

# 宽带输出 PM580 掺杂聚甲基丙烯酸甲酯 固体染料激光器研究\*

樊荣伟 夏元钦 李晓晖 姜玉刚 陈德应†

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨 150001)

(2007 年 11 月 20 日收到, 2008 年 1 月 22 日收到修改稿)

采用高效激光染料 PM580 作为掺杂物质, 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 作为基质, 在对固体染料光谱特性研究的基础上, 重点研究了调 Q 倍频 Nd:YAG 抽运下不同染料掺杂浓度的固体染料激光输出特性. 研究结果表明掺杂浓度对输出激光波长影响明显. 随着掺杂浓度的增加, 激光输出波长红移, 从激光增益出发, 对该现象给出了理论解释. 掺杂浓度对激光转化效率也有影响, 当掺杂浓度为  $2 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 获得染料激光输出斜率效率最高达 53.8%, 抽运能量 410 mJ 时, 获得染料激光输出 220 mJ, 激光带宽  $\sim 8$  nm.

关键词: 固体染料, 宽带染料激光, PM580, 聚甲基丙烯酸甲酯

PACC: 4270J, 4260, 4255R

## 1. 引言

染料激光覆盖从近紫外、可见光到近红外很宽的谱带范围(中心调谐波长范围为 308—1850 nm), 是一类重要的可调谐激光光源, 在科学研究及激光医疗方面得到了广泛的应用<sup>[1,2]</sup>. 但常用的染料激光器都工作在溶液状态. 掺杂染料的有机溶液(甲醇、乙醇等)有毒易燃易爆, 而且需要定期更换染料溶液、清洗循环系统容器和管道等, 导致使用和维护不便, 影响了染料激光的应用. 将激光染料掺入固体基质中, 在保留了染料激光很宽的调谐范围的特点同时又克服了液态工作带来的缺点, 具有全固化、体积小、重量轻、使用方便、无毒以及成本和维护费用较低等优点, 因此, 固体染料是近些年研究的一个热点<sup>[3]</sup>.

以往关于固体染料的研究多集中于介质制备改性方面的研究, 染料掺杂浓度对固体染料激光输出特性的影响未见有详细报道<sup>[4-7]</sup>. 此外大多数研究固体染料输出激光脉冲能量 mJ 甚至  $\mu$ J 量级. 而在一些实际应用中, 如相干反斯托克斯拉曼散射 CARS、激光医疗等, 需要较高的脉冲能量<sup>[8]</sup>. 本课题

组曾经报道 Pyromethene 567 掺杂的聚合物基质以及小分子改性聚甲基丙烯酸甲酯 (MPMMA) 基质固体染料的激光输出特性<sup>[9,10]</sup>. 本文采用另一种效率更高, 光谱范围更宽 Pyromethene 580 (PM 580) 作为掺杂激光染料, 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 作为基质制备了固体染料激光介质. 采用调 Q 脉冲 Nd:YAG 倍频输出 532 nm 抽运, 掺杂不同浓度的固体染料作为激光介质, 获得宽带染料激光输出. 并对其激光输出特性进行了研究. 实验结果表明, PM580 具有很高的斜率效率, 染料掺杂浓度对固体染料激光输出波长及斜率效率均有影响.

## 2. 染料选择与固体染料介质制备

选用 PM580 作为掺杂染料. PM580 分子结构如图 1 所示, 相对于固体染料中常用的激光染料 PM567, 其两边侧基链变长, 每侧增加了两个  $-\text{CH}_2-$ . 这一变化使得该染料的吸收谱峰值及荧光峰值均有一定红移, 荧光谱更宽. 同时该变化使得 PM580 相对于 PM567 在各类常用溶剂中的溶解性提高, 对于固体染料, 溶解性的提高有利染料掺杂的更为均匀, 从而提高固体染料激光介质的光学

\* 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.

† 通讯联系人. E-mail: dlychen@hit.edu.cn

特性<sup>[11]</sup>.

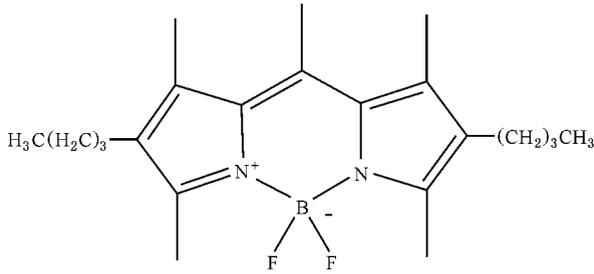


图 1 PM580 分子式

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).首先将聚合物单体及引发剂提纯,去除其中的阻聚剂以及杂质.按照实验浓度配制激光染料的 MMA 溶液,待染料混合均匀后,加入引发剂,控制聚合反应的环境温度恒定在 40℃,约 7—15 d 后,聚合反应完成.制备完成的固体染料加工为直径 16 mm,长度 15 mm 的圆柱形,抛光后得到光学均匀性好、端面光洁度好的 PM580 聚合物基质固体染料激光介质.

### 3. 固体染料的光谱特性

采用 UV-3010PC(Shimadzu Company)分光光度计测量样品吸收谱;采用倍频 Nd:YAG 输出 532 nm 激光作为激发源,对其辐射的荧光光谱进行测量(光谱仪为 Ocean Optics HR4000).测量结果如图 2 所示,由图可见,与 PM567 接近,PM580 强吸收带位于 450—550 nm.荧光辐射峰值位于 553 nm,半高宽度(FWHM)达 63 nm,而之前我们测得的 PM567 荧光宽度 40—50 nm<sup>[9,10]</sup>,说明 PM580 在调谐性能方面更为优越.

### 4. 固体染料激光输出特性

固体染料激光实验装置如图 3 所示.固体染料激光器的抽运源为输出波长为 532 nm 的倍频调 Q Nd:YAG 激光器,重复频率 10 Hz,脉冲宽度 7 ns.采用平行平面光学谐振腔纵向抽运方式,腔长 10 cm.谐振腔后镜  $M_b$  对 550—590 nm 高反(反射率  $R > 99\%$ ),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  $50\% \pm 3\%$ .输出激光经滤波片滤掉残余的 532 nm 抽运光后,用光谱仪(Ocean Optics HR4000)测量其输出激光谱,用能量

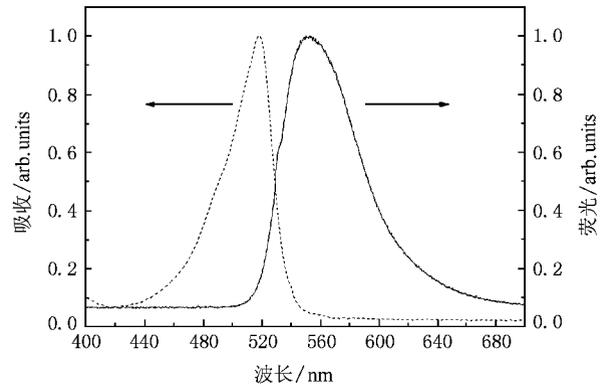


图 2 掺杂 PM580 的固体染料吸收谱和荧光谱

计(New Port 818J-25B)测量其输出脉冲能量.

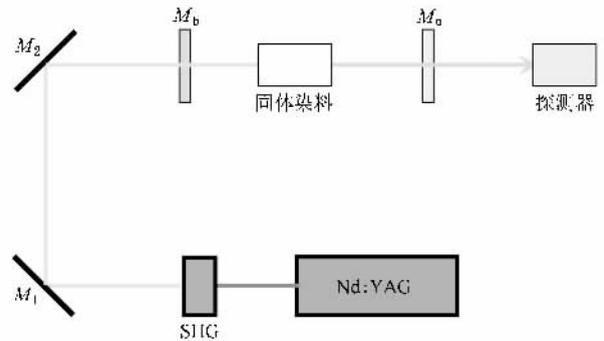


图 3 固体染料激光实验装置

#### 4.1. 固体染料输出激光谱

图 4 为掺杂不同浓度的 PM580 的激光谱,激光谱的半高宽度约  $8 \pm 1$  nm.激光谱的峰值随浓度的增大发生明显的红移,掺杂浓度  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 时,峰值波长  $\sim 554$  nm,当浓度为增大到  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 时,峰值移至  $\sim 572$  nm,红移了 18 nm.由于染料分子荧光辐射谱的短波部分与吸收谱的长波部分重叠,当掺杂浓度增加时,染料分子短波长辐射将被染料分子再次吸收导致的损耗将增大,因此会导致染料激光输出波长红移<sup>[12]</sup>.

谐振腔中,由于模竞争效应,最先起振的波长将消耗更多的上能级粒子从而得到更有效的放大,因此,激光器最终输出波长应该是最先达到阈值的波长.本文采用的抽运光脉宽 7 ns,该时间范围内,可忽略三重态的影响,谐振腔中小信号增益可表示为<sup>[13]</sup>

$$G(\lambda) = \sigma_{em} n^* - \sigma_s (n - n^*) - r, \quad (1)$$

其中  $\sigma_{em}$  和  $\sigma_s$  分别为激光介质的受激发射截面和吸

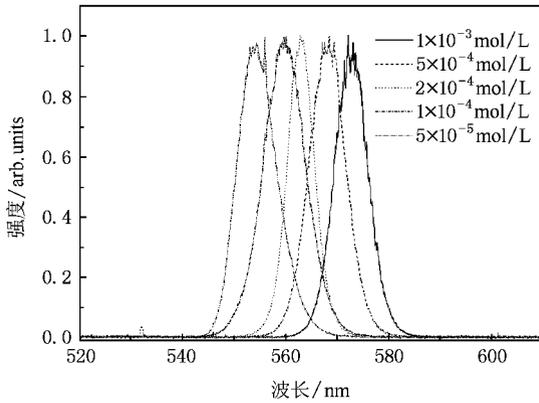


图4 掺杂 PM580 固体染料的激光谱

收截面,与波长有关; $n^*$ 为激发态粒子数密度, $n$ 位掺杂浓度, $r$ 代表谐振腔损耗,主要是腔镜不完全反射损耗以及固体染料介质透射不完全损耗,有 $r = -(1/2l) \ln(R_1 R_2 T^2)$ ,该部分损耗在激光工作波长范围内,可认为是常数,与波长无关. 阈值条件 $\alpha(\lambda) = 0$ 时,不同浓度下,谐振腔起振所需要激发态粒子数与波长关系如图5所示,所需粒子数最小的波长将优先振荡. 由图可见,所需激发态粒子数最小的波长随浓度增加发生红移,这就可以解释为什么输出激光随掺杂浓度增加而红移.

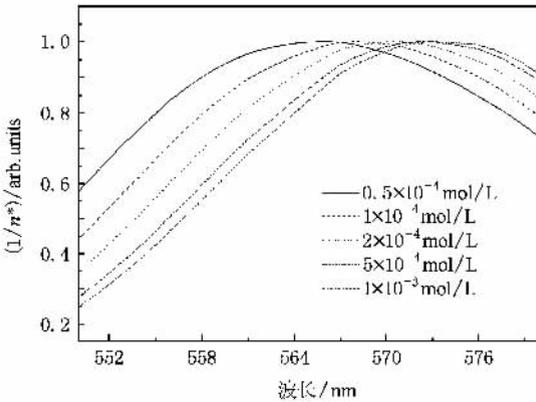


图5 阈值工作点所需反转粒子数与波长的关系

#### 4.2. 固体染料能量随抽运能量的关系

图6为掺杂 PM580 固体染料的输出特性曲线,对于掺杂浓度分别为 $1 \times 10^{-3}$  mol/L, $5 \times 10^{-4}$  mol/L, $2 \times 10^{-4}$  mol/L和 $1 \times 10^{-4}$  mol/L的固体染料,测得斜率效率分别为 37.2%,44.5%,53.8%和 49.1%.在

PM580 浓度为 $2 \times 10^{-4}$  mol/L时,获得了最大的斜率效率,其值为 53.8%;在抽运能量为 $\sim 410$  mJ时,获得最大输出能量 $\sim 220$  mJ,光光转化效率达 53.6%,实现了高能量输出.而我们采用同样腔参数以及介质制备条件情况下,PM567 掺杂的聚合物基质效率最高只有 35.6%.

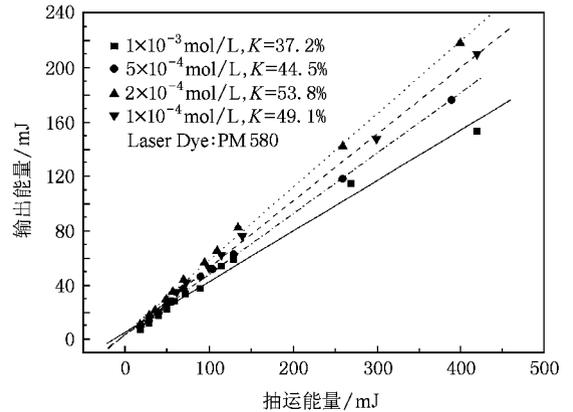


图6 PM580 固体染料输出特性曲线

由图6可以看出,要实现有效输出,浓度有一最佳值.由于 PM580 对 532 nm 激光吸收相对较弱,因此浓度过低,不利于抽运光吸收,因此效率不高.而浓度过高时,会导致激光介质抽运不完全,此外也会增加基态粒子对振荡激光的吸收损耗,导致效率下降.

## 5. 结 论

本文采用 PM580 掺杂的 PMMA 基质固体染料作为介质,532 nm 激光作为抽运光,获得了宽带( $\sim 8$  nm)大脉冲能量激光输出.重点研究了掺杂浓度对激光输出特性的影响.研究表明,随着染料掺杂浓度的升高,输出激光中心波长红移,这是由于染料分子吸收谱和荧光谱部分重叠,随掺杂浓度增加,基态粒子对辐射激光再吸收导致靠近染料辐射峰的损耗增大,从而导致输出波长红移.此外,染料掺杂浓度对激光输出效率也有影响,掺杂过高与过低均不利于激光输出.本文实验条件下,最佳输出斜率效率 53.8%,最高输出能量 220 mJ,光光转化效率 53.6%,对应掺杂浓度为 $2 \times 10^{-4}$  mol/L.

- [ 1 ] Shank C V 1975 *Reviews of Modern Physics* **47** 649
- [ 2 ] Pu X Y , Zhan S , Chan C W 2002 *Chin. Phys.* **11** 1179
- [ 3 ] Costela A , Garcia-Moreno I , Sastre R 2003 *Chem. Phys.* **5** 4745
- [ 4 ] Yang Y , Qian G D , Su D L , Wang M Q 2004 *Optics Communications* **239** 415
- [ 5 ] Singh S , Kanetkar V R , Sridhar G , Muthuswamy V , Raja K 2003 *Journal of Luminescence* **101** 286
- [ 6 ] Costela A , Garcia-Moreno I 2003 *Appl. Phys. B* **76** 365
- [ 7 ] Hu W , Ye H , Li C , Jiang Z 1997 *Appl. Opt.* **36** 579
- [ 8 ] Lee E S , Hahn J W 1996 *Opt. Lett.* **21** 1836
- [ 9 ] Li X H , Fan R W , Xia Y Q , Liu W , Chen D Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 3681
- [ 10 ] Liu W , Fan R W , Li X H , Chen H , Xia Y Q , Chen D Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5276 ( in Chinese ) [ 刘 维、樊荣伟、李晓辉、陈 辉、夏元钦、陈德应 2007 物理学报 **56** 5276 ]
- [ 11 ] Boyer J H , Sathyamoorthi G 1993 *Heteroatom Chemistry* **4** 39
- [ 12 ] Helbo B , Kragh S , Kjeldsen B G , Reimers J L , Kristensen A 2004 *Sensors and Actuators A* **111** 21
- [ 13 ] Peterson O G , Webb J P , McColglh W C , Eberly J H 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 1917

## Investigation of broadband solid state dye laser based on PM580 doped PMMA<sup>\*</sup>

Fan Rong-Wei Xia Yuan-Qin Li Xiao-Hui Jiang Yu-Gang Chen De-Ying<sup>†</sup>

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

( Received 20 November 2007 ; revised manuscript received 22 January 2008 )

### Abstract

As solid-state dye lasers exhibit the attractive features of compactness , being intoxic , and low cost , the development of tunable solid-state dye lasers is an area of active research. Solid state dyes based on polymethyl methacrylate ( PMMA ) doped with new high efficiency pyromethene-580 were prepared. First , the absorption and fluorescence of the samples were obtained. Pumped by the second harmonic of Q switched Nd :YAG laser , the output characteristics of the solid state dye lasers with different dye concentrations were studied. The central wavelength of the lasing emission peak increases with increasing dye concentration. The slope efficiencies of the samples were also obtained. The highest slope efficiency of 53.8% was obtained with dye concentration of about  $2 \times 10^{-4}$  mol/L. Pumped at 410 mJ , the pulse energy of the solid dye laser reached 220 mJ with the band width  $\sim 8$  nm.

**Keywords** : solid-state dyes , broad band laser , PM580 , PMMA

**PACC** : 4270J , 4260 , 4255R

<sup>\*</sup> Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University ( NCET ) and Program of Excellent Team in Harbin Institute of Technology.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : dychen@hit.edu.cn