5

Pyromethene 597 染料掺杂 SiO_2 -Ormosil 的室温透过光谱如图 3 所示, 样品在 530 nm 附近有较强吸收, 300~ 800 nm 范围内其最大透过率约 85%。图 4 为染料掺杂 SiO_2 -Ormosil 的

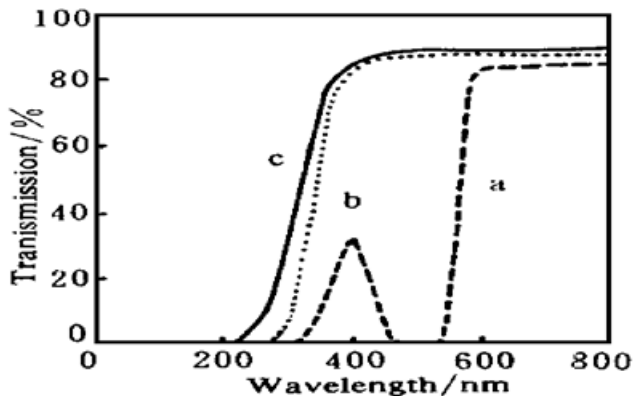


Fig. 3 Transmission spectra of pyromethene 597 doped Ormosil (a), Ormosil-host (b) and sol-gel glass (c)

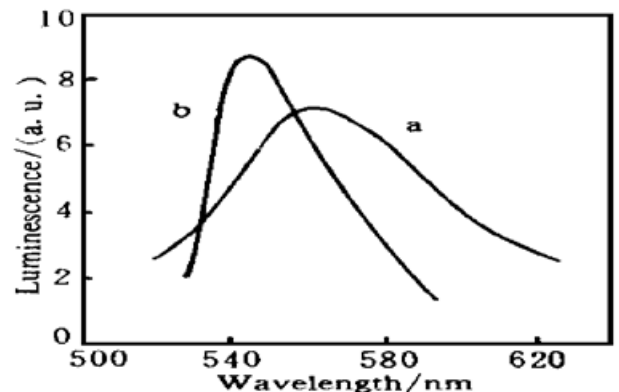


Fig. 4 Fluorescence spectra of the dye-doped Ormosil: pyromethene 597(a) and pyromethene 567(b)

室温荧光光谱, 溶胶-凝胶工艺低温制备等特点使凝胶材料能够较好地保持了染料活性。在激发波长为 530 nm 时, Pyrromethene 597 及 Pyrromethene 567 样品发射峰值分别位于 564 nm 及 546 nm, 半高宽(FWHM)约 59 nm 及 42 nm。与乙醇溶液中相比, 激光染料在 SiO₂-Ormosil 介质中的发射光谱峰位稍有红移, 半高宽略有展宽, 意味着在 SiO₂-Ormosil 介质中 Pyrromethene 等激光染料可调谐范围稍有展宽。

3.2 激光输出

激光实验采用调 Q Nd:YAG 激光器的倍频光(KTP 倍频)为泵浦源, 泵浦波长 532 nm, 激光器的重复率 1 Hz, 脉宽 10 ns, 输出模式 TEM₀₀。泵浦构型示意图如图 5, 其中腔片 M₁ 对 532 nm 的透过率为 70%, 对 560~650 nm 全反射, 腔片 M₂ 对 560~700 nm 的透过率为 50%~60%, 腔长 14 cm。利用光栅实现了 SiO₂-Ormosil 基染料激光器的连续可调谐, 调谐范围如图 6 所示。

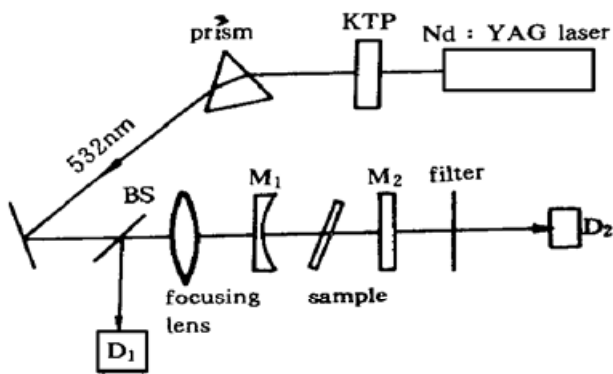


Fig. 5 Optical configuration of the Ormosil-based tunable dye laser

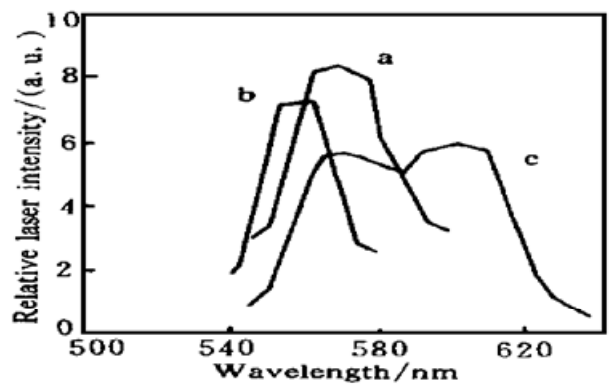


Fig. 6 Tuning curve of dye doped Ormosil laser at a 0.3 mJ pump pulse energy: pyrromethene 597 (a), pyrromethene 567 (b) and pyrromethene 597-DCM (c)

图 7 所示为激光输出能量与泵浦能量的关系, Pyrromethene 597 和 567 染料激光器激光输出阈值均小于 10 μ J, 斜率效率分别为 61% 和 52%。表 3 给出了固态染料激光器激光输出性能。在泵浦光的重复率为 1 Hz、能量密度 1 J/cm² 时, 染料激光器输出能量衰减 10% 所能承受的脉冲数大于 2.5 $\times 10^4$ 次; 而当泵浦重复率为 2 Hz 时, 输出能量下降 10% 所能承受的脉冲数降至 4.0 $\times 10^3$ 次。值得指出的是, 在经受 1.5 $\times 10^4$ 个激光脉冲泵浦后, 样品表面出现黑斑(直径 0.45 mm, 激光焦斑大小), 但在短时间内黑斑的产生并不影响染料激光输出能量的变化。若当固态染料激光器激光输出能量下降 10% 时, 暂停泵浦, 一段时间后恢复泵浦, 激光输出能量将有较大的回升。

实验发现, 固态染料激光器寿命与样品厚度有一定的关系, 一定范围内, 样品越厚则所承受的脉冲数较多(图 8)。染料的掺杂浓度与激光输出密切相关, 本文认为较合适的掺杂浓度范围应为 10⁻⁴~10⁻³ mol/L。

Table 3. Laser properties of Ormosil-host dye lasers

	tunability	central wavelength	bandwidth	slope efficiency	laser threshold
pyrromethene 597	550~594 nm	571 nm	44 nm	61%	< 10 μ J
pyrromethene 567	546~578 nm	563 nm	31 nm	52%	< 10 μ J

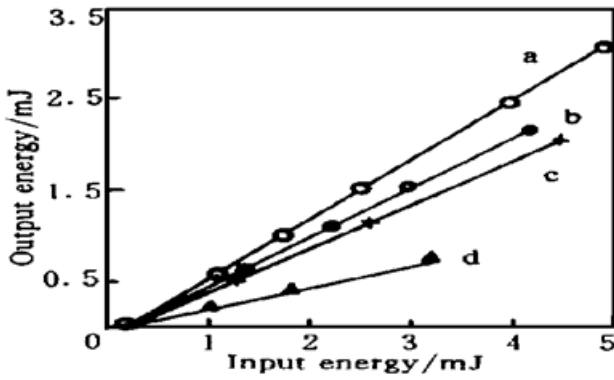


Fig. 7 Output energy versus input energy for dye lasers: pyromethene 597 (a), pyromethene 567 (b), pyromethene 597-DCM doped SiO₂-Ormosil (c) and pyromethene 597-DCM doped TiO₂-Ormosil (d) (concentration 2×10^{-4} mol/L, 2 mm in thickness)

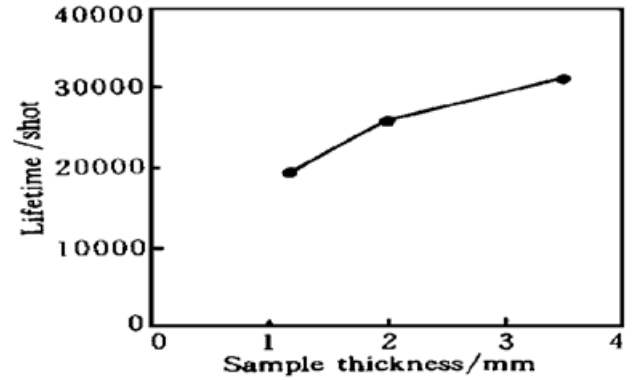


Fig. 8 Sample thickness versus lifetime (the pump pulses when the output decreased to 90% of its initial value)

实验发现将激光染料 Pyromethene 597 与 DCM 共掺于 SiO₂-Ormosil 及 TiO₂-Ormosil 基质中, 可以适当地扩展固态染料激光器的可调谐范围。在 Pyromethene 597-DCM 掺杂的 SiO₂-Ormosil 中得到了输出阈值小于 10 μ J、斜率效率 45%、550~ 630 nm 波长范围内连续可调谐的激光输出, 输出能量衰减 10% 所承受的脉冲数大于 2.5×10^4 个(泵浦重复率 1 Hz)。与之相比, 对于 Pyromethene 597-DCM 掺杂的 TiO₂-Ormosil 染料激光器, 其激光阈值大于 10 μ J, 斜率效率 22%, 波长调谐范围为 560~ 620 nm, 激光输出能量下降 10% 所承受的脉冲数约为 1.0×10^4 个(泵浦重复率 1 Hz)。波长可调谐范围的扩展可能是由于固态染料激光器存在两个激光输出波长所致, 也可能是染料间发生了能量的转移与传递。实验表明 TiO₂-Ormosil 比 SiO₂-Ormosil 材料具有更好的机械加工性能, 用溶胶-凝胶方法可以得到致密完整的较大块体 ($\phi 5.5$ cm \times 1.5 cm), 但 TiO₂-Ormosil 基染料激光器也存在一些不足, 其表面激光损伤阈值(2.5 GW/cm²)、激光阈值(大于 10 μ J)及激光寿命(在泵浦重复率 1 Hz, 能量密度 1 J/cm² 时, 激光输出能量下降 10% 所承受的脉冲数约为 1.0×10^4 个)等均不及 SiO₂-Ormosil 基染料激光器。

参 考 文 献

- [1] Schafer F P. *Dye Lasers*. New York: Springer-Verlag, 1978. 1~ 12
- [2] Avnir D, Levy D, Reisfeld R. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(24): 5956~ 5959
- [3] Hu Wentao, Ye Hui, Jiang Zhonghong *et al.*. All-solid-state tunable DCM dye laser pumped by a diode-pumped Nd:YAG laser. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(3): 579~ 583
- [4] Hughes D W, Barr J R M. Laser diode pumped solid state lasers: Review article. *J. Phys.*, 1992, **D25**(4): 563~ 586
- [5] Canva M, Georges P, Perelgritz J F *et al.*. Perylene- and pyromethene-doped xerogel for a pulsed laser. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(3): 428~ 431
- [6] Knobbe E T, Dunn B, Fuqua P D *et al.*. Laser behavior and photostability characteristics of organic dye doped silicate gel materials. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(8): 2729~ 2733

- [7] Dubois A, Canva M, Brun A *et al.*. Photostability of dye molecules trapped in solid materials. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(11) : 3139~ 3199

Efficient Ormosil-Host Tunable Solid-State Dye Laser

Zhang Qinyuan Jiang Zhonghong Hu Lili

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

(Received 11 March 1998; revised 4 May 1998)

Abstract Hydrophobic photostable laser dye molecules were incorporated into organically modified silicate matrices by the sol-gel technique. Successful laser oscillation of various pyrromethene dyes doped Ormosil has been achieved. Pumped with a frequency-doubled Q -switch Nd:YAG laser at 532 nm, the laser wavelength is tunable over 44 nm (550~ 594 nm). A slope efficiency of 61% was obtained from one of the dye-doped Ormosil in the millijoule output energy range. A useful lifetime greater than 2.5×10^4 pulses at a pump repetition rate of 1 Hz and a pump intensity of 1 J/cm^2 was measured, with only a 10% loss in the available output energy.

Key words sol-gel, laser dye, solid-state laser.

激光测量学

激光的诞生是本世纪物理学的一个重大进展,它给传统的光学注入了活力,从而使光学取得突破性的飞跃。基于激光的高亮度、高相干性和高准直性,使很多传统的光学测量提高了测量精度;使过去光学不能测量的诸如超短、超快和超弱现象成为可能;开拓了对单个原子、生物活体和微观、瞬态领域的研究。激光测量技术推动了现代科研和高新技术的发展。

《激光测量学》是一本全面地系统地介绍正处在高速发展的激光测量理论、技术和应用,反映激光测量的最新科研成果和前沿领域的学术著作。全书共 31 章,分三大篇。第一篇共 8 章,详尽讲述了激光测量的基础、涉及到测量用的激光器和光电探测器的理论、技术和器件及其匹配和传输等;第二篇共 9 章是激光测量原理,论述激光场的变化及探测变化的原理和技术以及影响激光测量精度的附加光场变化的噪声等;第三篇共 14 章阐述了激光测量技术在 14 个主要方面的具体应用。论述了测量系统的选择、元器件的选取等等对精度的影响和作用。

该书主编是金国藩院士和李景镇教授。李景镇教授从事应用光学的科研和教学工作近 40 年,具有深厚的理论基础和丰富的实践经验,加之他有博览文献的癖爱。近 4 年来他与金国藩院士共同组织激光测量领域国内知名专家,在浩如烟海的资料中,去粗存精,几易其稿,不断提炼和探讨,共同撰写成该书。该书内容丰富,叙述清楚,章节编排合理。作者不仅注意到理论体系的建立,而且在阐明原理和技术基础上,侧重实用,突出系统、器件和精度的分析,以利于读者选择方案。为便于查找文献原件,每章后附有参考文献。该书对这一领域初涉者是一本很好的教科书;对长期从事激光测量工作者仍是一本极有价值的参考书。

该书共 1094 页,约 162 万字,已由科学出版社出版发行。

(李逸峰)