

小分子改性的聚合物固体染料激光特性研究^{*}

刘 维 樊荣伟 李晓晖 陈 辉 夏元钦 陈德应[†]

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所 哈尔滨 150001)

(2006 年 10 月 11 日收到 2007 年 2 月 9 日收到修改稿)

PMMA 是常用的固体染料基质,通过添加乙醇进行改性,形成 MPMMMA,并对其透过率、荧光光谱、激光光谱和斜率效率进行研究.乙醇对染料的宽带荧光光谱的影响较小,荧光光谱的带宽为 ~50nm,激光光谱半宽为 7—9 nm,激光光谱的峰值波长随乙醇体积比改变而相应的移动,乙醇体积比存在一个最佳值(15%),使介质在 600 nm—750 nm 波段具有最好的透过率(~90%),并且获得最好的斜率效率,其值为 49.7%.

关键词:固体染料,改性聚甲基丙烯酸甲酯,宽带激光,PM567

PACC:4270J,4260,4255R

1. 引 言

固体染料激光器结构紧凑、应用简便、无污染、成本低,一直是近年来研究的热点^[1-5].固体染料激光器的核心部分是固体染料激光介质.固体染料激光介质的基质有多种,包括聚合物^[2,6,7]、溶胶-凝胶玻璃^[7,8]、有机改性溶胶-凝胶玻璃等.与其他基质相比,聚合物基质固体染料激光介质具有光学均匀性好、对抽运光和染料激光透过率高、制备简单、工艺容易控制等优点^[6,7],但是掺杂在聚合物基质中的染料易发生降解,并且聚合物的热稳定性差,影响固体染料激光介质的使用寿命.为了改善固体染料介质的性质,常采用添加小分子改性剂(乙醇、聚醚、乙二醇)的方法,这些小分子添加剂可以填充到介质内部的分子空隙中,降低染料分子的移动性,从而降低染料分子的光降解,延长固体染料的使用寿命;此外,由于有机高分子聚合物的热导性往往比较差,热弛豫时间 $\tau \sim 0.5$ s,小分子添加剂可以提高介质的热导率,降低热破坏作用^[7].

本文采用小分子量添加剂无水乙醇对甲基丙烯酸甲酯进行改性.选用效率高、极性大的激光染料 Pyrromethene-567(PM 567),研制出了高效的聚合物基质的固体染料激光介质,并对该介质的透过率、荧光光谱、激光光谱和斜率效率进行研究.实验研究表

明,通过对聚合物基质的改性,并不影响染料的宽带荧光特性,并且提高了固体染料激光的效率和光稳定性.

2. 聚合物的制备

聚合物的单体采用甲基丙烯酸甲酯(MMA),引发剂采用偶氮二异丁腈(AIBN).按照实验浓度所需量取染料、引发剂、甲基丙烯酸甲酯和添加剂(乙醇)进行聚合,制备周期大约一周,制备后的固体染料固体经过切割、车铣、抛光,得到光学均匀性好、端面平面度好的改性聚甲基丙烯酸甲酯(MPMMMA)的固体染料激光介质.

实验分别制备了乙醇与甲基丙烯酸甲酯的体积比为 25:75(25%),15:85(15%),5:95(5%),0:100 的改性聚甲基丙烯酸甲酯介质.PM567 的浓度均为 1×10^{-4} mol/L,引发剂浓度为 0.25 g/L,激光介质的直径 15 mm,长度为 23 mm.

3. PM567 宽带激光的产生机理

激光染料 PM567 具有很高的量子效率和较小的三重态吸收(约为若丹明 6G 的五分之一),是一种高效的激光染料.激光染料 PM567 的能级图如图 1 所示,由图 1 可见 PM567 的能级是一种宽带能级

^{*} 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的课题.

[†] E-mail: dychen@hit.edu.cn

结构,由单态(S_0, S_1, S_2, \dots)和三重态(T_1, T_2, \dots)两部分组成.通常情况下,单态和三重态之间的跃迁是禁戒的,但是由于染料分子间的内部扰动或者外部扰动,激发单态会无辐射跃迁到能量稍低的三重态,这样就减少了激发态的粒子数,降低了荧光量子效率,甚至会导致荧光的淬灭.本文选用 ns 级的脉冲激光器作为抽运源,由于抽运的时间很短,加上单态到三重态的系际交叉概率很小($10^6\text{--}10^7\text{s}^{-1}$),因此可以忽略三重态的影响.

由图 1 可见,PM567 分子每一个能态上存在大量的振动能级和转动能级,每一个能态都具有很宽的带宽,染料分子的宽带上能级决定了染料具有宽带吸收谱,宽带下能级决定了染料具有宽带的发射光谱.

在抽运光的激励下,染料分子由基态底跃迁到受激态的高能级,并迅速弛豫到受激态最低能级 S_1 ,这一转换极为迅速($10^{-11}\text{--}10^{-12}\text{s}$),受激态 S_1 达到粒子数反转后,跃迁到基态某一能级,产生受激发射形成激光,由于染料分子具有很宽的激光下能级,因此发射谱具有很宽的带宽,这也是染料激光器宽带可调谐输出的物理本质^[8].

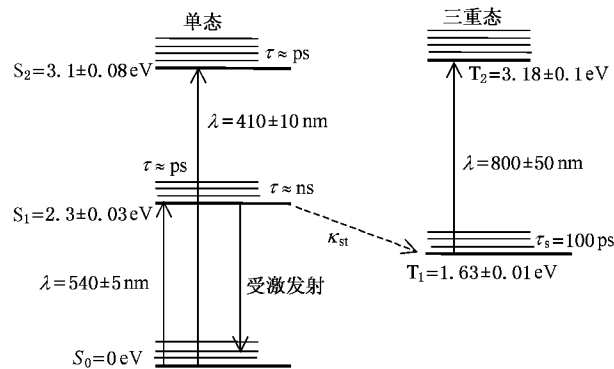


图 1 PM567 的能级结构

4. 聚合物固体染料透过率

实验使用 SHIMADZU 公司的 UV-VIS-NIR 扫描式光谱仪对介质的透过率进行测量,测量结果如图 2.由图 2 可以看出 PM567 固体染料在 340—400 nm 区和 475—540 nm 区有两个宽带吸收带,这种宽带吸收特性是由染料分子的宽带二能级结构决定的,并且介质在抽运光波长 532 nm 处透过率小于 5%,说明介质对抽运光具有很好的吸收,保证了固体染

料和抽运光的良好匹配.由图 2 可见,随着乙醇体积比的变化,MPMMA 的透过率发生相应的变化,实验表明在乙醇体积比达到 15% 时,MPMMA 在 600 nm—750 nm 区域具有最好的透过率,透过率为 ~90%.

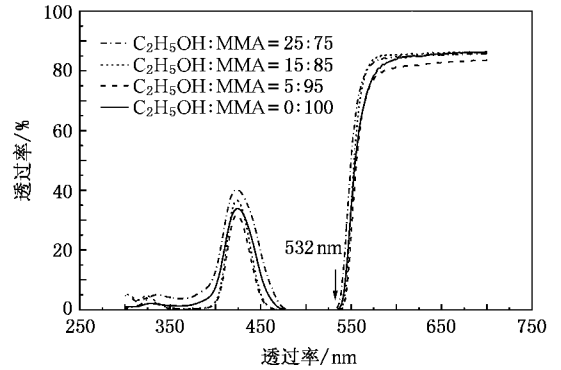


图 2 不同乙醇体积比 MPMMA 基质固体染料激光介质的透过率

5. 聚合物固体染料的荧光谱

本实验使用 Ocean Optics 公司的 HR4000 光谱仪对荧光谱进行测量,测量结果如图 3 所示,表明不同乙醇体积比的 MPMMA 固体染料激光介质荧光谱的带宽(我们定义为半高宽)都很宽,覆盖了 530—580 nm 约 50 nm 的谱带.由图 1 的分析可知,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.由图 3 可见,荧光谱随乙醇掺杂的体积比而变化,因为乙醇的引入改变了介质的极性^[9,10],但荧光谱改变的幅度较小,可知乙醇的引入对介质的极性的改变很小,对染料荧光谱的影响很微弱.

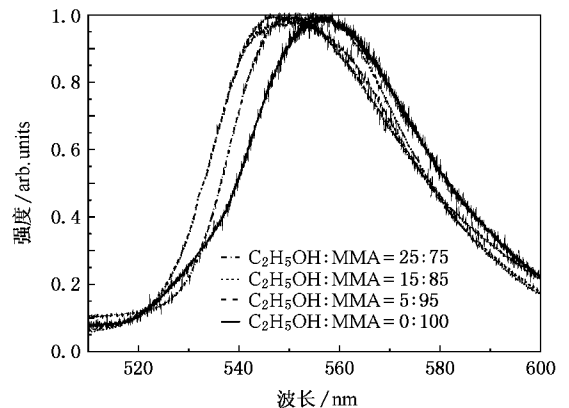


图 3 不同乙醇体积比 MPMMA 基质固体染料激光介质的荧光谱

6. 固体染料激光器结构

固体染料激光实验装置见图 4, 固体染料激光器的抽运源为输出波长为 532 nm 的调 Q 倍频 Nd:YAG 激光器, 重复频率 10 Hz, 最大单脉冲输出能量可达 450 mJ. 采用平行平面光学谐振腔纵向抽运, 腔长 10 cm, 输入镜对 550—590 nm 高反(反射率 $R > 90\%$), 对抽运光 532 nm 增透(透过率 $T > 90\%$), 输出耦合镜在 550—590 nm 透过率为 $50\% \pm 3\%$, 滤波片的作用是对抽运光 532 nm 进行滤波, 消除抽运光对激光输出的影响.



图 4 固体染料激光器结构

7. MPMMA 基质固体染料激光光谱

采用 Ocean Optics 公司的 HR4000 光谱仪对不同乙醇体积比的 MPMMA 基质的固体染料介质的激光谱进行测量, 其结果见图 5. 由图 5 可见固体染料的输出光谱是一种宽带激光光谱, 线宽 ~ 9 nm. 随着乙醇体积比的改变, MPMMA 基质的激光谱峰值波长将会发生相应的移动, 这是因为乙醇的加入改变了介质的极性^[9,10]. 在乙醇体积比是 25% 的介质中, 激光谱的峰值波长达到最小 ~ 558 nm. 综合前面的图 3 的荧光谱的分析, 可知激光光谱的峰值波长与荧光光谱的峰值波长并不重合, 例如, 乙醇与 MMA 体积比为 25:75 的 MPMMA 的荧光谱线峰值波长为 ~ 550 nm, 其激光光谱的峰值波长为 ~ 558 nm, 相差了 ~ 8 nm, 由图 3 的透过率曲线可以得出该 MPMMA 在荧光谱峰值波长 550 nm 附近的透过率远小于激光中心波长 558 nm 附近的透过率, 说明介质在 550 nm 附近比 558 nm 附近的吸收要强, 因此导致荧光谱与激光谱峰值并不重合.

8. MPMMA 基质固体染料的斜率效率

实验测量的激光输出与抽运能量关系结果如图 6 所示, MPMMA 基质的固体染料, 斜率效率都在

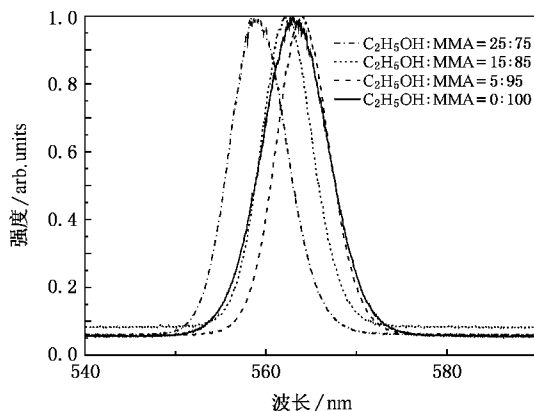


图 5 不同乙醇体积比的 MPMMA 基质固体染料介质的激光谱

45%—50% 之间. 添加乙醇的 MPMMA 具有比不添加乙醇的 PMMA 具有更高的斜率效率, 说明乙醇的引入改善了激光的输出特性. 同时乙醇体积比存在一个最佳值使得 MPMMA 基质固体染料的斜率效率达到最高, 乙醇体积比为 15% 时, 斜率效率达到最高的 49.7%. 在输入的抽运能量为 ~ 251 mJ 时, 固体染料激光器输出能量为 ~ 121 mJ, 实现了高能量输出.

在 532 nm 脉冲抽运的条件下, 染料分子的能级中的三重态能级和 S_2 能级可以忽略(图 2), 其能级结构可以等效为一个宽带二能级模型, 这种宽带二能级模型又可以等效为一个四能级模型, 四能级模型下, 激光输出与注入抽运光能量满足关系(1)^[11],

$$E_{\text{out}} = \left(\frac{1-R}{1+R} \right) A \cdot E_s \left(\frac{2\eta_u \eta_B E_{\text{ab}}}{(L - \ln R) A E_s} - 1 \right) \quad (1)$$

式中 R 为输出耦合镜对激光波长的反射率, A 和 L 分别为固体染料的截面积和谐振腔损耗, E_s 固体染料介质的饱和输出能量, η_u 为高能级转化为激光上能级的量子效率, η_B 固体染料吸收的抽运光转化为可用粒子数的效率, E_{ab} 为固体染料吸收的抽运光能量.

固体染料吸收的抽运光能量 E_{ab} 与抽运光输入的能量 E_{in} 的关系为

$$E_{\text{ab}} = \eta_P \eta_T \eta_a E_{\text{in}}, \quad (2)$$

其中 η_P 为抽运光在固体染料吸收带内的能量与总抽运能量的比值; η_T 为染料吸收带内的能量转移效率; η_a 为固体染料对抽运光的吸收系数.

基于(1)和(2)式, 对染料激光输出能量与注入能量关系进行理论计算, 结果如图 6 虚线所示. 斜率效率近 $\sim 54\%$, 与实验结果基本符合, 理论值比实验

结果略高,因为理论计算忽略了介质对染料输出激光的再吸收损耗,而且由于染料激光输出的是一种宽带激光,而模型中采用的是单色光近似。

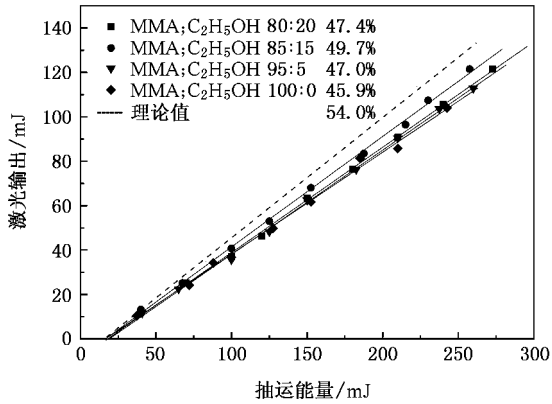


图6 MPMA 基质固体染料激光介质的输出特性曲线

9. 结 论

研究了 PM567 掺杂的乙醇改性的聚甲基丙烯酸甲酯基质的固体染料的激光特性. 讨论了乙醇浓度对透过率、荧光光谱、激光光谱和斜率效率的影响. 在乙醇体积比为 15% 时, 介质对 600 nm—750 nm 波段具有最好的透过率; 乙醇的引入对 MPMA 的荧光光谱的影响比较小, 不影响染料的宽带荧光特性, 荧光谱覆盖了 530—580 nm 约 50 nm 的很宽的谱带; 染料激光具有 7—9 nm 的激光半宽; 在乙醇体积比为 25% 时, 激光峰值波长的蓝移最大; 不同乙醇与 MMA 体积比的固体染料的斜率效率分别为 47.4%, 49.7%, 47.0% 和 45.9%, 与理论值 54.0% 接近; 在乙醇体积比为 15% 时, MPMA 基质固体染料激光介质的斜率效率达到最高。

[1] Sorokin P P , Lankard J R 1966 *IBM J. Short Communication* **10** 162
 [2] Singh S 2003 *Journal of Luminescence* **101** 285
 [3] Bezrodnily V I , Ishchenko A A 2001 *Appl. Phys. B* **73** 283
 [4] Pu X Y , Li R 2000 *Chin. Phys.* **9** 0827
 [5] Pu X Y , Zhan S , Chan C W 2002 *Chin. Phys.* **11** 1179
 [6] Hermes R E 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 877

[7] Yang Y 2004 *Optics Communications* . **239** 415
 [8] Yang S P , Fan G Z , Fan S S 2006 *Chin. Phys.* **5** 1055
 [9] Costela A , Garcia-Moreno I 2003 *Chem. Phys.* **5** 4745
 [10] Costela A , Garcia-Moreno I , Figueres J M 1996 *Optics Communication* **130** 44
 [11] Koechner W 2005 *Solid-State Laser Engineering* (Berlin : Springer) p105

Properties of improved polymer host solid-state dye laser^{*}

Liu Wei Fan Rong-Wei Li Xiao-Hui Chen Hui Xia Yuan-Qin Chen De-Ying[†]

(*Institute of Opto-electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

(Received 11 October 2006 ; revised manuscript received 9 February 2007)

Abstract

The solid-state dye laser exhibits attractive features such as free from pollution, compact in structure and low-cost, the development of tunable solid-state dye lasers is an area of active research. PMMA is a popular host for solid-state dyes. When ethanol was added to PMMA, the host can have some improved properties. In the present paper, research results on the transmission spectra, laser spectra, fluorescence spectra and slope efficiency of the polymer dye lasers are presented. When ethanol concentration is 15%, the polymer has the highest transmission rate in 600—750 nm region. Ethanol has a slight impact on the fluorescence spectra. The bandwidth of laser spectra, of which the peak positions shift with the ethanol concentration, is about 7—9 nm FWHM. The relation of output energy versus input energy was also studied, and the experimental results confirmed the theoretical results. The highest slope efficiency attained in the experiment was 49.7% with the ethanol concentration of 15%.

Keywords : solid-state dyes, MPMMA, broad band laser, PM567

PACC : 4270J, 4260, 4255R

^{*} Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University (NCET) and Program of Excellent Team in Harbin Institute of Technology.

[†] E-mail : dychen@hit.edu.cn