

Blitzlampengepumpte Farbstofflaser

WERNER SCHMIDT und FRITZ P. SCHÄFER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1563—1566 [1967]; eingegangen am 24. Juni 1967)

The threshold pumping power required for dye lasers increases with increasing rise time of the pumping pulse. This is shown by experiments and by analog computer calculations based on the assumption that the population of the upper laser level is depleted by transitions into triplet states of the dye molecules.

A special flash lamp with a pulse rise time of 300 ns was used as a pumping light source. Pulse form measurements of spontaneous and laser emission from dye solutions pumped by this flash lamp support the above assumption.

Die kürzlich entwickelten Farbstofflaser^{1–5} vereinigen in sich wesentliche Vorteile der Festkörperlaser und der Gaslaser. Als schwerwiegender Nachteil stand dem gegenüber, daß Farbstofflaser nur durch Riesenimpuls-laser gepumpt werden konnten, während Normalimpuls-laser oder die zum Pumpen von Festkörperlaser-n benutzten Blitzlampen als Pumplichtquelle nicht ausreichen.

Ein einfacher Versuch, dessen Aufbau in Abb. 1 skizziert ist, zeigt, daß nicht die geringere Spitzenleistung, sondern der langsamere Anstieg der Pump-

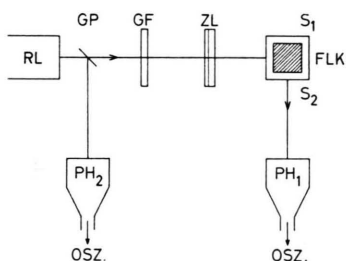


Abb. 1. Anordnung zum Nachweis des Einflusses der Pumpimpulsanstiegszeit auf die Schwelle der Farbstofflaser. RL Rubinlaser, GP Glasplatte, GF Graufilter, ZL Zylinderlinse, FLK Farbstofflaserküvette, S_1 dichte und S_2 teildurchlässige Silberschicht, $PH_{1,2}$ Photozellen.

impulsleistung bewirkt, daß die zwei letztgenannten (und alle ähnlichen Lichtquellen mit vergleichbaren Impulsanstiegszeiten⁶) als Pumplichtquellen ausscheiden. Ein Rubinlaser RL regt nach definierter Abschwächung durch das Graufilter GF und Bündel-

lung des Strahls in einer Richtung durch die Zylinderlinse ZL eine Farbstofflösung zur Laser-Emission an, die sich in der Farbstofflaserküvette FLK befindet, von der zwei gegenüberliegende Wände dicht bzw. teildurchlässig versilbert sind (Silberbeläge S_1 bzw. S_2). Der aus der Schicht S_2 austretende Farbstofflaserstrahl wird mit einer Photozelle PH_1 und einem Oszillographen registriert. Der Rubinlaser enthält eine Küvette mit Schalllösung, durch deren Konzentration jede Betriebsweise zwischen Riesenimpulsbetrieb und Normalimpulsbetrieb eingestellt werden kann⁷. Leistung und Anstiegszeit der Rubinlaser-Impulse werden über eine Photozelle PH_2 gemessen, in die über eine Glasplatte GP ein Teil des Rubinlaserstrahls eingespiegelt wird. Sucht man nun durch Verändern des abschwächenden Graufilters die Bestrahlungsstärke, bei der die Farbstofflaser-Emission gerade einsetzt (Schwellwert), so findet man, daß diese für eine 10^{-4} mol. Lösung von 3,3'-Diäthylthiatricarbocyaninbromid in Methanol im Falle von Riesenimpulsen mit einer Anstiegszeit (Zeit für den Anstieg von 10% auf 90% des Spitzenwertes) von 16 ns nur halb so groß ist, wie im Falle von mittleren Impulsen mit einer Anstiegszeit von 100 ns, während im Falle von Normalimpulsen mit einer Anstiegszeit von etwa $0,5 \mu s$ auch bei einer 30-fachen Erhöhung der Bestrahlungsstärke keine Farbstofflaser-Emission angeregt werden konnte.

¹ P. P. SOROKIN u. J. R. LANKARD, IBM J. Res. Develop. **10**, 162 [1966].

² F. P. SCHÄFER, W. SCHMIDT u. J. VOLZE, Appl. Phys. Letters **9**, 306 [1966].

³ P. P. SOROKIN et al., IBM J. Res. Develop. **10**, 401 [1966a]; **11**, 130 [1967].

⁴ M. L. SPAETH u. D. P. BORTFELD, Appl. Phys. Letters **9**, 179 [1966].

⁵ F. P. SCHÄFER, W. SCHMIDT u. K. MARTH, Phys. Letters **24 A**, 280 [1967].

⁶ Die zum Pumpen von Festkörperlaser-n üblicherweise benutzten Blitzlampen haben meist Anstiegszeiten von mehr als $300 \mu s$.

⁷ F. P. SCHÄFER u. W. SCHMIDT, Z. Naturforsch. **19 a**, 1019 [1964].



Der Grund hierfür ist vermutlich die schnelle Entleerung des oberen Laserniveaus durch strahlungslose Übergänge in Tripletzustände der Farbstoffmoleküle⁸. Diese existieren in flüssigen Lösungen häufig länger als eine Mikrosekunde, bevor die Moleküle in den Grundzustand zurückkehren, so daß der Grundzustand entleert wird und u. U. trotz steigender Pumpleistung die Besetzungszahldichte im oberen Laserniveau abnimmt.

Für den Fall einer linear mit der Zeit ansteigenden Pumpleistung, wie sie in der Praxis meistens angenähert vorliegt, läßt sich in optisch dünner Schicht der zeitliche Verlauf der Anregung von Farbstoffmolekülen in das obere Laserniveau bzw. in den Tripletzustand durch Lösungen der gekoppelten Differentialgleichungen (1) und (2) mit den Nebenbedingungen (3) und den Anfangsbedingungen (4) beschreiben:

$$dn_s/dt = p t \sigma n_0 - n_s/\tau, \quad (1)$$

$$dn_T/dt = \varrho n_s/\tau, \quad (2)$$

$$n_0 + n_s + n_T = n, \quad (3)$$

$$n_s(0) = n_T(0) = 0, \quad (4)$$

wo n_s , n_T , n_0 die Besetzungszahldichten im ersten angeregten Singlettzustand (oberes Laserniveau), im Tripletzustand und im Grundzustand sind, n die Gesamtmoleküldichte (aus der Farbstoffeinkwaage), τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Singlettzustandes, σ der Wirkungsquerschnitt des absorbierenden Farbstoffmoleküls, ϱ die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes Farbstoffmolekül über den Tripletzustand in den Grundzustand zurückkehrt, p die Anstiegsgeschwindigkeit der Pump-photonenstromdichte und t die Zeit ist. Es ist η die Fluoreszenzquantenausbeute für den Fall, daß strahlungslose Desaktivierung vom angeregten Singlett in den Grundzustand nur über den Tripletzustand erfolgt, gegeben durch $\eta = 1 - \varrho$. In Abb. 2 sind Analogrechnerlösungen $n_s(t)$ für einige typische Fälle zusammen mit der Pumpleistung $P = pt$ dargestellt. Die Lebensdauer wurde bei allen Kurven $\tau = 1$ ns gesetzt, die Gesamtmoleküldichte $n = 6 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ (entsprechend 10^{-4} Mol/Liter) und der Wirkungsquerschnitt $\sigma = 10^{-15}$ cm². Man erkennt, daß im Falle schnellen Pumpens (gestrichelte Kurven) die Besetzungszahldichte im oberen Laser-

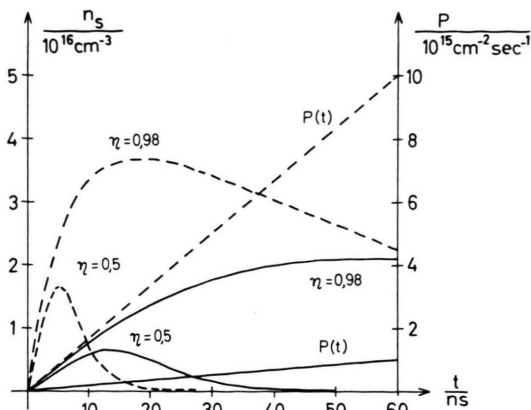


Abb. 2. Abhängigkeit der Besetzungszahldichte n_s im oberen Laserniveau von der Anstiegsgeschwindigkeit p , der Pumpleistung $P = pt$ und der Quantenausbeute $\eta = 1 - \varrho$. Gestrichelte Kurven: schnelles Pumpen; durchgezogene Kurven: langsames Pumpen. Lebensdauer $\tau = 1$ ns, Gesamtmoleküldichte $n = 6 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ ($\cong 10^{-4}$ mol/l). Die rechte Ordinate bezieht sich auf die Geraden $P(t)$.

niveau bei einer Quantenausbeute von 98% nach etwa 20 ns, bei einer Quantenausbeute von 50% sogar schon nach 5 ns wieder zu fallen beginnt, obwohl die Pumpleistung noch ansteigt. Für den Fall langsamen Pumpens (durchgezogene Kurven) werden die entsprechenden Maxima später (nach 60 bzw. 13 ns) erreicht, liegen aber auch wesentlich niedriger als die Maximalwerte im Falle schnellen Pumpens, so daß unter Umständen die Schwelle nicht erreicht werden kann.

Es muß also einerseits die Anstiegsgeschwindigkeit der Pumpleistung möglichst groß gemacht und es müssen Farbstoffe mit möglichst hoher Quantenausbeute ausgewählt werden, wenn Farbstofflaser mit Blitzlampen gepumpt werden sollen. Große Anstiegsgeschwindigkeit des Lichtblitzes ist durch geeignete Wahl der Entladungsbedingungen zu erreichen. Wir verwendeten eine spezielle Blitzlampe, ähnlich einer von CLAESSON und LINDQUIST⁹ angegebenen Konstruktion, die in einem coaxialen Aufbau mit einem zylindrischen Entladungsgefäß die Farbstofflaserküvette umgibt. Die zylindrische Küvette von 1 mm innerem ϕ und 80 mm Länge trägt auf der einen Stirnfläche einen festen, auf der anderen einen justierbaren, teildurchlässigen Silberspiegel. Die Lampe wird unmittelbar auf einen induktivitätsarmen Kondensator (1 μ F/20 kV, Type B 25359, Siemens)¹⁰ aufgeschraubt.

⁸ A. LEMPICKI, The Organic Laser, in: Conf. on Organic Lasers, General Telephone and Electronics Lab., Inc., Bay-side, New York 1964.

⁹ S. CLAESSON u. L. LINDQUIST, Arkiv Kemi **12**, 1 [1957].

¹⁰ H. HEYWANG u. H. PREISSINGER, Siemens-Z. **38**, 376 [1964].

Nach Aufladen des Kondensators auf die Nennspannung wird die Blitzlampe durch Erniedrigen des Luftdruckes im Entladungsgefäß gezündet. Der resultierende Lichtblitz zeigt eine Anstiegszeit von etwa 300 ns. Eine ähnliche Anordnung zum Blitzlampen-Pumpen von Farbstofflasern entwickelten unabhängig von uns SOROKIN und LANKARD¹¹.

Besonders geeignete Farbstoffe konnten mit einer früher beschriebenen Anordnung⁵ ausgesucht werden, die Farbstofflösungen mit frequenzverdoppelten Neodym- bzw. Rubinlaserlicht zur Laser-Emission anzuregen gestattet. Die in den weiteren Untersuchungen meistens verwandten Farbstoffe, die sich durch eine besonders niedrige Schwelle auszeichnen, waren Rhodamin B (rote Emission), Rhodamin 6 G (orange-gelbe Emission), Pyronin B (gelbe Emission) und Acetylaminopyrentrisulfonat (grünlich-gelbe Emission) in wäßriger oder methanolischer meist 10^{-3} molarer Lösung. Während sich in den Spektren der Laser-Emission im Vergleich zu den mit der obenerwähnten Anordnung gewonnenen Laserspektren keine Besonderheiten erkennen ließen, zeigt das Zeitverhalten der blitzlampengepumpten Farbstofflaser charakteristische Abweichungen. Im Gegensatz zum lasergepumpten Farbstofflaser, dessen Impulsform oberhalb der Schwelle genau der Form des Anregungsimpulses folgt, ist in den meisten Fällen die Laser-Emission des blitzlampengepumpten Farbstofflasers bereits am Ende, bevor der Pumpimpuls sein Maximum erreicht hat. In Abb. 3 sind einige typische Oszillogramme als Beispiele für dieses Zeitverhalten angeführt, das nach den in Abb. 2 dargestellten Ergebnissen zu erwarten war. Sämtliche Oszillogramme wurden mit einer 10^{-3} molaren Lösung von Rhodamin G 6 in der Küvette aufgenommen. Im Oszillogramm a) zeigt der obere Strahl den Verlauf des Pumplichtblitzes, der untere Strahl den Verlauf des Farbstofflaserimpulses, beide, wie auch die weiteren Oszillogramme, mit einer Ablenkgeschwindigkeit von 200 ns/Skalenteil. Die Laser-Emission setzt hier 200 ns nach Beginn des Pumplichtblitzes ein, wenn dieser die Schwellleistung erreicht hat. Während der Pumplichtblitz erst nach 1300 ns wieder unter diese Leistung absinkt, ist der Farbstofflaserimpuls schon 400 ns nach seinem Einsatz wieder abgeklungen, gerade wenn der Pumplichtblitz seine Spitzenleistung

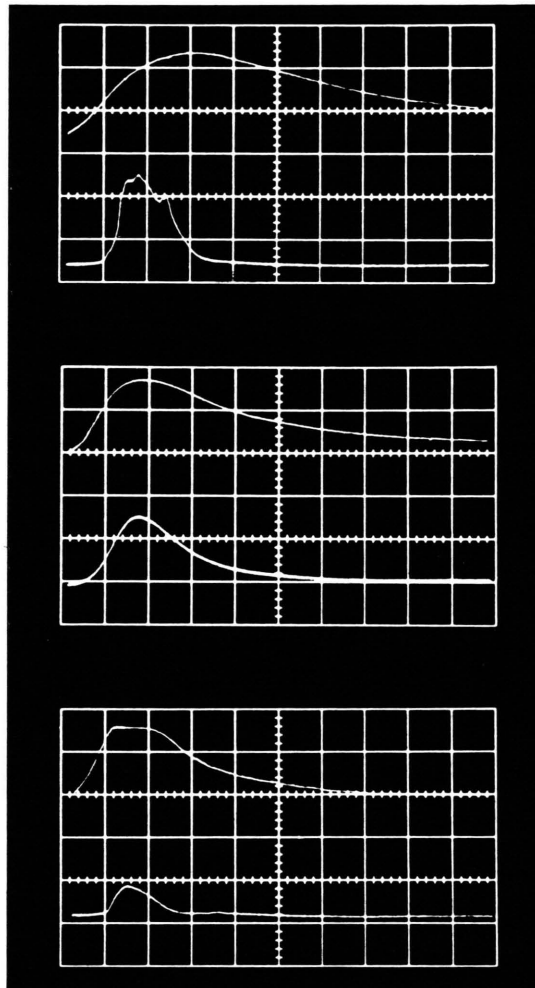


Abb. 3. Oszillogramme von Pumplichtblitz und Farbstofflaser-Emission. Ablenkgeschwindigkeit 200 ns/Skt, Rhodamin 6 G, 10^{-3} mol/l in Methanol, Erläuterungen: a) oberer Strahl: Pumplichtblitz, unterer Strahl: Farbstofflaser-Emission, b) oberer Strahl: Pumplichtblitz bei reduzierter Kondensatorspannung, unterer Strahl: spontane Emission in Richtung optischer Achse, c) oberer Strahl: spontane Emission schräg zur optischen Achse, unterer Strahl: Farbstofflaser-Emission.

erreicht. Im Oszillogramm b) zeigt der obere Strahl den Pumplichtblitz, der hier wegen einer geringeren Kondensatorladespannung eine kurze Dauer und geringere unterhalb der Schwelle liegende Leistung hat. (Die geringere Leistung ist im Oszillogramm durch eine geringere Graufilterabschwächung des Lichtblitzes vor der registrierenden Photozelle ausgeglichen.) Die Farbstofflösung zeigt nur spontane Emission, die im Anfang dem Verlauf des Pumplichtimpulses folgt, auf der Rückflanke aber, ähnlich wie bei der Laser-Emission, steiler abfällt. Das be-

¹¹ P. P. SOROKIN u. J. R. LANKARD, IBM J. Res. Develop. 11, 148 [1967].

kräftigt die Vermutung, daß der vorzeitige Abfall der Emission durch den Übergang in den Triplettzustand hervorgerufen wird und nicht als eine Eigentümlichkeit der Laser-Emission anzusehen ist. Im Oszillogramm c) schließlich zeigt der untere Strahl die Laser-Emission, während der obere Strahl die seitlich diffus aus dem Küvettenumfang austretende spontane Emission zeigt. Diese wächst mit steigender Pumpleistung bis zum Laser-Einsatz an, um dann nach einem scharfen Knick in gleichbleibender Höhe entsprechend nahezu konstanter Besetzungszahldichte im oberen Laserniveau weiterzulaufen und erst nach Beendigung der Laser-Emission wieder abzufallen.

Durch Verkürzen der Lebensdauer der Triplettzustände, beispielsweise durch strahlungslose Ener-

gieübertragung dürfte sich das Zeitverhalten der Farbstofflaser im günstigen Sinne beeinflussen lassen. Andererseits könnte auch die Messung der Zeitdauer der Laser-Emission eines Farbstoffes bei genau definierten Anregungsbedingungen als Grundlage für ein präzises Meßverfahren seiner Fluoreszenzquantenausbeute dienen, wenn der Wert nahe bei eins liegt und deshalb mit den bisherigen Meßverfahren nur mit einer Genauigkeit von bestenfalls 5% bestimmt werden kann.

Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. HANS KUHN, für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. DREXHAGE für Farbstoffproben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen sehr zu Dank verpflichtet.

Magneto-Photoleitung an Germanium

FRANZ RUDOLF KESSLER und HELMUT SCHMIDT

Institut B für Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1566—1571 [1967]; eingegangen am 24. Juni 1967)

Magneto-photoconductivity measurements were made on intrinsic germanium at temperatures between 300 °K and 200 °K and magnetic fields up to 22.3 kG. If sufficiently thin samples are used, the interband magneto-photoconductivity spectrum of germanium shows oscillatory character. An analysis of energy field dependence and of the quantitative magneto-photoconductivity spectrum decides — also with respect to the well known magnetoabsorption spectrum — the question of whether it is a case of direct LANDAU transitions or whether exciton levels are involved, in favor of the former.

Das Absorptionsspektrum eines Halbleiters im Magnetfeld nimmt im Bereich der direkten Interband-Übergänge oszillatorischen Charakter an, da nach der LANDAUSCHEN Theorie Valenz- und Leitungsband in die diskreten LANDAU-Niveaus aufspalten. Optische Übergänge zwischen den Niveaus sind dann nur mit den Auswahlregeln $\Delta n = 0$ möglich. Berücksichtigt man außerdem noch die Spin-Aufspaltung dieser LANDAU-Niveaus, so gelten zusätzlich noch die Auswahlregeln bezüglich der Spin-Quantenzahl, $\Delta m = 0, \pm 1$, je nach Polarisationszustand des eingestrahnten Lichtes. Abb. 1 zeigt die entsprechende Termstruktur schematisch für einen

Halbleiter mit parabolischen, nicht-entarteten und isotropen Bändern.

In den Jahren 1957 – 1960 wurden Absorptionsmessungen an verschiedenen Halbleitern, insbesondere an Germanium, im wesentlichen von den beiden Arbeitsgruppen LAX, ROTH, ZWERDLING¹⁻⁴ und BURSTEIN, PICUS, WALLIS, BLATT^{5, 6} durchgeführt. Dabei wurde der oszillatorische Charakter des Absorptionsspektrums im Bereich der direkten Kante der Fundamental-Absorption nachgewiesen und den Übergängen zwischen den LANDAU-Niveaus zugeordnet.

¹ S. ZWERDLING u. B. LAX, Phys. Rev. **106**, 51 [1957].

² S. ZWERDLING, B. LAX u. L. M. ROTH, Phys. Rev. **108**, 1402 [1957].

³ S. ZWERDLING, L. M. ROTH u. B. LAX, Phys. Rev. **109**, 2207 [1958].

⁴ L. M. ROTH, B. LAX u. S. ZWERDLING, Phys. Rev. **114**, 90 [1959].

⁵ E. BURSTEIN, G. PICUS, R. F. WALLIS u. F. BLATT, Phys. Rev. **113**, 15 [1959].

⁶ R. F. WALLIS u. H. J. BOWLDEN, Phys. Rev. **118**, 456 [1960].