

# 准波导结构下染料薄膜的荧光光谱和 放大自发辐射光谱特性

林 豪 周 骏 颜承恩 张玲芬

(宁波大学理学院光学与光电子技术研究所, 浙江 宁波 315211)

**摘要** 通过对 RhB/PMMA 和 Rh6G/PMMA 染料薄膜的荧光光谱和放大自发辐射 (ASE) 光谱的实验测量和理论分析, 研究了准波导结构染料薄膜的荧光光谱和 ASE 光谱特性。实验上采用连续激光和脉冲激光照射, 分别测量准波导结构 RhB/PMMA 和 Rh6G/PMMA 染料薄膜的荧光光谱和 ASE 光谱, 发现荧光峰和 ASE 峰随着染料掺杂浓度和薄膜厚度的增加产生红移; 理论上考虑准波导结构下薄膜中染料的自吸收效应, 类比激光器谐振腔模型, 分析低阶导模传输的增益特性, 获得了荧光光谱与 ASE 光谱中荧光峰和 ASE 峰对应波长与染料掺杂浓度的关系, 数值计算与实验测量相吻合。结果表明, 准波导结构下薄膜中染料自吸收效应导致荧光峰及 ASE 峰发生红移, 改变染料掺杂浓度, 可以在较大调谐范围实现 ASE。

**关键词** 激光光学; 可调谐激光; 准波导结构; 染料自吸收; 放大自发辐射

**中图分类号** O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201232.0631003

## Properties of Fluorescence Spectra and Amplified Spontaneous Emission of the Dye-Doped Film Based on Quasi-Waveguide Structure

Lin Hao Zhou Jun Yan Cheng'en Zhang Lingfen

(Institute of Photonics, Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

**Abstract** The characteristics of the fluorescence spectra and amplified spontaneous emission (ASE) spectra of the RhB/PMMA and the Rh6G/PMMA films in the quasi-waveguides structure are experimentally measured and theoretically analyzed. By using of the radiation of the continue-wave laser and pulse laser, the fluorescence and ASE of the RhB/PMMA and the Rh6G/PMMA films are realized. It is found that the peaks of the fluorescence and ASE are shifted to longer wavelengths as the increase of the dye-doped concentrations and the film thicknesses. By analogy to the model of laser resonance cavity, the self-absorption effect of doped dyes and the gain amplifications of low-order guided modes transmitted in the dyes-doped films are explained for the quasi-waveguides structures and the relation of the wavelengths of fluorescence peak and ASE peak with the dye-doped concentration are obtained. The results show that the theoretical calculations are consistent with the experimental measurement. It is confirmed that the peak-shifts in the fluorescence spectra and ASE spectra are mainly attributed to the self-absorption effect of dye so that the wavelength of ASE peak can be tuned in wider range by the change of doped dye concentration.

**Key words** laser optics; tunable laser; quasi-waveguide structure; dyeself-absorption; amplified spontaneous emission

**OCIS codes** 310.6860; 140.2050; 140.3600; 300.1030; 160.5470

## 1 引 言

染料掺杂聚合物薄膜由于具备制作工艺简单、制作成本低廉以及稳定的放大自发辐射 (ASE) 特

性, 在固体染料激光等领域具有良好的应用前景, 一直是人们研究的热点<sup>[1~4]</sup>。近年来人们对染料掺杂聚合物薄膜 ASE 的可调谐性进行了深入研究, 例

收稿日期: 2011-12-06; 收到修改稿日期: 2012-01-07

基金项目: 国家自然科学基金 (60977048)、宁波市国际科技合作计划 (2010D10018)、浙江省重中之重学科开放基金 (xkl09068)、浙江省大学生科技创新项目 (2001R405050) 和宁波大学科研项目 (XKL09068) 资助课题。

作者简介: 林 豪 (1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事光电子器件方面的研究。E-mail: a329988689@163.com

导师简介: 周 骏 (1958—), 男, 博士, 教授, 主要从事光电子材料与器件制备技术等方面的研究。

E-mail: ejzhou@yahoo.com.cn (通信联系人)

如,2000年,Peng等<sup>[5]</sup>在石英衬底上制备成厚度呈梯度变化的DCM染料掺杂PMMA薄膜,发现其ASE峰值波长与薄膜厚度有关,最大峰移可达30 nm;2002年,Heliotis等<sup>[6]</sup>对聚合物半导体材料PFO制备的非对称薄膜波导进行研究,得到了最大为20 nm的ASE的峰移;2005年,Calzado等<sup>[7]</sup>制备荧光材料TPD掺杂聚苯乙烯(PS)薄膜,产生了最大为13 nm的ASE的峰移;2006年,Geetha等<sup>[8]</sup>制备了厚度为50  $\mu\text{m}$ 的Rh6G-PMMA的对称薄膜波导,研究光抽运下产生的ASE出射光经一定长度薄膜传播后的吸收强度的变化,获得了18 nm的ASE的峰移;2011年,丁海芳等<sup>[9]</sup>将RhB和Rh6G两种染料同时掺杂在DNA-CTMA中,通过调节染料的配比浓度,得到了23 nm的ASE峰值可调谐范围。上述工作均采用了空气-薄膜-衬底型波导结构,其中薄膜的折射率大于衬底的折射率,可以很好地将光约束在薄膜波导中,在较低阈值下实现ASE的激发和ASE峰的移动。

然而,对于薄膜折射率小于衬底折射率的准波导结构,由于光不能很好地约束在薄膜中,染料薄膜产生ASE需要更高的激发阈值,相关研究较少。2008年和2009年,Cerdán等<sup>[10,11]</sup>通过在石英衬底及玻璃衬底上分别制备染料PM567和PM597掺杂PMMA的薄膜波导结构及薄膜准波导结构,发现在较高抽运能量激发下,准波导结构中染料薄膜的增益系数以及激光性能的稳定性比波导结构的高。2011年,Chen等<sup>[12]</sup>将染料Rh6G掺杂在液晶材料GDLC中,形成准波导结构,证明准波导结构可以在12nm的调谐范围实现可调分布反馈式激光。因此,对准波导结构下染料薄膜的ASE现象的研究具有重要意义。

表1 不同质量比的 $m(\text{RhB})/m(\text{PMMA})$ 和 $m(\text{Rh6G})/m(\text{PMMA})$ 样品

Table 1 Samples of  $m(\text{RhB})/m(\text{PMMA})$  and  $m(\text{Rh6G})/m(\text{PMMA})$  with different mass ratios

Sample No.	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>
$m(\text{RhB})/m(\text{PMMA})$	1:50	3:200	1:100	3:400	1:200	3:800	1:400	3:1600	1:800	1:1600
Sample No.	11 <sup>#</sup>	12 <sup>#</sup>	13 <sup>#</sup>	14 <sup>#</sup>	15 <sup>#</sup>	16 <sup>#</sup>	17 <sup>#</sup>	18 <sup>#</sup>	19 <sup>#</sup>	20 <sup>#</sup>
$m(\text{Rh6G})/m(\text{PMMA})$	1:50	3:200	1:100	3:400	1:200	3:800	1:400	1:800	1:1600	1:3200

表2 不同厚度的RhB/PMMA样品

Table 2 Samples of RhB/PMMA with different thicknesses

Sample No.	21 <sup>#</sup>	22 <sup>#</sup>	23 <sup>#</sup>	24 <sup>#</sup>	25 <sup>#</sup>	26 <sup>#</sup>	27 <sup>#</sup>	28 <sup>#</sup>	29 <sup>#</sup>
Thickness/ $\mu\text{m}$	4.0	4.2	4.6	5.2	5.5	6.7	8.4	11.1	11.9

## 2.2 实验光路

实验光路如图1所示,样品左侧为抽运光路,由激光光源、柱面镜组和可调狭缝组成;样品上部为探

测光路,其由聚焦透镜、滤波片和光谱仪(Newport OSM 2-400)组成。抽运光路中,采用半导体激光器( $\lambda=532\text{ nm}$ )的连续激光作为薄膜荧光光谱的激励

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

实验采用碱性荧光染料RhB和Rh6G作为客体掺杂材料,主体材料为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物(简称有机玻璃,摩尔质量为35000)。与其他荧光染料相比,罗丹明类染料的光稳定性较好,具有较宽的波长调谐范围和较高的荧光量子产率;PMMA聚合物具有较好地光透过性和化学稳定性,同时具有易染色和易成膜等优点。

首先将RhB、Rh6G和PMMA分别溶解到有机溶剂氯仿中,将制备的RhB、Rh6G和PMMA氯仿溶液按照不同比例混合,得到多种配比浓度的 $m(\text{RhB})/m(\text{PMMA})$ 和 $m(\text{Rh6G})/m(\text{PMMA})$ 溶液,再由旋涂法将配置的溶液涂覆到干净的载玻片上制备成膜。对于不同配比浓度的溶液,在旋涂过程中,采用不同转速和甩膜时间,获得厚约5  $\mu\text{m}$ 对应不同质量比的20种薄膜样品(见表1)。另外,配制质量比为3:400的RhB/PMMA的溶液,在干净的载玻片上旋涂制备出不同厚度的薄膜样品(见表2)。最后,将制备好的薄膜放在电热板上,在50  $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤8 h,以去除薄膜中残留的溶剂,即得到实验所用的准波导结构薄膜样品。

源, Q 开关 Nd:YAG 脉冲激光器(Dawa-100)的倍频激光( $\lambda=532$  nm, 脉宽为 7 ns)作为 ASE 谱的激励源, 调节平凸柱面镜组和可调狭缝可以控制入射到样品上线性光斑的大小; 在探测光路部分, 聚焦透镜将薄膜侧面出射的光耦合进入光谱仪, 滤光片将

抽运光过滤, 防止其对探测光谱产生影响。实验中, 设定 Nd:YAG 脉冲激光器的重复频率为 10 Hz, 入射到样品上的光斑大小为  $1\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ , 抽运脉冲光的能量由能量计(HEM-1a-2)测定。

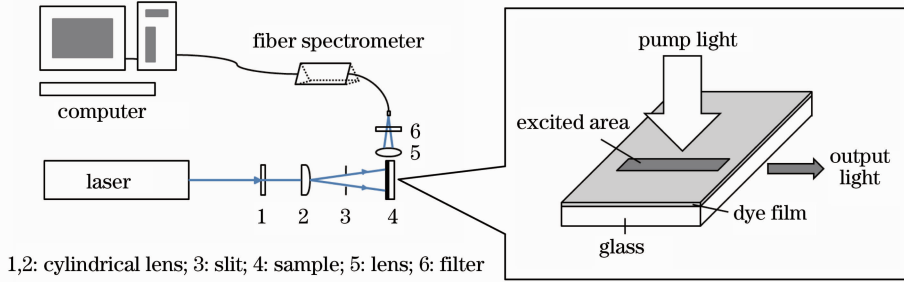


图 1 荧光及 ASE 探测光路示意图

Fig. 1 Experimental setup for the fluorescence and ASE measurements

### 3 实验结果

#### 3.1 吸收光谱

利用紫外-可见分光光度计(TU-1901)测量表 1 中不同浓度的薄膜样品的吸收光谱。图 2 中, 给出了样品 1 到样品 6 和样品 11 到样品 16 的归一化吸收光谱, 其他低掺杂浓度样品的吸收光谱与样品 6 或样品 16 的相同, 在此省略。从图 2(b)可以看出, 对于染料 Rh6G 与 PMMA 质量比大于 3:400 的薄膜样品, 在 510 nm 处的吸收光谱出现明显抬升, 这是由于高掺杂浓度下, Rh6G 染料分子容易由

单体形成二聚体, 此时在单体吸收带的短波长位置出现新的吸收峰, 形成的二聚体越多, 吸收峰强度越大, 而且二聚体会降低染料的荧光性能, 从而导致荧光猝灭<sup>[13]</sup>。然而, 对 RhB/PMMA 薄膜而言[如图 2(a)所示], 其吸收光谱基本不随浓度改变, 只有当染料与 PMMA 质量比大于 3:400 时, 也即在高掺杂浓度时, 其吸收谱在 525 nm 处略微抬升, 这很可能也是多聚体形成引起的, 只是形成的多聚体比较少, 因此吸收谱的抬升不太明显。

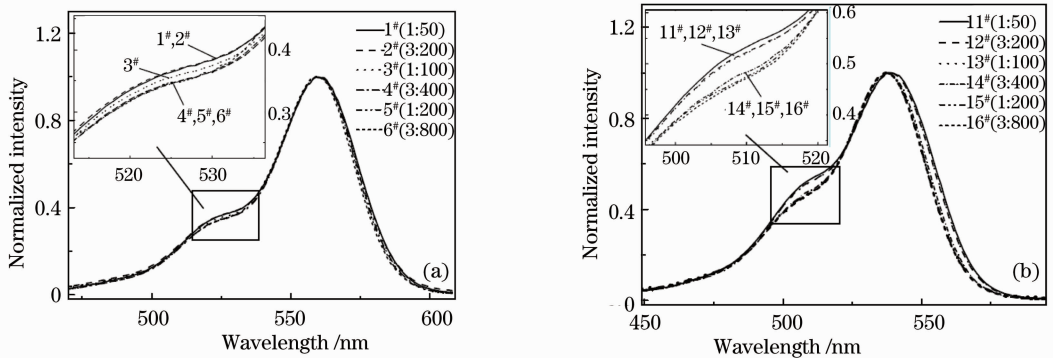


图 2 归一化吸收光谱。(a) RhB/PMMA 薄膜; (b) Rh6G/PMMA 薄膜

Fig. 2 Normalized absorption spectra. (a) RhB/PMMA film; (b) Rh6G/PMMA film

#### 3.2 荧光光谱与 ASE 光谱

##### 3.2.1 同一厚度不同浓度染料薄膜的光谱特性

在图 1 的实验光路中, 采用波长为 532 nm 的连续激光照射样品, 在准波导结构的薄膜侧边探测荧光光谱。对于同一厚度不同浓度的 RhB/PMMA 及 Rh6G/PMMA 染料薄膜样品, 检测的荧光光谱经归

一化处理, 如图 3 所示。从图中可见, 染料薄膜的荧光峰随着掺杂浓度的变大发生明显红移, 而且荧光光谱的半峰全宽随着掺杂浓度的增加逐渐变宽。

同样, 在图 1 的实验光路中, 采用波长为 532 nm 的脉冲激光照射样品, 获得 RhB/PMMA 及 Rh6G/PMMA 染料薄膜样品的 ASE 光谱经归一化处理

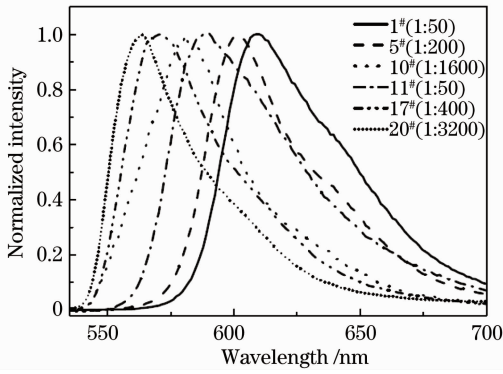


图 3 RhB/PMMA 和 Rh6G/PMMA 薄膜的归一化荧光光谱

Fig. 3 Normalized fluorescence spectrum of RhB/PMMA and Rh6G/PMMA films

如图 4 所示。从图 4 可以看出, ASE 峰的位置随着染料掺杂浓度的增加发生红移,而且掺杂浓度越高,其对应的 ASE 峰的半峰全宽越宽。

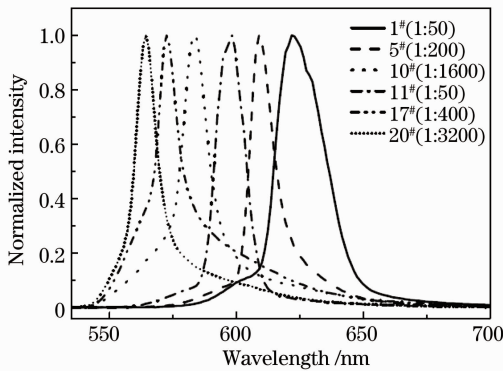


图 4 RhB/PMMA 和 Rh6G/PMMA 薄膜的归一化 ASE 光谱

Fig. 4 Normalized ASE spectrum of RhB/PMMA and Rh6G/PMMA film

为了进一步考察 RhB/PMMA 和 Rh6G/PMMA 薄膜的光谱特性,图 5 给出了所有样品的荧光峰和 ASE 峰的位置与染料掺杂浓度的关系曲线。从图中可以看出,随着浓度的增加,RhB/PMMA 和 Rh6G/PMMA 薄膜的荧光峰和 ASE 峰都发生明显红移,其中 RhB/PMMA 薄膜的荧光峰从 580 nm 红移到 608 nm, ASE 峰从 583 nm 红移到 623 nm,而 Rh6G/PMMA 薄膜的荧光峰从 564 nm 红移到 586 nm, ASE 峰从 565 nm 红移到 601 nm。同时可以看到,对于较低的掺杂浓度,其荧光峰和 ASE 峰的红移量随浓度的变化更大,对于较高的掺杂浓度,红移量则较小。对于同一样品,其 ASE 峰相比荧光峰更偏向于长波段,且 ASE 峰与荧光峰对应波长的差值随着浓度的增加而增加,如图中 RhB/PMMA

的 ASE 峰与荧光峰的差值从低浓度情形下的 3 nm 增大到高浓度时的 15 nm。

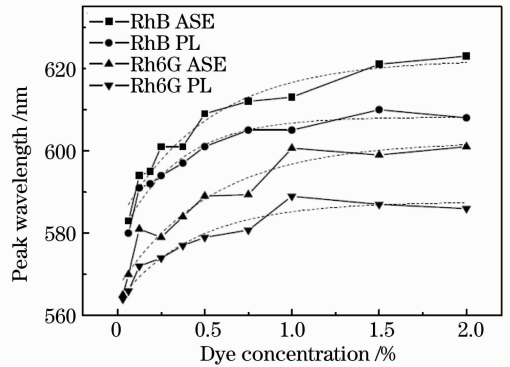


图 5 RhB/PMMA 和 Rh6G/PMMA 薄膜的荧光峰和 ASE 峰位置随染料掺杂浓度的变化

Fig. 5 Wavelengths of the fluorescence and ASE peaks versus dye-doped concentration in the films

此外, RhB/PMMA 和 Rh6G/PMMA 薄膜的 ASE 激发阈值与染料掺杂浓度有关,图 6 给出了对应不同染料浓度的 ASE 激发阈值。可以看出,掺杂浓度小,激发阈值高,这容易理解,而对于较高的掺杂浓度,需要强的抽运光激发,说明可能有一定程度的荧光自猝灭发生;而且,在较高的掺杂浓度下, Rh6G/PMMA 薄膜的 ASE 激发阈值大于 RhB/PMMA 薄膜的激发阈值,这与 3.1 中对染料分子由单体形成二聚体导致的荧光猝灭的分析一致,即高浓度情况下, Rh6G 相对于 RhB 在 PMMA 中更容易产生多聚体导致荧光猝灭。

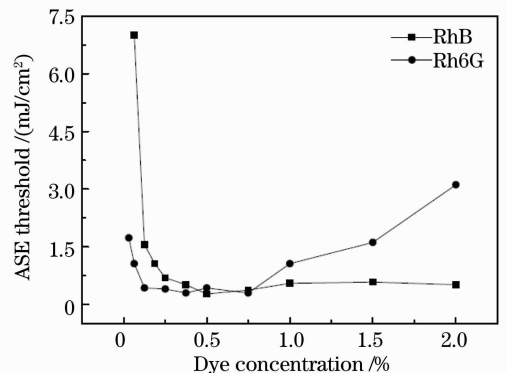


图 6 RhB/PMMA 和 Rh6G/PMMA 薄膜的 ASE 激发阈值随染料掺杂浓度的变化

Fig. 6 ASE threshold value versus dye-doped concentration in RhB/PMMA and Rh6G/PMMA films

3.2.2 同一浓度不同厚度的染料薄膜的光谱特性  
这里仍采用图 1 的实验光路,对表 2 列出的 RhB/PMMA 薄膜样品进行实验,测量染料薄膜的荧光光谱、ASE 光谱以及 ASE 的激发阈值。根据

染料薄膜的荧光光谱和 ASE 光谱,图 7 给出了 RhB/PMMA 薄膜的荧光峰位置和 ASE 峰位置随薄膜厚度的变化。从图 7 可以看出,对于同一浓度不同厚度的染料薄膜,其荧光峰和 ASE 峰随着薄膜厚度的增加发生红移,其中荧光峰的峰值从 593 nm 红移到 602 nm,ASE 峰的峰值从 593 nm 红移到 625 nm,而且,ASE 峰比荧光峰更偏向长波段;ASE 峰与荧光峰对应波长的差值随薄膜厚度的增加呈增大趋势,荧光峰位置同 ASE 峰位置的差值从 0 增加到 23 nm。

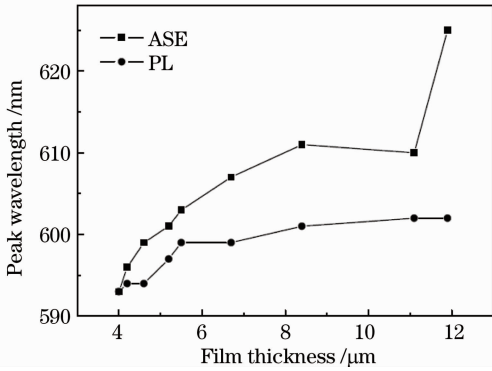


图 7 RhB/PMMA 薄膜的荧光峰和 ASE 峰位置随膜厚的变化

Fig. 7 Wavelengths of fluorescence and ASE peaks versus the thickness of RhB/PMMA film

根据测量的染料薄膜的 ASE 光谱,图 8 给出了 ASE 激发阈值随 RhB/PMMA 染料薄膜厚度的变化。从图看出,ASE 激发阈值随着膜厚的增加先下降然后略微抬升,这是由于光在薄的染料薄膜中传输的有效距离较短,得不到足够的增益放大,必需提高激发阈值产生放大自发辐射(见后文的理论分析);而在厚的染料薄膜中,存在较多的传输模式,激

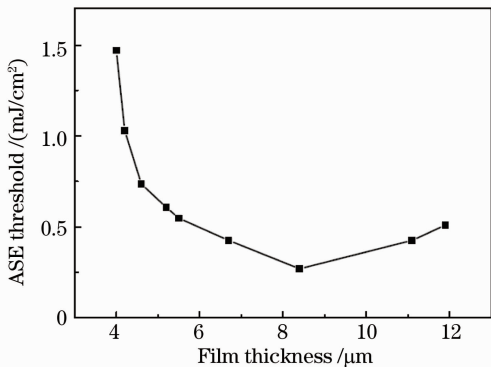


图 8 RhB/PMMA 薄膜的 ASE 激发阈值随膜厚的变化  
Fig. 8 Threshold value versus the thickness of RhB/PMMA film

发能量被分散到各传输模式,也导致放大自发辐射激发阈值的提高。

#### 4 理论分析

实验制备的染料薄膜与玻璃衬底组成的准波导结构如图 9 所示,其中  $n_0$  为空气的折射率, $n_1$  和  $n_2$  分别为染料薄膜和衬底的折射率,薄膜厚度为  $h$ 。在图 9 中,由于衬底折射率大于染料薄膜的折射率,无论光束在薄膜中以何种角度传播,都会有一部分泄漏进衬底,并在衬底中传播一定距离后,从衬底端面出射。因为染料薄膜厚度很小,激光垂直照射薄膜时,可假设薄膜中各点激发的荧光强度相同和荧光的辐射角分布相同。薄膜中各点激发的荧光具有很大的发散性,对于具有相同辐射角的荧光,其在传播过程中,可近似等效为一束光。如图 9 所示,设薄膜中任一等效光束与薄膜平面法线的夹角为  $i$ ,该光束在薄膜与衬底界面上,一部分被反射,一部分泄露进衬底。由于染料的自吸收效应,在  $a$ 、 $b$  两点之间薄膜中任一点激发的荧光在传播过程中受到染料自吸收的影响不同,与荧光激发点到薄膜与衬底界面处实际的传播距离有关。为了清晰起见,设图 9 中在  $O$  点的任一染料分子离薄膜与衬底界面的高度为  $h_1$ ,则其激发的荧光以一定辐射角向上传输和向下传输到达薄膜与衬底界面的距离与在同一高度  $h_1$  的染料分子  $c$  或  $d$  发出的荧光沿路径  $ceb$  或  $db$  传输的距离相同。因此,可以将  $a$ 、 $b$  两点之间薄膜中具有相同高度的染料分子激发出的荧光归结为沿图 9 中  $aeb$  路径传输的一束光,从而计算出  $a$ 、 $b$  两点之间薄膜中染料分子自发辐射产生的荧光光强及染料自吸收后从薄膜与衬底界面泄漏出的荧光光强。

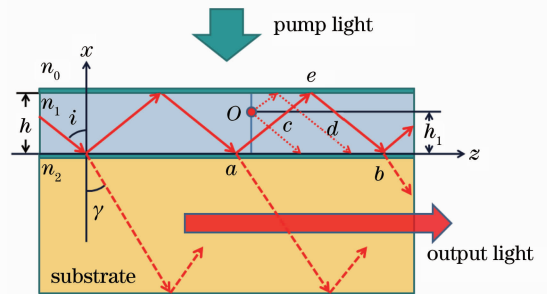


图 9 光在准波导薄膜结构中的传输模型

Fig. 9 Light transmission model in quasi-waveguide structure

另一方面,波长为  $\lambda$  的光在染料薄膜中传播时,染料吸收产生的光损耗公式<sup>[13]</sup>为

$$I(\lambda, L) = I(\lambda, 0) \exp[-\sigma_a(\lambda)NL], \quad (1)$$



式中  $I(\lambda, 0)$  为起始点的初始光强,  $I(\lambda, L)$  为光传输距离  $L$  后的光强,  $\sigma_a(\lambda)$  为染料的吸收截面,  $N$  为染料分子数浓度. 设在传播路径  $acb$  上的某点 (如  $c$  点) 的染料分子激发的荧光以一定的辐射角传播到  $b$  点的距离为  $L_1$ , 则在传播路径上  $\Delta L$  范围内的染料分子产生的荧光到达  $b$  点的光强为

$$I_{b1}(\lambda, L_1) = \frac{\Delta L}{L} I_{P0}(\lambda) \exp[-\sigma_a(\lambda) N_0 L_1], \quad (2)$$

式中  $L$  为  $a, b$  两点间实际光的传输距离 (图中  $L = 2h/\cos i$ );  $I_{P0}(\lambda)$  为在  $a, b$  两点间的染料薄膜染料分子以一定辐射角发出的波长为  $\lambda$  的荧光强度的总和, 即有  $I_{P0}(\lambda) = E(\lambda) I_0 \{1 - \exp[-\sigma_a(\lambda_0) Nh]\} \lambda_0/\lambda$ , 这里  $E(\lambda)$  为荧光光子数分布函数,  $I_0$  为照射在  $a, b$  两点间薄膜上的激光强度,  $\sigma_a(\lambda_0)$  为染料分子对波长为  $\lambda_0$  的抽运激光的吸收截面,  $N$  为染料的分子数浓度;  $\sigma_a(\lambda)$  为染料的吸收截面,  $N_0$  为基态的染料分子数浓度, 在自发辐射情形下,  $N_0 \approx N$ .

应用 (2) 式, 则传播路径上染料分子的自发辐射传输到  $b$  点的光强为

$$I_b(\lambda) = \int_0^L \frac{I_{b1}(\lambda)}{\Delta L} dL_1 = I_{P0}(\lambda) \frac{1 - \exp[-\sigma_a(\lambda) N_0 L]}{\sigma_a(\lambda) N_0 L}. \quad (3)$$

另外, 从  $a$  点反射的荧光经过传输后对  $b$  点荧光光谱的贡献为

$$I_{ab}(\lambda) = I_{a0}(\lambda) \exp[-\sigma_a(\lambda) N_0 L], \quad (4)$$

式中  $I_{a0}$  为  $a$  点反射的荧光强度. 设薄膜与衬底界面的反射率为  $R$ , 则当  $[I_b(\lambda) + I_{ab}(\lambda)]R = I_{a0}(\lambda)$  时, 将得到稳定的荧光传输.

由上分析, 通过计算, 即可得到  $a, b$  两点间染料薄膜产生的荧光在稳定传输情况下, 泄漏进衬底中的荧光光强为

$$I(\lambda) = I_{a0}(\lambda) \times \frac{1-R}{R} = \frac{(1-R) I_{P0}(\lambda) \{1 - \exp[-\sigma_a(\lambda) N_0 L]\}}{\sigma_a(\lambda) N_0 L \{1 - R \exp[-\sigma_a(\lambda) N_0 L]\}}. \quad (5)$$

从 (5) 式可以看出, 染料薄膜的荧光光谱受到染料自吸收的影响, 与基态的染料分子数浓度  $N_0$  以及光在染料中的传播距离  $L$  有关.

类似地, 对于图 9 所示的准波导结构, 在脉冲激光的激发下, 由于染料薄膜具有增益特性, 且在染料薄膜的增益与损耗相等时, 形成稳定的 ASE 激发. 类比激光器的谐振腔结构<sup>[13]</sup>, 把薄膜与衬底的界面看作谐振腔的端面反射镜, 根据菲涅耳反射公式可

知, 由不同折射率介质形成的界面反射率随着入射光线与界面夹角的减小而增大<sup>[14]</sup>. 因此, 在准波导结构中, 贴近界面传播的光束即薄膜波导中以低阶模式传播的光能得到很好的传输. 对图 9 进行分析, 对于与薄膜平面法线的夹角为  $i$  的任一等效光束, 在染料薄膜的上下界面来回一次走过的传播距离为  $L = 2h/\cos i$ , 则可以用一个腔长为  $L/2$  的谐振腔模型分析其传输模式. 设薄膜与衬底界面的反射率为  $R$ , 在全反射情形下的薄膜与空气交界面上的反射率为 1, 则对于低阶模式的传输光, 产生 ASE 必需满足的条件是总的增益系数  $g(\lambda)$  大于或等于 1, 即<sup>[13]</sup>

$$g(\lambda) = \exp[\sigma_f(\lambda) N_1 L] R \exp[-\sigma_a(\lambda) N_0 L] \geq 1, \quad (6)$$

式中  $\sigma_f(\lambda)$  和  $\sigma_a(\lambda)$  分别为染料对波长为  $\lambda$  的光的受激荧光截面和吸收截面,  $N_1$  是激发态布居数,  $N_0$  是基态布居数,  $N$  为染料的分子数浓度 ( $N = N_0 + N_1$ ). 第二个指数项代表染料薄膜的自吸收所引起的荧光衰减. 对 (6) 式两边取对数进行整理, 得到

$$\frac{S/N + \sigma_a(\lambda)}{\sigma_f(\lambda) + \sigma_a(\lambda)} \leq r(\lambda), \quad (7)$$

式中  $S = (1/L) \ln(1/R)$ , 与薄膜参数及传输模式有关;  $r(\lambda) = N_1/N$ , 是激发态的粒子数占总粒子数的比例. 由 (7) 式可见, 对于确定的  $\sigma_a(\lambda)$  和  $\sigma_f(\lambda)$ , 增大薄膜厚度或者增加染料浓度, 都会使  $S/N$  项变小, 使得不等式左边的函数值变小, 从而使得不等式右边  $r(\lambda)$  的最小值 (即刚好达到阈值时被激发到激发态的粒子数占总粒子数的比) 变小, 也就意味着 (6) 式中的吸收指数项相对于增益指数项增大, 从而造成 ASE 峰的红移.

对 (7) 式左边函数求导, 则得该函数的极小值表达式:

$$\frac{\sigma'_a(\lambda) \sigma_f(\lambda) - \sigma_a(\lambda) \sigma'_f(\lambda)}{\sigma'_f(\lambda) + \sigma'_a(\lambda)} = \frac{S}{N}. \quad (8)$$

由 (8) 式即可求出使得  $r(\lambda)$  为极小值时对应的波长, 该波长反映了产生稳定 ASE 后其峰的位置.

为了与实验光谱进行对比, 图 10 给出了由以上理论分析计算的 Rh6G 的荧光光谱和 ASE 光谱, 其中插图为不同染料浓度下 Rh6G 的荧光峰位置和 ASE 峰位置的实验和理论计算结果. 计算中, Rh6G 的吸收截面和辐射截面采用文献<sup>[13]</sup>给出的值, 染料薄膜和衬底的折射率分别为  $n_1 = 1.48$  和  $n_2 = 1.51$ , 膜厚为  $5 \mu\text{m}$ ; 薄膜与衬底界面的反射率由 TE 偏振光的菲涅耳反射公式计算<sup>[14]</sup>, 对于荧光

光谱,取  $i=86^\circ$  时的反射率  $R=0.258$ ,对于 ASE 光谱,取  $i=87^\circ$  时的反射率  $R=0.359$ 。从图 10 看出,随着掺杂浓度的变大,染料薄膜的荧光峰和 ASE 峰均发生红移,这与图 3,4 所示的实验测量的荧光光谱和 ASE 光谱的变化一致;而且图 10 中的插图表明,对应不同掺杂浓度的荧光峰位置和 ASE 峰位置的计算值与实验值都基本吻合。因此,理论分析表

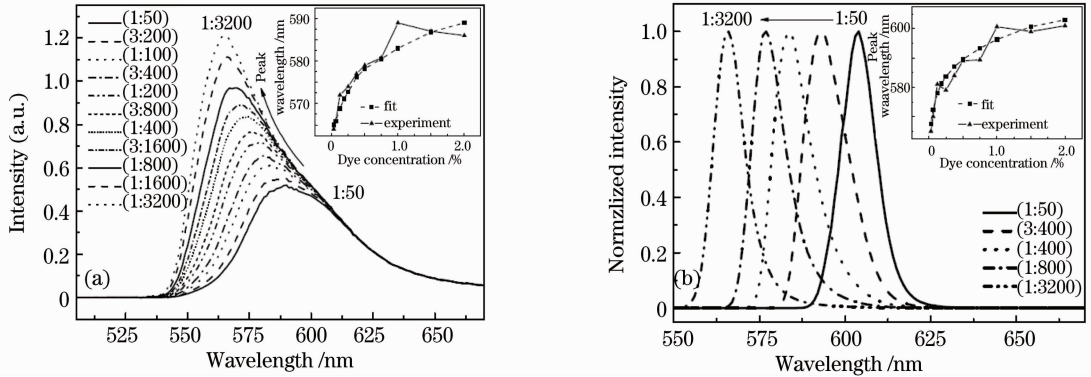


图 10 不同掺杂浓度下计算的 Rh6G/PMMA 薄膜的(a)荧光光谱和(b)ASE 光谱

Fig. 10 Calculation spectra of Rh6G/PMMA film with different dye-doped concentrations. (a) Fluorescence spectrum and (b) ASE spectrum

## 5 结 论

通过测量不同厚度和不同掺杂浓度的 RhB/PMMA 及 Rh6G/PMMA 染料薄膜的荧光光谱和 ASE 光谱,得到了其荧光峰及 ASE 峰随染料掺杂浓度及薄膜厚度的变化关系,荧光峰的最大红移达 28 nm,ASE 峰的最大红移达 40 nm,均具有很好的可调谐性。同时,采用准波导结构模型,考虑到染料的自吸收效应,并与激光器的谐振腔类比,分析薄膜中低阶模式传输光满足的增益条件,给出了染料薄膜的荧光光谱、ASE 光谱以及荧光峰和 ASE 峰随染料掺杂浓度变化的计算。荧光光谱和 ASE 谱实验的测量与理论分析结果的一致性表明,准波导结构下薄膜中的染料自吸收效应是导致荧光峰及 ASE 峰发生红移的重要因素。

## 参 考 文 献

- 1 M. A. Reilly, C. Marinelli, C. N. Morgan *et al.*. Rib waveguide dye-doped polymer amplifier with up to 26 dB optical gain at 625 nm [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(22): 5137~5139
- 2 Han Likun, Jiang Yadong, Li Wei *et al.*. Study on spectral properties of a new tricyanofuran derivative [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5): 928~931  
韩莉坤, 蒋亚东, 李 伟 等. 新型三腈基呋喃衍生物光谱特性的研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(5): 928~931
- 3 Wang Dongsheng, Du Jianzhou, Li Xuehua *et al.*.

明,考虑光在准波导结构薄膜中的传输所受染料自吸收效应的影响以及在薄膜中低阶模式的传输光满足的增益特性,可以很好地解释荧光峰及 ASE 峰移动。光在不同染料薄膜中传播时,较大的吸收截面、较高的染料掺杂浓度以及较大的薄膜厚度,都会导致明显的荧光峰及 ASE 峰的红移。

- Photoluminescence properties of indium tin oxide films deposited on glass substrate [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(1): 0107002  
王东生, 杜建周, 李雪华 等. 玻璃基底上氧化铟锡薄膜的光致发光性能 [J]. *中国激光*, 2011, **38**(1): 0107002
- 4 Seogjae Seo, Yuna Kim, Jungmok You *et al.*. Electrochemical fluorescence switching from a patternable poly(1,3,4-oxadiazole) thin film [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, **32**(8): 637~643
- 5 Xiang Peng, Liying Liu, Jianfeng Wu. Wide-range amplified spontaneous emission wavelength tuning in a solid-state dye waveguide [J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(5): 314~316
- 6 George Heliotis, Donal D. C. Bradley. Light amplification and gain in polyfluorene waveguides [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(3): 415~417
- 7 Eva M. Calzado, José M. Villalvilla. Tuneability of amplified spontaneous emission through control of the thickness in organic-based waveguides [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(9): 1~5
- 8 K. Geetha, M. Rajesh, V. P. N. Nampoore *et al.*. Propagation characteristics and wavelength tuning of amplified spontaneous emission from dye-doped polymer [J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(4): 764~769
- 9 Ding Haifang, Zhang Feiyan, Lin Hao *et al.*. Amplified spontaneous emission of fluorescent dye-doped DNA-CTMA thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(5): 0506001  
丁海芳, 张飞雁, 林 豪 等. 荧光染料掺杂 DNA-CTMA 薄膜的放大自发辐射特性 [J]. *中国激光*, 2011, **38**(5): 0506001
- 10 A. Costela, O. García, L. Cerdán *et al.*. Amplified spontaneous emission and optical gain measurements from pyrromethene 567-doped polymer waveguides and quasi-waveguides [J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(10): 7023~7036
- 11 L. Cerdán, A. Costela, I. García-Moreno *et al.*. Waveguides and quasi-waveguides based on pyrromethene 597-doped poly(methyl methacrylate) [J]. *Appl. Phys. B*, 2009, **97**(1): 73~83

- 12 Lujian Chen, Fengyu Gao, Yikun Bu *et al.*. Tunable distributed feedback lasing from leaky waveguides based on gel-glass dispersed liquid crystal thin films[J]. *Mater. Lett.*, 2011, **65**(23-24): 3476~3478
- 13 F. P. Schafer. Dye Lasers[M]. Chen Changmin, Sun Mengjia, Su Dachun Transl.. Beijing: Science Press, 1987. 23 ~ 25, 36~38, 91~92
- F. P. 舍费尔. 染料激光器[M]. 陈昌民, 孙孟嘉, 苏大春译 [M]. 北京: 科学出版社, 1987. 23~25, 36~38, 91~92
- 14 You Pu, Yu Guoping. Optics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2003. 50~52
- 游 璞, 于国萍. 光学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003. 50~52

栏目编辑: 韩 峰