Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke

Band: 61 (1970)

Heft: 15

Artikel: Organische Farbstofflaser

Autor: Schubert, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-915961

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

BULLETIN

DES SCHWEIZERISCHEN ELEKTROTECHNISCHEN VEREINS

Gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins (SEV)
und des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE)

Organische Farbstofflaser

Von *J. Schubert*, München

780-800

621.373.826

Nach einem historischen Überblick werden die physikalischen und chemischen Grundlagen diskutiert, und im Anschluss an die theoretische Behandlung die experimentellen Techniken behandelt. Daran schliesst sich eine Tabelle aller bisher in der Literatur veröffentlichten laserfähigen Farbstoffe an. Ein Literaturverzeichnis mit allen wesentlichen Arbeiten gibt einen Überblick über die Veröffentlichungen zu den Themen der lasergepumpten und blitzlampengepumpten Farbstofflaser sowie Theorie und Anwendungen.

Après un aperçu historique, la question des bases physiques et chimiques est l'objet d'une discussion, puis au vu des méthodes théoriques on traite les techniques expérimentales. A cela s'ajoute un tableau de tous les colorants propres aux lasers et qui sont mentionnés jusqu'à ce jour dans la littérature. Une bibliographie des travaux les plus importants donne une vue d'ensemble sur les communications touchant le domaine des lasers colorants par pompage laser et par pompage flash, ainsi que sur la théorie et les applications.

1. Einführung

Bereits kurz nach der Entdeckung der stimulierten Emission am Rubin setzte die Suche nach geeigneten Flüssigkeiten und Farbstoffen ein [7; 8][1]). 1962 versuchten *Morantz* und Mitarbeiter von einem metastabilen Zustand aus, stimulierte Emission zu erreichen [51]. Aus heute verständlichen Gründen hatten sie keinen Erfolg. Schon 1963 wurde von *Lempicki* und *Samelson* [52] über stimulierte Emission an organischen Chelaten berichtet. Die an die Chelatlaser gestellten Erwartungen erfüllten sich nicht; der schlechte Wirkungsgrad, verglichen mit Gas- und Festkörperlasern, die hohe Schwelle, liessen das Interesse bald wieder absinken. 1966 schliesslich entdeckten *Sorokin* und *Lankard* [9; 10] bei der Untersuchung des stimulierten Ramaneffektes an Metall-Phtalocyaninen eine Emission, die aufgrund ihrer Lage im Spektrum keine Ramanstrahlung sein konnte. Die weitere Untersuchung ergab, dass die emittierte Strahlung in das Fluoreszenzband der Phtalocyanine gehörte. Unabhängig von Sorokin und Lankard berichteten *Spaeth* und *Bortfeld* [11] sowie *Schäfer* und Mitarbeiter [12] über stimulierte Emission organischer Farbstoffe. Die erste Anregung geschah mit Rubin-Riesenimpulslasern; doch schon 1967 berichteten *Sorokin* [14] und *Schäfer* [17] über blitzlampengepumpte Farbstofflaser. Die beobachtete Emission war im Gegensatz zu den Gas- und Festkörperlasern sehr breitbandig: etwa 100 Å breit. *Schäfer* und Mitarbeiter entdeckten die Möglichkeit der Abstimmung von Farbstofflasern [12; 13; 15]. *Soffer* und *McFarland* [15] erreichten durch ein Reflexionsgitter als Spiegel eine schmalbandige Emission (0,6 Å Bandbreite), die über einen grossen Bereich verschiebbar war. *Miyazoe* und *Maeda* [29] berichteten über eine Abstimmung mit Littrow-Prismen.

[1]) Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

Die Entwicklung der Farbstofflaser zeigte eine gegenüber den herkömmlichen Gas- und Festkörperlasern grosse Variabilität. Rund 50 verschiedene organische Farbstoffe überdecken den Bereich von 3900...10000 Å mit Laserlinien. Die Bereiche der einzelnen Substanzen überlappen sich, so dass eine Abstimmung über den genannten Bereich möglich ist. Hierin liegt die grosse *Bedeutung* dieser Laser. Neben die Abstimmbarkeit tritt die Möglichkeit der Erzeugung von Impulsen im Nano- und Subnanosekundenbereich, was für die reine und angewandte Forschung neue Techniken ermöglicht.

2. Lumineszenz

[1; 2; 3]

2.1 Allgemeine Eigenschaften der Lumineszenz

Der zentrale Begriff für das Verständnis der Farbstofflaser ist der der Lumineszenz. Die Lumineszenz unterscheidet sich von allen anderen Arten der Lichtemission nach Lichteinstrahlung auf ein Medium durch ihre Trägheit und ihre isotrope Verteilung. Die Trägheit der Emission wird als Abklingdauer bezeichnet und liefert eine grobe Einteilung der Lumineszenz: Man bezeichnet als Phosphoreszenz die bis zu einigen 10^{-4} s dauernde Lumineszenz, während als Fluoreszenz alle Prozesse betrachtet werden, die kürzer als 10^{-4} s sind. Die Lebensdauer der fluoreszierenden Terme hat i.a. die Grössenordnung von Nanosekunden [23]. Nach Anregung durch Licht existieren für die Moleküle verschiedene Wege, ihre Anregungsenergie wieder abzugeben. Wenn die strahlungslosen Prozesse nicht viel schneller sind als die mit Emission verbundenen Übergänge, wird man Emission beobachten können. Die Quantenmechanik liefert einen zahlenmässigen Ausdruck für die Lebensdauer τ der Zustände [1]:

$$\tau = \frac{1500}{f\nu^2}\ \mathrm{s} \qquad (1)$$

Hierin ist f die Oszillatorenstärke und ν die Frequenz des Übergangs (in Wellenzahlen). Man erhält für stark-erlaubte Übergänge mit $f = 1$ die Grössenordnung 10^{-9} s im optischen Bereich.

Die Oszillatorenstärke liefert eine saubere, heute allgemein anerkannte Unterscheidung der Phosphoreszenz und der Fluoreszenz mit der Grösse der Oszillatorenstärke f. Da nun Übergänge mit grossem f zu spinerlaubten und solche mit kleinem f zu spinverbotenen Übergängen gehören, so ist die Fluoreszenz den ersteren, die Phosphoreszenz den letzteren Übergängen zugeordnet.

2.2 Jablonski-Schema und Frank-Condon-Prinzip [1; 62]

Die fluoreszenzfähigen Zustände können direkt durch Lichtabsorption angeregt werden, die phosphoreszierenden dagegen nicht in nennenswertem Masse. Anschaulich lässt sich dies am Termschema nach *Jablonski* darstellen [z. B. 1]. *Jablonski* schlug vor [62], dass die Phosphoreszenz von einem metastabilen Niveau ausgeht. Erst sehr viel später konnte gezeigt werden, dass der metastabile Zustand ein Triplettzustand ist. Damit erhält man das Schema nach *Jablonski* (Fig. 1). In

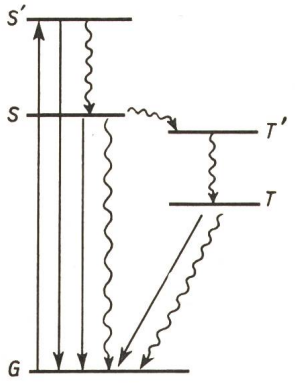


Fig. 1
Termschema nach Jablonski zur Darstellung der Lumineszenzprozesse
—— Strahlungsübergang
〰 strahlungsloser Übergang

diesem sind die Prozesse der Resonanzfluoreszenz, der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz zusammengefasst. Die Triplettzustände T, T'... liegen nach der Hundschen Regel energetisch tiefer als die Singulettzustände S, S'... Die Hundsche Regel besagt, dass der Zustand mit dem für gegebene Elektronenkonfiguration grösstmöglichen Wert von S und dem grössten Wert von L die kleinste Energie hat. Die einzelnen Zustände G, S, T... sind noch in Schwingungszustände aufgespalten, wobei die Abstände der Schwingungsniveaus in erster Näherung bei allen etwa gleich gross sind. Die Resonanzfluoreszenz $G \rightarrow S\,(S') \rightarrow G$ kann man im allgemeinen nur bei schwachen Drücken beobachten, man kann daher dieselbe ausser acht lassen. Man hat nachgewiesen, dass die Fluoreszenz ($G \rightarrow [S' \rightarrow S] \rightarrow G$) bis auf eine Ausnahme immer vom ersten angeregten Zustand ausgeht.

Ein weiteres Modell beschreibt die optischen Übergänge anhand der Potentialkurven der beteiligten Zustände (Fig. 2). Hier ist die potentielle Energie der Zustände gegen den Kernradius aufgetragen. Die Energieniveaus sind in den Mulden nach den Regeln der Quantenmechanik verteilt; die Ab-

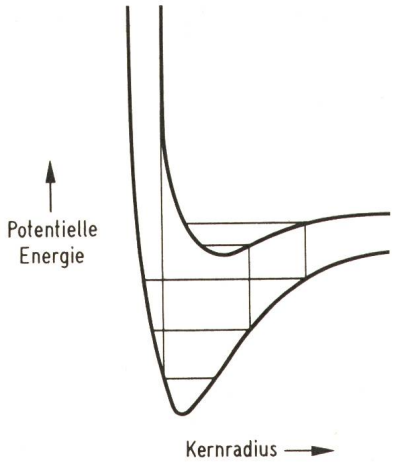


Fig. 2
Potentialkurvenmodell zur Erklärung optischer Übergänge im diatomischen Molekül mit dem Frank-Condon-Prinzip

stände werden mit zunehmender Energie kleiner. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist an den Umkehrpunkten grösser als in der Mitte der Mulden. Das Frank-Condon-Prinzip besagt nun, dass sich die Abstände während des Überganges nicht wesentlich ändern. Daher kann man von den Umkehrpunkten senkrechte Verbindungslinien zwischen den Potentialkurven des angeregten und des Grundzustandes ziehen. Im allgemeinen fallen die Minima der Potentialkurven nicht zusammen, so dass die Übergänge von verschiedenen Seiten der Mulde zu verschiedenen Frequenzen gehören, ein Umstand, der von wesentlichem Interesse ist.

Da das Molekül in Lösungen immer Stössen ausgesetzt ist, vollzieht das Molekül eine innere Umwandlung zum untersten angeregten Singulettzustand. Da man keine Fluoreszenz aus hohen angeregten Singulettzuständen beobachtet, muss man aus den Experimenten schliessen, dass die innere Umwandlung um etwa den Faktor 10^4 schneller ist als die Fluoreszenz. Verständlich wird dies durch die Betrachtung der Überlappungsintegrale der beteiligten Zustände: Die Geschwindigkeit des Überganges hängt vom Matrixelement der Störung ab. Sind die Abstände der Wellenfunktion der beteiligten Zustände gross, so wird i.a. das Überlappungsintegral klein sein; die Übergangswahrscheinlichkeit sinkt. Man kann daher sagen, dass die angeregten Zustände dichter beieinanderliegen müssen als der Grundzustand und der erste angeregte Zustand.

Der strahlungslose Übergang vom Singulettsystem zum Triplettsystem wird als Interkombinationsübergang bezeichnet. Die Geschwindigkeit dieses Überganges wird $10^7\ \mathrm{s}^{-1}$ an-

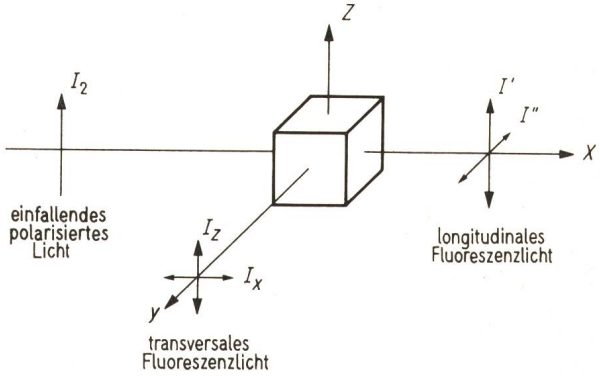


Fig. 3
Zur Definition des Polarisationsgrades der Fluoreszenz

genommen. Er kann daher durchaus mit der Fluoreszenz konkurrieren. Das Verhältnis der Lebensdauer der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz liegt bei 10^{-6}; dies entspricht den spinverbotenen Übergängen. Interkombination und innere Energieumwandlung stehen in einem ähnlichen Verhältnis.

2.3 Quantenwirkungsgrad, Polarisationsgrad und Symmetrie der Spektren [1; 2]

Bevor dieser Teil abgeschlossen wird, sollen noch einige Begriffe eingeführt werden, die für sich Bedeutung haben. Es sind dies zunächst der Quantenwirkungsgrad und der Polarisationsgrad der Fluoreszenz. Der Quantenwirkungsgrad ist definiert als das Verhältnis von emittierter zu absorbierter Zahl der Quanten:

$$Q = \frac{N_e}{N_a} \tag{2}$$

Das Interkombinationsverhältnis

$$\chi = \frac{Q_F}{Q_P} \tag{3}$$

ist ein Mass für die Besetzung der Triplettzustände vom Singulettzustand her. Der Quantenwirkungsgrad liegt bei den interessierenden Stoffen zwischen 0,6 und 1, so dass eine hohe Umsetzung erreicht werden kann.

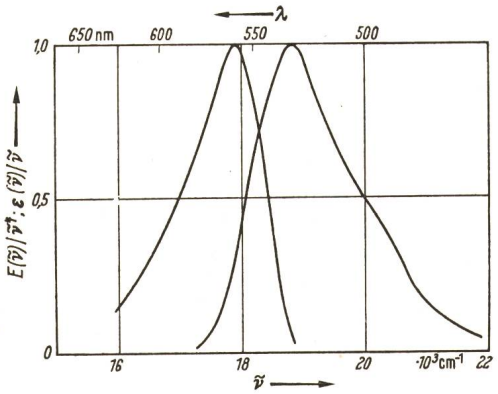


Fig. 4
Symmetrieregel der Fluoreszenz am Beispiel des Rhodamin 6G in Glyzerin

Die zweite interessante Grösse ist der Polarisationsgrad der Fluoreszenz (Fig. 3). Strahlt man in z-Richtung polarisiertes Licht in x-Richtung in die Lösung und beobachtet in y-Richtung, so wird das Verhältnis

$$P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x} \tag{4}$$

Polarisationsgrad genannt. Nimmt man an, dass dem Übergang ein lineares, von der Richtung abhängiges Übergangsmoment zugeordnet ist und dass die Moleküle in einer zähen Lösung während des Emissionsvorganges statistisch verteilt sind, so erhält man:

$$P = \frac{3\cos^2\alpha - 1}{\cos^2\alpha + 3} \tag{5}$$

wobei α der Winkel zwischen Absorptions- und Emissionsoszillator ist. Man kann also günstigenfalls einen Polarisationsgrad von $P = \frac{1}{2}$ für $\alpha = 0^0$ erhalten.

Als dritte noch zu betrachtende Eigenschaft wäre die Symmetrieregel für die Fluoreszenz zu nennen. Betrachtet man die Emissions- und Absorptionsspektren organischer Farbstoffe,

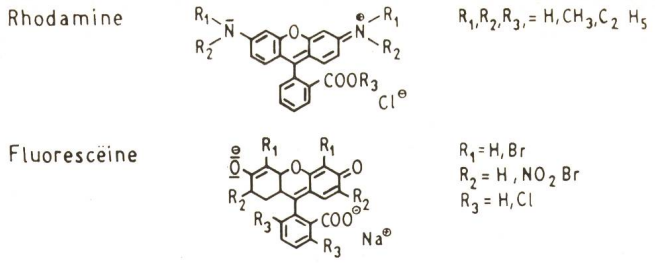


Fig. 5
Chemische Struktur der Rhodamine und Fluoresceine

so fällt die grosse Symmetrie zwischen beiden auf (Fig. 4). Man kann dies aus dem Jablonski-Termschema ablesen: Man beachte nur die gleiche Aufspaltung von Grund- und angeregtem Zustand in Schwingungszustände.

3. Organische Farbstoffe

3.1 Chemie und Physik der fluoreszierenden Stoffe

Bei der Behandlung der Farbstoffe, die für Farbstofflaser interessant sind, sei nur eine Aufzählung und kurze Erläuterungen erwähnt.

3.1.1 Nichtaromatische Verbindungen

Diese Kohlenwasserstoffe sowie deren Derivate zeigen i.a. keine Fluoreszenz.

3.1.2 Aromatische Verbindungen [2]

Die Mehrzahl der fluoreszierenden organischen Stoffe sind aromatische Verbindungen. Die Fluoreszenzfarbe ist meistens ultraviolett bis blau, seltener grün und gelb, wie beim Rubren.

Die durch Substitution entstehenden Verbindungen sind ebenfalls fluoreszenzfähig.

3.1.3 Heterozyklische Verbindungen

Die Pyridinderivate und homologen mehrkernigen Verbindungen sind fluoreszenzfähig. Hierher gehören die Coumarine [21] 7 Hydroycoumarin (Umbelliferon).

3.1.4 Farbstoffe

Die Figuren 5, 6 und 7 zeigen die Strukturformeln der bekanntesten fluoreszierenden Farbstoffe. Alle diese haben eine Ringstruktur. Es zeigt sich, dass die Fluoreszenz eines Stoffes wesentlich mit der Existenz von Ringen zusammenhängt. Physikalisch liegt dies an der grossen Stabilität der Ringe gegenüber den ähnlichen Verbindungen ohne Ringschluss. Die Anregungsenergie reicht bei den letzten für eine Prädissoziation aus, während die Ringe erhalten bleiben. Diese Idee, dass ein

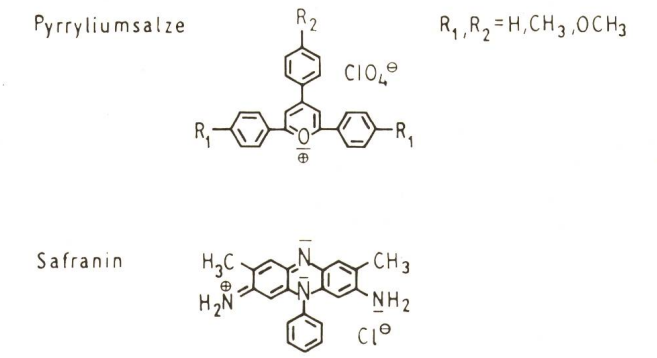


Fig. 6
Chemische Struktur der Pyriliumsalze und von Safranin

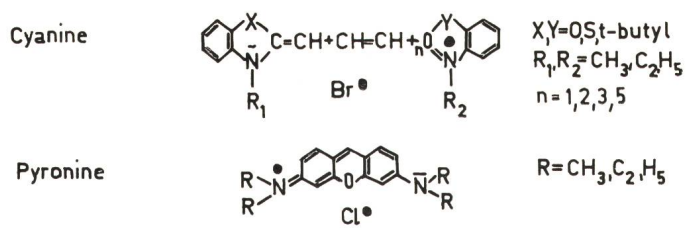


Fig. 7
Chemische Struktur der Cyanine und Pyronine

Ringschluss die Fluoreszenz begünstigt, wird durch ein reiches Tatsachenmaterial bestätigt, gilt jedoch nicht allgemein.

Folgende Farbstoffgruppen sind als Lasersubstanzen für organische Laser geeignet: Polymethine (Cyanine), Xanthene (Rhodamine), Coumarine, Porphyrine.

3.2 Lösungsmitteleinfluss auf die Farbe organischer Farbstoffe [4; 5]

Es sei jetzt der Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbe organischer Farbstoffe, die Solvatochromie, betrachtet. Man kann sich dabei von vornherein auf den Fall der Mesomerie beschränken; denn i.a. hat man nur einen gelösten Stoff im Lösungsmittel, das die Elektronenverteilung jenes verändert. Fig. 8 zeigt am Beispiel des Indigo die Verschiebung des gesamten Absorptionsbandes mit dem Lösungsmittel. Man findet experimentell drei Farbstoffgruppen, die sich, wenn die Lösungsmittel nach wachsender Dielektrizitätskonstanten ε als grobem Mass für die steigende Polarisationskraft geordnet werden, prinzipiell verschieden verhalten. Die erste Gruppe wird fast gar nicht vom Lösungsmittel beeinflusst. Hier sind die symmetrischen Cyanine zu nennen.

Die zweite Gruppe wird vorwiegend unpolar intramolekulare ionoide Farbstoffe genannt und zeigt mit wachsendem ε eine Verschiebung nach längeren Wellen hin.

Bei der dritten Gruppe schliesslich wird das Absorptionsspektrum nach kürzeren Wellen hin verschoben. Sie werden als vorwiegend polare, intramolekular ionoide Farbstoffe bezeichnet und verhalten sich umgekehrt wie die der Gruppe zwei. Man interpretiert dies folgendermassen: Die Dipole des Lösungsmittels wirken auf die polaren Anteile von Grundzustand und angeregtem Zustand. Je nach der Grösse des Resonanzzustandes findet man das angegebene Verhalten.

4. Zur Theorie der Farbstofflaser
[54; 59; 60; 63]

Zur theoretischen Beschreibung der Farbstofflaser gibt es zwei Wege: Die Benützung von Bilanzgleichungen oder die Analyse des Ausdruckes für die Verstärkung. Es zeigt sich, dass i.a. für eine Beschreibung das Triplettsystem mit berücksichtigt werden muss. Das führt auf das folgende System gekoppelter Gleichungen [60]:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \omega(t) - \frac{n}{n_0}\cdot\frac{q}{t_c} - \left(\frac{1}{\tau_f} - \frac{1}{\tau_{nr}}\right) - n\,K_{ST} \\ \frac{dq}{dt} &= \frac{q}{t_c}\left(\frac{n}{n_0} - 1\right) - \frac{q\,n_T}{\delta\,t_c\,h_0} \\ \frac{dn_T}{dt} &= n\,K_{S'T} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Hierin bedeuten: $n = n(t)$ die Inversion, $q = q(t)$ die Quantenzahl, $n_T = n_T(t)$ die Zahl der Moleküle im Triplettzustand, n_0 Schwellinversion, t_c Resonatorverweilzeit, τ_f und τ_{nr}^{-1} Fluoreszenzlebensdauer und nicht strahlungsbehaftete Zerfallsrate, $K_{S'T}$ die Konstante des nichtstrahlungsbehafteten Übergangs $S'\,T$, δ das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte des Singulett- und Triplettsystems und $\omega(t)$ der Pumpimpuls.

Man kann das System in Gl. (6) nur mit einer Rechenmaschine lösen. Dies haben *P. P. Sorokin* und Mitarbeiter durchgeführt. Für den Fall des lasergepumpten Lasers fällt die letzte der Gl. (6) fort und man kann den Term, der die spontane Emission beschreibt, in weiten Grenzen variieren, ohne dass sich ein merklicher Einfluss auf die Quantenzahl $q(t)$ zeigt. Die genannten Terme werden bei blitzlampengepumpten Farbstofflasern wesentlich.

Die zweite Methode geht von einem Ansatz ähnlich dem folgenden aus [63]:

$$G(\lambda) = n(\lambda)\left[\frac{N_S^*\,\lambda^4\,E(\lambda)}{8\,\pi\,T} - v\,N_S\,\varepsilon_S(\lambda) - v\,N_T\,\varepsilon_T(\lambda) - d(\lambda)\right] \qquad (7)$$

Es bedeuten hierin $G(\lambda)$ die Verstärkung, $n(\lambda)$ die Photonendichte des lasernden Modes, $E(\lambda)$ das Fluoreszenzspektrum, normalisiert auf den Quantenwirkungsgrad, ε_S und ε_T die Singulett- und Triplett-Absorptionsquerschnitte und $d(\lambda)$ die Verluste an den Spiegeln, v die Lichtgeschwindigkeit im Medium, T die Lebensdauer und N_S, N_T, N_S^* die Konzentrationen des Singulett, Triplett und angeregten Singulettzustandes.

Eines der wesentlichsten Ergebnisse dieser Analyse ist, dass die Schwellinversion für blitzlampengepumpte Farbstofflaser um eine Grössenordnung höher liegt als beim Pumpen mit Lasern. Aus der Bedingung, dass die Verstärkung an der lasernden Wellenlänge maximal wird, gewinnt man Aussagen über die Verhältnisse der Besetzungszahlen von Tripletts und Singuletts sowie Abschätzungen der für die Pumpimpulse notwendigen Anstiegszeiten. Aus beiden Ansätzen folgt für die Zeit, in der die kritische Inversion erreicht werden muss,

$$t_0 \leqq \frac{2}{K_{S'T}}\cdot\frac{\varepsilon_{SS}}{\varepsilon_{TT}} \qquad (8)$$

wobei $K_{S'T}$ die Übergangsrate vom Singulett- zum Triplettsystem ist und ε_{SS} bzw. ε_{TT} die Absorptionsquerschnitte für Singulett-Singulett- bzw. Triplett-Triplett-Absorption bedeuten. Für die benutzten Farbstoffe folgt:

$$t_0 < 10^{-6}$$

Die Analyse von Gl. (7) stösst bei den meisten Farbstoffen auf die Schwierigkeit, dass keine Werte über $\varepsilon_T(\lambda)$ zu erhalten sind.

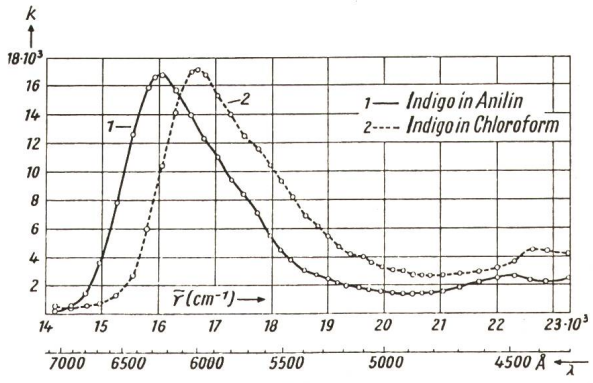


Fig. 8
Solvatochromie am Beispiel des Indigo [4; 5]

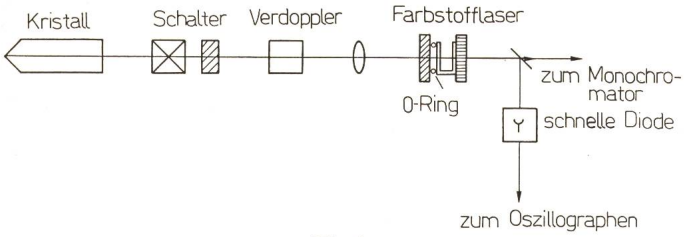


Fig. 9
Schematische Darstellung des Riesenimpulslasers mit Frequenzumsetzung

Es sei nun die Analyse ein wenig präzisiert. Die Zahl der Photonen ist nach einem Hin- und Herlauf:

$$n = n_0 \exp\,[2\,G(\lambda)\cdot l] \tag{9}$$

An der Schwelle muss $n = n_0$ und $G(\lambda) = 0$ sein. Hieraus gewinnen *Snavely* und *Peterson* [39] für den Fall des blitzlampengepumpten Lasers die kritische Inversion und die in Gl. (8) angegebene Bedingung für die Anstiegszeit des Pumpimpulses. Die genaue Durchführung der Analyse ist der genannten Arbeit von *Snavely* [54] und den Arbeiten [48; 63] zu entnehmen.

5. Experimentelle Anordnungen

Man kann nun die verschiedenen Möglichkeiten, einen organischen Farbstofflaser zu realisieren, diskutieren. Zu diesem Zweck betrachte man die Lebensdauern der Fluoreszenz

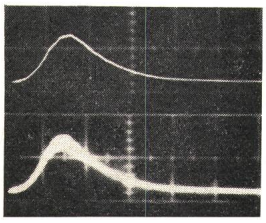


Fig. 10
Einzelimpuls und Schwankung der infraroten Emission (10 ns/Div)

und Phosphoreszenz sowie den Ausdruck für die Schwellinversion. Das Verhältnis der Lebensdauern ist:

$$\frac{t_f}{t_P} \approx 10^{-6} \tag{10}$$

und die Schwellinversion ist durch

$$\Delta n = N_2 - N_1 \geqq \frac{\pi^2\,\Delta\lambda}{\lambda_0{}^4}\cdot\frac{t}{t_c} \tag{11}$$

gegeben. Hierin ist λ_0 die Mitte der Emission, $\Delta\lambda$ die Bandbreite derselben, t die Lebensdauer des oberen Laserniveaus und $t_c = n\,l\sqrt{R}/(1-R)\,c$ die Resonatorverweilzeit. Unter Verwendung der Fluoreszenzlebensdauer findet man $\Delta n \approx 10^{14}$ cm³ und für die Phosphoreszenzlebensdauer ergibt sich $\Delta n \approx 10^{20}$.

Bei solchen Konzentrationen sind die Lösungen i.a. völlig undurchsichtig. Ausserdem ist der Übergang vom untersten Triplettzustand zum Grundzustand verboten. Aus diesem Grund kann die Phosphoreszenz zur stimulierten Emission nicht verwandt werden. Es gilt also, die Phosphoreszenz als Konkurrenz zur Fluoreszenz auszuschalten. Dies gilt um so mehr, als das Triplettsystem die emittierte Strahlung direkt wieder absorbieren kann. Nach dem in Abschnitt 2 Gesagten ist die Interkombination nur um eine Grössenordnung langsamer als die Fluoreszenz. Daher muss Anregung und Emission schneller erfolgen als die Besetzung der Triplettzustände über die Interkombination. Dies ist die an die Anregung zu stellende Forderung. Hieraus ergeben sich die beiden Arten der Anregung: Die Emission eines Riesenimpulslasers oder spezielle Blitzlampen.

5.1 Experimente mit Riesenimpulslasern

5.1.1 Pumpquelle

Der von uns zur Anregung der stimulierten Emission benutzte Riesenimpulslaser (Fig. 9) ist im Prinzip von *U. Deserno* und *G. Zeidler* [64] beschrieben worden. Die Emission dieses Lasers liegt bei 1,06 µm und ist 20 ns lang (Fig. 10). Die Spitzenleistung liegt bei 330 kW. Nun sei die Frequenz durch

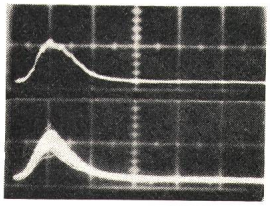


Fig. 11
Einzelimpuls und Schwankung der grünen Emission (10 ns)

einen temperaturstabilisierten Lithiumniobath-Kristall verdoppelt, so dass der Umsetzungswirkungsgrad optimal ist. Das Pumplicht hat die Wellenlänge $\lambda = 5300$ Å. Die Halbwertsbreite beträgt 10 ns und die Spitzenleistung 50 kW (Fig. 11). Rubinlaser und frequenzverdoppelter Rubinlaser sind ebenso als Pumplichtquellen geeignet.

5.1.2 Experimentelle Anordnungen und Ergebnisse

Fig. 12 zeigt den Aufbau eines longitudinalgepumpten Farbstofflasers mit Brewster-Küvette, konfokalem Resonator und Anpassungslinse für die Kaustik. Die Farbstofflösung wird i.a. zur Vermeidung von thermischen Instabilitäten umgewälzt. Für die Untersuchungen empfiehlt sich die Verwendung von Brewster-Küvetten. Die Reflexion der Glasplatten (4 %) einer normalen Küvette reicht nämlich für die stimulierte Emission aus [19]. Für das longitudinale Pumpen verwendet man komplementäre Spiegelpaare, deren Reflexionsverhalten für das Pumplicht und die stimulierte Emission verschieden sind.

Die Experimente wurden mit den bekannten Rhodaminen 6G und B durchgeführt. Die Spitzenleistung der stimulierten Emission liegt bei einer Impulsverkürzung um den Faktor 2 zwischen 5 und 10 kW bei 20-kW-Pumpleistung im Grünen. Ausser den genannten Stoffen gelang die Emission in Eosin blau, Eosin gelb, Erythrosin, Euchrisin, Pyronin G und Safranin, alle im Äthanol (10^{-3} Mol/l). Die Quantenausbeute dieser Stoffe schwankt zwischen 0,26 und 0,87. Sie hängt stark vom Lösungsmittel ab. Ebenso hängt der Polarisationsgrad der einzelnen Stoffe vom Lösungsmittel ab. Er ist beim Eosin gelb in Polymethylmethacrylat (PMMC) mit 48 % am grössten.

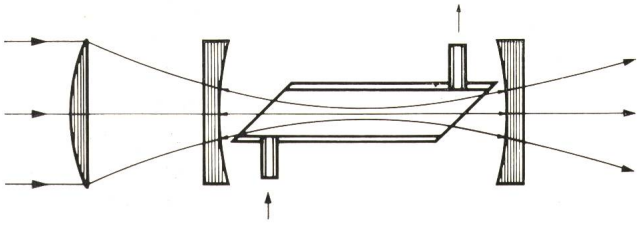


Fig. 12
Experimentelle Anordnung des Farbstofflasers für longitudinales Pumpen, Brewster Küvette und Anpassungslinse für die Kaustik des konfokalen Resonators

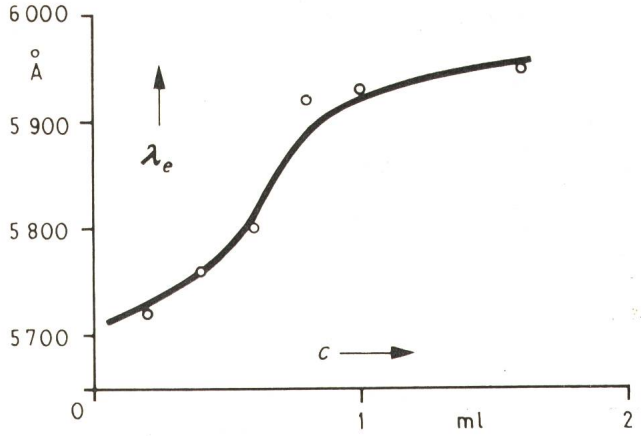


Fig. 13
Verschiebung der Emission mit der Konzentration für Rhodamin B in Aethanol

Rhodamin 6G und B haben in PMMC 35 % bzw. 44 %. Misst man den Polarisationsgrad der stimulierten Emission in Abhängigkeit von der Intensität und vom Polarisationsgrad der Pumpstrahlung, so findet man das folgende Ergebnis [35]:

a) Die emittierte Strahlung ist in derselben Richtung polarisiert wie die einfallende Pumpstrahlung.

b) Der Polarisationsgrad nimmt mit wachsender Intensität des Pumplichtes ab. Man kann dies verstehen, wenn man annimmt, dass die Anregung und Emission schneller erfolgt als die thermische Bewegung der Moleküle, d.h. wenn man die Moleküle als starr angeordnet annimmt. Aus dem letzteren geht hervor, dass mit Nicholschen-Prismen die Trennung von Pumplicht und Laserlicht bei genügend starker Pumpleistung erfolgen kann.

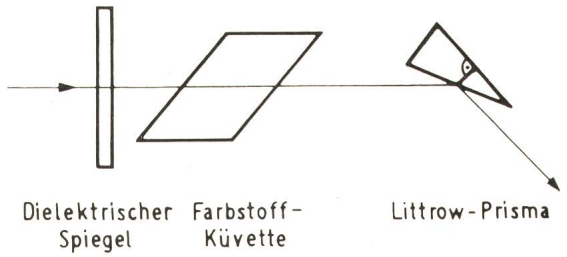


Fig. 14
Experimenteller Aufbau für die Abstimmung mit Prisma oder Gitter

5.1.3 Methoden der Abstimmbarkeit

Die Möglichkeit der Abstimmbarkeit von Farbstofflasern wurde früh erkannt [12; 13; 15; 16; 18; 20; 31; 44; 46]. Es ergeben sich drei verschiedene Arten:

a) Eine Änderung der Konzentration oder der Länge der Küvette sowie die Wahl des Lösungsmittels.
b) Die Verwendung eines Littrow-Prismas als Aussenspiegel.
c) Die Verwendung eines Reflexionsgitters.

5.1.3.1 Abstimmung durch Konzentration und Lösungsmittel

Im Abschnitt 3.2 wurde die Erscheinung der Solvatochromie behandelt. Für die Anwendungen ist diese Art nicht praktikabel. Wir wollen uns daher nur auf den Fall der Konzentrationsänderungen beschränken. Die Verstärkung eines invertierten Materials hängt von der Konzentration der invertierten Moleküle pro Weglänge ab. Man kann daher statt die Konzentration zu ändern, die Küvettenlänge bei konstanter Konzentration variieren. Fig. 13 zeigt die Verschiebung der Emission von Rhodamin B in Äthanol mit der Konzentration. Mit dieser Methode ist eine Abstimmung über 700 Å erreicht worden [31].

5.1.3.2 Abstimmung durch ein Prisma

Für die Abstimmung durch ein Prisma wird ein Littrow-Prisma mit 30°-Winkel und $n = 1{,}96$ benutzt. Die Emission ist hier immer noch sehr breitbandig: $\approx$ 30 Å. Durch Drehen des Prismas kann man eine Verschiebung um 500 Å erreichen. Fig. 14 zeigt den Aufbau der Anordnung und Fig. 15 die Abhängigkeit der Wellenlänge vom Drehwinkel des Prismas.

5.1.3.3 Abstimmung durch ein Reflexionsgitter

Die experimentelle Anordnung ist dieselbe wie unter 5.1.3.2. An die Stelle des Prismas tritt ein Reflexionsgitter. Die

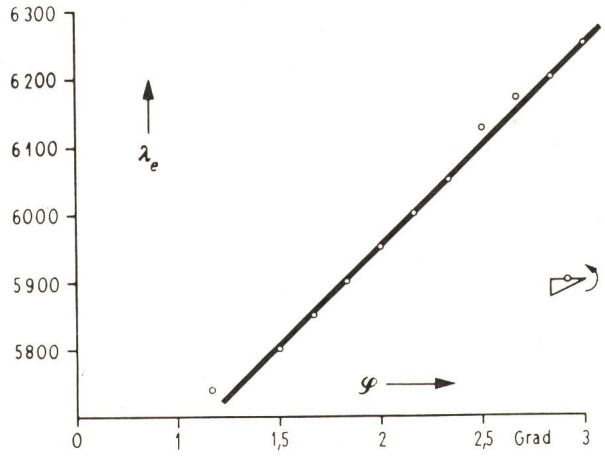


Fig. 15
Die Emission des Farbstofflasers als Funktion des Drehwinkels vom Prisma

benützten Gitter haben einen Blazewinkel α_0 für die erste Ordnung der Interferenzen, für welchen die erste Ordnung in sich reflektiert wird. Es gilt dann:

$$\lambda = 2\,g \sin \alpha_0 \tag{12}$$

oder, wenn man den Drehwinkel φ einführt:

$$\lambda = A \pm B\varphi \tag{13}$$

mit $A = g \sin \alpha_0$ und $B = g \cos \alpha_0$. Fig. 16 zeigt diese Abhängigkeit für ein Gitter mit $g = 1830$/mm. Weitet man den Strahl auf die Fläche des Gitters auf, so kann man eine Bandbreite $\delta\lambda$ zwischen 1 und 2 Å mit diesem Gitter erreichen. Bandbreiten von 0,6 Å wurden auf diese Weise mit einem Gitter mit $g = 2130$/mm erreicht. Fig. 17 zeigt eine Aufnahme der experimentellen Anordnung zur Abstimmung mit einem Reflexionsgitter.

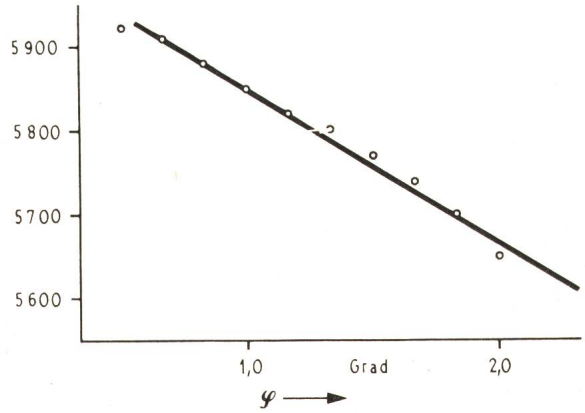


Fig. 16
Die Emission des Farbstofflasers als Funktion des Drehwinkels vom Gitter

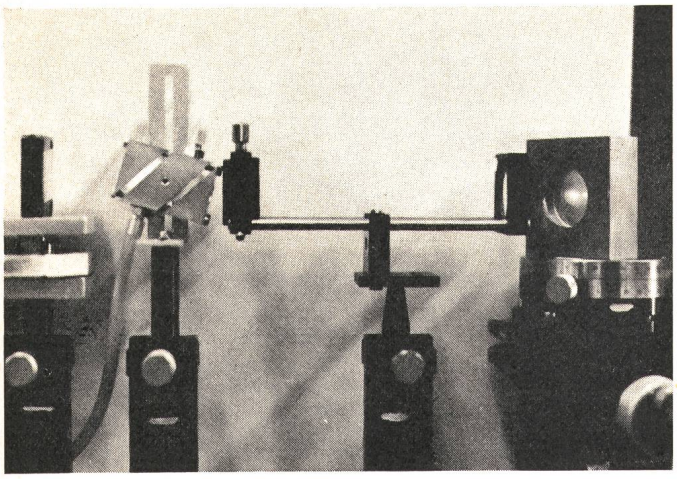


Fig. 17
Aufnahme der experimentellen Anordnung

5.1.3.4 Ursachen der Frequenzverschiebung

Als Ursache für die Frequenzverschiebung im Falle 5.1.3.1 wird die Selbstabsorption im organischen Molekül angesehen: Wären alle Moleküle im angeregten Zustand, so wäre keine Absorption vorhanden und man könnte die Emission im Maximum der Fluoreszenzlinie beobachten. Bei unvollständiger Inversion absorbiert das Material im längerwelligen Gebiet der Absorptionskurve noch ein wenig, und die beobachtbare Fluoreszenz erscheint dann zum Roten hin verschoben. Rechnungen von *Farmer* und Mitarbeitern [46] zeigen gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment.

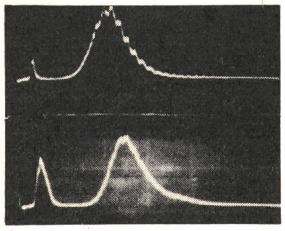


Fig. 18
Impulsverkürzung beim Farbstofflaser
Der Pumpimpuls ist um 10 ns verzögert (10 ns/Div)

Das Potentialkurvenmodell (Fig. 2) und das Frank-Condon-Prinzip liefert einen anderen Zugang zum Verständnis der Abstimmung. Hierdurch wird auch die Möglichkeit der schmalbandigen Abstimmung klar: Die einzelnen Niveaus sind in Rotationsschwingungszustände aufgespalten. Man kann annehmen, dass für die komplexen organischen Moleküle diese Zustände diffuse Bänder bilden, die thermisch besetzt sind. Der Selektionsmechanismus des Gitters (oder Prismas) erzwingt die Bevorzugung einer Wellenlänge, die durch $\lambda = A \pm B\varphi$ bestimmt ist. Dies führt zu einem thermischen Ungleichgewicht, das sofort durch Relaxation beseitigt wird. Die Bandbreite ist durch die spektrale Auflösung des Gitters (oder Prismas) bestimmt.

5.1.3.5 Impulsverkürzung [55; 56]

Eine der interessantesten Anwendungen der Farbstofflaser ist die Möglichkeit der Impulsverkürzung. Dazu existieren einige theoretische Arbeiten, das experimentelle Material ist aber noch nicht allzu gross. Zunächst sei auf die theoretische Behandlung hingeweisen. Ausgangspunkt sind die Bilanzgleichungen [s. Gl. (6)]:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = W(t) - \frac{n\,q}{n_0\,t_c} \qquad (14)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{q}{t_c}\left(\frac{n}{n_0} - 1\right) \qquad (15)$$

In diesen Gleichungen ist die spontane Emission vernachlässigt, denn Rechnungen zeigen, dass der Einfluss dieser Terme unwesentlich auf die Gestalt der Quantenzahl als Funktion der Zeit ist. Man kann dieses Gleichungssystem nicht elementar integrieren. Schreibt man es in normierter Form, so sind die Verhältnisse der Besetzungsinversion zur Schwellinversion N/n_0 und der Pumpdauer zur Resonatorverweilzeit T/t_c die entscheidenden Parameter. In Fig. 18 und 19 ist die Impulsverkürzung in normalem Betrieb des Flüssigkeitslasers zu erkennen. Der Resonator ist mit 22 cm relativ lang ($T/t_c = 2$). Mit einem 5 mm langen Resonator erreicht man knapp über der Schwelle Impulse von 2 ns Länge (Fig. 20). Dabei ist man bereits auflösungsbegrenzt. Rechnungen am Analogrechner

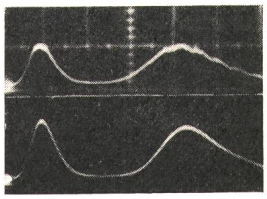


Fig. 19
Wie Fig. 18, aber der Pumpimpuls ist um 10 ns verzögert
(5 ns/Div)

zeigen deutlich die Möglichkeit der Impulsversteilerung und Verkürzung.

5.1.3.6 Blitzlampen als Pumplichtquelle [14; 17; 21; 30; 39; 48; 51; 54; 55]

Die Versuche mit Blitzlampen setzen gleich mit der Entdeckung der stimulierten Emission an organischen Molekülen ein. Das entscheidende Problem ist die kurze Impulsdauer für den Pumpimpuls. Hier führten induktionsarme Aufbauten, spezielle Lampen zum Ziel.

Es sei hier noch über ein Experiment mit Entladungen extrem kurzer Anstiegszeit berichtet, die als Pumpe für Farbstofflaser benutzt wurden. Dazu wurde ein speziell gefertigter induktionsarmer Kondensator von 7 nF benutzt. Die Entladespannung betrug ca. 50 kV. Die Form des Pumpimpulses zeigt Fig. 21 (100 ns/Div). Die Schwelle lag um den Faktor 6 unter den in der Literatur üblichen Werten bei 3 Ws. Dieser Versuch ist wegen der Einfachheit des Aufbaues und der Austauschbarkeit der Elektroden technisch interessant.

Es sei nun noch ein Vergleich der beiden Arten der Anregung angegeben:

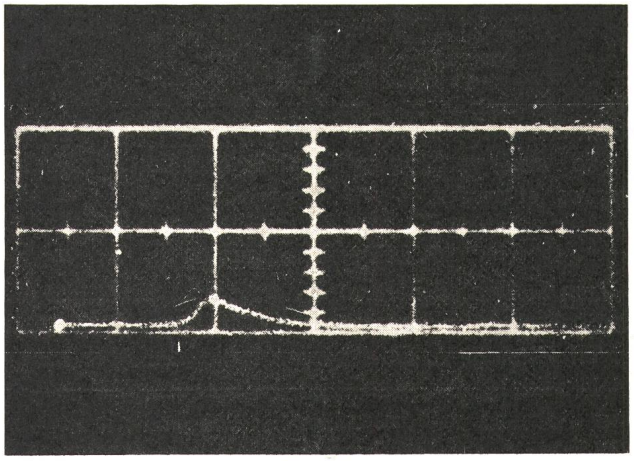


Fig. 20
Farbstoffimpuls von 2 ns Dauer
Der Resonator ist 5 mm lang (2 ns/Div)

a) Das Pumpen mit Lasern hat den Vorteil, dass die notwendigen kurzen Pumpimpulse bereits vorhanden sind.

b) Die Emission von blitzlampengepumpten Lasern ist langwelliger als die von lasergepumpten Lasern.

Welches von Vorteil ist, hängt von den Anwendungen ab.

5.1.3.7 Der Nachweis der kurzen Impulse

Die Impulse wurden mit einer schnellen Photodiode und einem Wanderfeldoszillographen nachgewiesen. Die Diode hat eine Anstiegszeit von 0,1 ns und der Oszillograph ebenfalls.

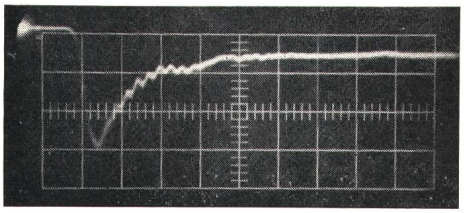


Fig. 21
Impulsform der Entladung 100 s/Div

Die Anstiegszeit des gesamten Systems mit Kabeln liegt bei 0,5 ns. Noch schnellere Vorgänge können nur mit Hilfe der Zweiphotonenfluoreszenz nachgewiesen werden.

6. Tabelle der Farbstoffe

Die in Tabelle I (siehe Seiten 665...668) aufgeführten Farbstoffe enthalten drei Gruppen, die sich in der Emission unterscheiden:

a) Die Emission liegt zwischen 3900 und 5000 Å
b) Die Emission liegt zwischen 5000 und 7000 Å
c) Die Emission liegt zwischen 7000 und 10000 Å

Die Gruppe a) enthält Popop und Verwandte und die Courmarine, b) die Xanthene (Rhodamine) und c) die Cyanine.

Es bedeuten:

S	Lösungsmittel
c	Konzentration in Mol
q	Quantenwirkungsgrad
L	Anregung durch Laser
Fl	Anregung durch Blitzlampen
λ_{ex}	Maximum Å der Anregung
λ_{em}	Emissionsmaximum Å
$\Delta\lambda$	Bandbreite der Emission Å
E	Energie (mJ) (diese ist in den wenigsten Fällen angegeben)
Ä	Äthanol
Cy	Cyclohexan
Be	Benzene
Glyc.	Glycerin
DMSO	Dimethylsulfoxid
M	Methanol
PMMC	Polymethylmethacrylate
Ac	Aceton
TC	Tricarbocyanine
DC	Dicarbocyanine
C	Carbocyanine
QC	Quinocyanine
QTC	Quinotricarbocyanine
QDC	Quinodicarbocyanine

Die Arbeit von *Stepanov* und *Rubinov* konnte nicht mehr ausgewertet werden.

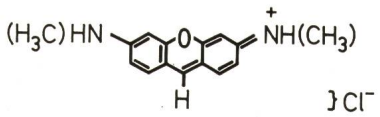
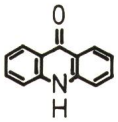
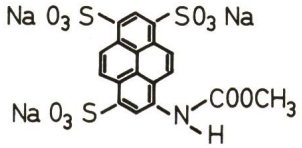
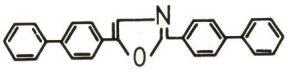
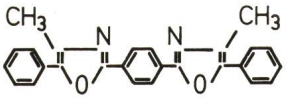
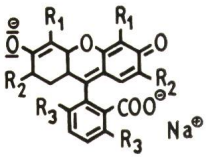
7. Schlussbemerkungen

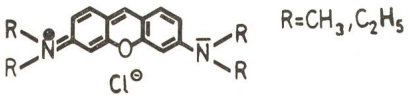
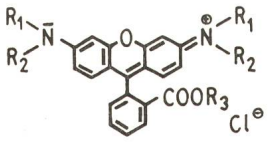
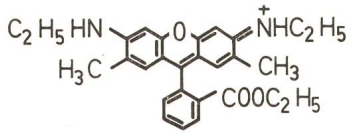
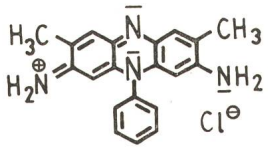
Zum Schluss sei noch die Frage des kontinuierlich arbeitenden Farbstofflasers besprochen. Wir hatten bemerkt, dass die Triplettzustände die Emission behindern. Man kann die Triplett-Triplettabsorption mit gelöstem Sauerstoff quenchen. Über Arbeiten auf diesem Gebiet hat kürzlich Prof. *F. P. Schäfer* [51] aus Marburg berichtet, der zusammen mit *B. B. Snavely* eine quasi-kontinuierliche Emission beobachtet hat, wenn sie mit Sauerstoff die Triplettzustände quenchen. Die Interkombination hängt von der Spin-Bahn-Wechselwirkung ab. Man kann diese durch Schwermetall-Ionen stark beeinflussen [54] und auf diese Weise versuchen, eine kontinuierliche Emission zu erreichen. Die genannten Themenkreise sind unseres Erachtens für die Zukunft die interessantesten Arbeitsgebiete für Farbstofflaser.

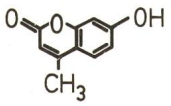
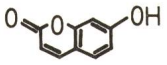
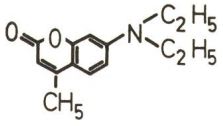
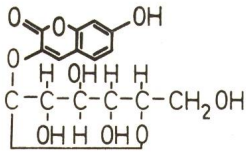
Literatur

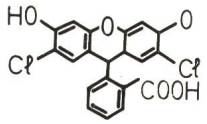
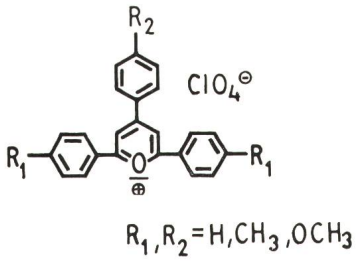
[1] *J. N. Murrell:* Elektronenspektren organischer Moleküle. Mannheim, Bibliographisches Institut, 1967.
[2] *I. B. Berlman:* Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. New York/London, Academic Press, 1965.
[3] *T. Förster:* Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, 1951.
[4] *K. Dimroth:* Über den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Farbe organischer Verbindungen. Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg 76(1953)3, S. 3...49.
[5] *K. Dimroth:* Über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbe organischer Verbindungen. Chimia 15(1961)1, S. 80...86.
[6] *S. Classon* and *L. Lindquist:* A fast photolysis flash lamp for very high light intensities. Archiv för Kemi 12(1958)1, p. 1...8.
[7] *E. G. Brock* a. o.: Coherent stimulated emission from organic molecular crystals. J. Chemical Physics 35(1961)2, p. 759...760.
[8] *N. McAvoy a. o.:* Spectra and quantum states of europeum β-diketone chelates in polymethylmethacrylate. J. of the Physics and Chemistry of Solids 25(1964)–, p. 461...468.
[9] *P. P. Sorokin* and *J. R. Lankard:* Stimulated emission observed from an organic dye, chloro-aluminium phthalocyanine. IBM J. Res. Develop. 10(1966)2, p. 162...163.
[10] *P. P. Sorokin* a. o.: Endpumped stimulated-emission from a thiacarbocyanine dye. IBM J. Res. Develop. 10(1966)5, p. 401.
[11] *M. L. Spaeth* and *D. P. Bortfeld:* Stimulated emission from polymethine dyes. Applied Physics Letters 9(1966)5, p. 179...181.
[12] *F. P. Schäfer, W. Schmidt* and *J. Volze:* Organic dye solution laser. Applied Physics Letters 9(1966)8, p. 306...309.
[13] *F. P. Schäfer, W. Schmidt* and *K. Marth:* New dye lasers covering the visible spectrum. Physics Letters 24A(1967)5, p. 280...281.
[14] *P. P. Sorokin* and *J. R. Lankard:* Flashlamp excitation of organic dye laser: a short communication. IBM J. Res. Develop. 11(1967)2, p. 148.
[15] *B. H. Soffer* and *B. B. McFarland:* Continuously tunable, narrow-band organic dye-lasers. Applied Physics Letters 10(1967)10, p. 266...267.
[16] Refillable liquid laser produces broad spectrum of output wavelengths. Laser Focus 3(1967)11, p. 12...13.
[17] *W. Schmidt* und *F. P. Schäfer:* Blitzlampengepumpte Farbstofflaser. Z. Naturforschung 22a(1967)10, S. 1563...1566.
[18] *S. Murakawa, G. Yamaguchi* and *C. Yamanaka:* Wavelength shift of dye solution laser. Japanese J. of Applied Physics 7(1968)6, p. 681.
[19] *M. Bass* and *T. F. Deutsch:* Broad-band light amplifications in organic dyes. Applied Physics Letters 11(1967)3, p. 89...91.
[20] *A. M. Bonch-Bruyevich, N. N. Kostin* and *V. A. Khodovoi:* Selection and adjustment of generated frequencies in dye solutions. Optics and Spectroscopy 24(1968)6, p. 547...548.
[21] *B. Snavely, O. G. Peterson* and *R. F. Reithel:* Blue laser emission from a flashlamp excited organic dye solution. Applied Physics Letters 11(1967)9, p. 275...276.
[22] *T. F. Deutsch, M. Bass* and *P. Meyer:* Emission spectrum of rhodamine B dye lasers. Applied Physics Letters 11(1967)12, p. 379...381.
[23] *M. E. Mack:* Measurement of nanosecond fluorescence decay times. J. Applied Physics 39(1968)5, p. 2483...2485.
[24] *A. V. Aristov* and *J. S. Maslyukov:* Laser action in cooled alcohol solutions of rhodamine. Optics and Spectroscopy 24(1968)5, p. 450.
[25] *W. H. Glenn, M. J. Brienza* and *A. J. DeMaria:* Mode locking of an organic dye laser. Applied Physics Letters 12(1968)2, p. 54...56.
[26] *S. L. Shapiro, M. A. Duguay* and *L. B. Kreuzer:* Picosecond substructure of laser spikes. Applied Physics Letters 12(1968)2, p. 36...37.
[27] *M. Bass* and *J. I. Steinfeld:* Wavelength dependent time development of the intensity of dye solution lasers. IEEE J. Quantum Electronics 4(1968)2, p. 53...58.
[28] *G. I. Farmer* a. o.: Time-resolved stimulated emission of spectra of an organic dye laser. Applied Physics Letters 12(1968)4, p. 136...138.
[29] *Y. Miyazoe* and *M. Maeda:* Stimulated emission from 19 polymethine dyes-Laser action over the continuous range 710 – 1060 mμ. Applied Physics Letters 12(1968)5, p. 206...208.
[30] *O. G. Peterson* and *P. Snavely:* Stimulated emission from flashlamp-excited organic dyes in polymethyl methacrylate. Applied Physics Letters 12(1968)7, p. 238...240.
[31] Knob-controlled dye laser tunes over 700-angstrom range. Laser Focus 4(1968)9, p. 14...15.
[32] *B. G. Huth* and *G. I. Farmer:* Laser action in 9, 10 diphenylanthracene. IEEE J. Quantum Electronics 4(1968)6, p. 427.
[33] *G. T. Schappert, K. W. Billman* and *D. C. Burnham:* Temperature tuning of an organic dye laser. Applied Physics Letters 13(1968)4, p. 124...126.
[34] *M. Bass, T. F. Deutsch* and *M. J. Weber:* Frequency- and time dependence gain characteristics of laser- and flashlamp pumped dye solution lasers. Applied Physics Letters 15(1968)4, p. 120...124.
[35] *A. N. Sevchenko* a. o.: Polarized laser radiation from solution of organic dyes. Soviet Physics Doclady 13(1968)3, p. 226...228.
[36] *M. R. Kagan, G. I. Farmer* and *B. G. Huth:* Organic dye lasers. Laser Focus 4(1968)17, p. 26...33.
[37] *A. J. DeMaria:* Mode locking opens door to picosecond pulses. Electronics 41(1968)19, p. 112...122.
[38] *A. Heller:* Liquid Lasers: Design of neodymium-based inorganic ionic systems. J. Molecular Spectroscopy 28(1968)–, p. 101...117.
[39] *B. Snavely* and *O. G. Peterson:* Experimental measurement of the critical population inversion for the dye solution laser. IEEE J. Quantum Electronics 4(1968)10, p. 540...545.
[40] *H. Furomoto* and *H. Ceccon:* Time dependent spectroscopy of flashlamp pumped dye lasers. Applied Physics Letters 13(1968)10, p. 335...337.
[41] *H. Samelson:* Liquid lasers: promising solutions. Electronics 41(1968)11, p. 142...147.
[42] *A. Heller:* Liquid Lasers: Fluorescence, absorption and energy-transfer of rare earth ion solutions in selenium oxydchloride. J. Molecular Spectroscopy 28(1968)–, p. 208...232.

Tabelle I

	S	c Mol	q	L	Fl	λ_{ex}	λ_{em}	$\Delta\lambda$	Literaturstelle
Acridin rot 	Ä	10^{-4}	0,28		x		6015		14; 16; 34; 36
	Ä	$5 \cdot 10^{-5}$			x		6150		39; 34
	Ä				x		5800		39
	Ä	10^{-4}		x		5320	5840		34
	Ä			x			5935		40
	Ä			x			5800		36
	Ä	10^{-3}		x		3470	orange		34
Acridone 	Ä			x			4370		36; 41
Acetylaminopyrentrisulfonat 	H_2O, M	10^{-3}			x		grün gelb		17
Acriflavine	Ä			x			5100		41; 36
α NPO	Ä	10^{-3}		x			3975	70	53
	Cy	10^{-3}		x			3930	15	53
	Be	10		x			4020	40	53
BBO 	Be	10^{-3}		x			4085	35	53
bis MSB	Ä	10^{-4}		x			4190	90	53
	Ä	10^{-3}		x			4190	60	53
	Be	10^{-3}		x			4250	35	53
Cryptocyanin	Glycerol			x			7450	50	35; 36
	Glycerol	10^{-4}	0,002	x			7510		29
Chlor-Aluminium Phthalocyanin [CAP]	BMSO	$5 \cdot 10^{16}$	0,40	x			7615		36
	Ä	$2 \cdot 10^{17}$ Molek./cm³			x		7550		9; 41
Dimethyl - POPOP 	Cy	10^{-3}		x			4230	20	53
	Ä	10^{-3}		x			4310	80	53
Eosin	Ä			x			5400		39; 36
Fluoreszein - Na  R_1 = H, Br; R_2 = H, NO_2 Br; R_3 = H, Cl	H_2O/Na OH	10^{-4}	0,73		x		5500		14; 34
	H_2O				x		5390		41
	Ä				x		5270		41
	Ä	10^{-4}		x		3470	5370		34
	H_2O			x			5390		41
	H_2O		0,73	x		3470	5350		41; 39
	H_2O			x			5440		40
	H_2O			x			5270		41; 36
	H_2O	10^{-3}		x		3470	grün		34
	Ä			x			5270		41
	Ä	10^{-4}			x		5500		36
	Ä	$5 \cdot 10^{-4}$			x		5600		34
p, p' diphenyl stilbene POPOP	Be	10^{-3}		x			4085	40	53
	Cy	10^{-3}		x			4105	50	53
	Ä	10^{-3}		x			4210	100	53

	S	c Mol	q	L	Fl	λ_{ex}	λ_{em}	$\Delta\lambda$	Literaturstelle
Pyronin B **Pyronin G**  R=CH_3, C_2H_5	M Ä	10^{-3} 10^{-3}	0,95	 x	x		grün gelb 5800, 6050		16
Rhodamin B  R_1, R_2, R_3 = H, CH_3, C_2H_5	Ä Ä M Ä Ä Ä Ä M PMMC Ä M	 $2 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-3}$ $6 \cdot 10^{-3}$ $10^{-4} - 10^{-3}$ 10^{-3}	 0,62	x x x x x	 x x x x x x	 3470 5320 3470 5320	5790 6080 5790 5770 5770 6080 6220 6120 6250 6261 rot		25 34; 41 34; 39; 52 41; 39 41; 39 41; 39 39 39 22; 40 17
Rhodamin G	Ä			x			5850		41; 36
Rhodamin 6G 	Ä Ä Ä Ä Ä Ä Ä Ä PMMC Ä Ä PMMC PMMC M	10^{-4} 10^{-4} 10^{-4} 10^{-4} 10^{-4} $1,4 \cdot 10^{-4}$ $6 \cdot 10^{-5}$ 10^{-3}	0,84	x x x x x	 x x x x x x x x x	5320 3470 3470 3470	5620 5650 5520 5940 5500 5990 5950 5850 6010 5500 5950 6010 6324 rot – orange	 25 25 	34; 39; 52 41; 34 34 34 41; 31 34 14; 16; 34 34 41; 36 35 30 30 53
Safranin 	Ä	10^{-3}			x		6200	60	
1,1'-diethyl-γ-nitro-4,4'-DC-tetrafluoroborate	dimethyl-formaide Pyridin Benzonitrile	10^{-4} 10^{-4} 10^{-4}			x x x		8150 8210 8220		12 12 12
1,1'-diethyl-γ-cyano-2,2'-DC-tetrafluoroborate	M	10^{-4}			x		7400		12
1,1'-diethyl-2,2'-QTC-iodide	Ac	10^{-4}		x			8980		41; 36; 29
1,1'-diethyl-4,4'-QTC-iodide	Ac	10^{-4}		x			10000		41; 36
1,3,3,1',3,3'-hexamethyl-2,2'-indo-TC-iodide	Ac	10^{-4}		x			8190		41
2,4,6-triphenyl-pyrilium fluoroborate	M			x			4850		41
3-ethylaminopyren 5,8,10-trizulfonic-acid	H_2O				x		4410		41; 36
1,1'-diethyl-1,1-bromo 2,2'-QDC-iodide	Glycerol	10^{4-}		x			8150		41; 29
1,1'-dimethyl-1,1-bromo 2,2'-QDC-iodide	Glycerol	10^{-4}		x			7450		41; 29
1,1'-diethyl-1,1-bromo 4,4'-QDC-iodide	M	10^{-4}		x			8300		41; 29
1,1'-diethyl-4,4'-QC-bromide	Glycerol	10^{-4}		x			7540		41; 29
1,1'-dimethyl-4,4'-QC-iodide	Glycerol	10^{-4}		x			7490		41; 29
1,1'-diethyl-2,2'-DC-iodide	Glycerol				x		7700		41
1,1'-diethyl-4,4'-DC-iodide	Glycerol				x		7450		41
1,1'-diethyl-γ-acetoxy-2,2' DC-tetrafluoroborate	M	10^{-4}			x		7970		41; 11

	S	c Mol	q	L	Fl	λ_{ex}	λ_{em}	$\Delta\lambda$	Literaturstelle
1,1'-diethyl-γ-nitro-4,4' DC-tetrafluoroborate	Ä M Ac	10^{-4} 10^{-4} 10^{-4}			x x		8050 7950 8140		11; 41 11 11
3,3'-diethyl-thia-DC-iodide	M			x			7310		12
3,3'-diethyl-thia-TC-iodide [DTTC]	M DMSO DMSO Ä M Ä Ä	$5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-5}$ 10^{-5}		x x x x		 He–Ne	8430 8160 8220 8150 8150 8030	 30...60	28 36 19; 27; 28; 46 33 10 10 41
3,3'-diethyl-oxa-DC-iodide	M M	10^{-3} 10^{-4}		x x			6580 7310		41; 36 12
3,3'-diethyl-oxa-TC-iodide	M	$5 \cdot 10^{-6}$		x			7400	40^{-1} cm	18
3,3'-diethyl-2,2'-thia-DC-iodide	Ac	$3 \cdot 10^{-6}$ 10^{-4}		x x			7110 7110		36 29
3,3'-diethyl-2,2'-thia-TC-iodide	Ac	$3 \cdot 10^{-4}$		x			8290		29
3,3'-diethyl-thia-TC-bromide	M Ac M M	 10^{-4} 10^{-4}		x x 	 x x		8350 8080 8130 8350		36 12 41 12; 17
3,3'-diethyl-2,2'-(5,6,5',6'-tetramethoxy)-thia-TC-iodide	Ac	10^{-4}		x			8530		41; 29
3,3'-diethyl-2,2'-(4,5,4',5'-dibenzo)-thia-TC-iodide	Ac	10^{-4}		x			8600		41; 29
3,3'-diethyl-10-chloro-2,2'-(4,5,4',5'-dibenzo)-thia-DC-iodide	Ac	10^{-4}		x			7740		41; 29
3,3'-diethyl-chloro-2,2'-(5,6,5',6'-dibenzo)-thia-DC-iodide	Ac	10^{-4}		x			7140		41; 29
3,3'-diethyl-2,2'-oxa-TC-iodide	Ac	10^{-4}		x			7420		41; 29
3,3'-dimethyl-2,2'-oxa-TC-iodide	Ac	10^{-4}		x			7440		41; 29
3,3'-diethyl-2,2'-selena-TC-iodide	Ac	10^{-4}		x			8260		41; 29
3,3'-diethyl-2,2'-(5,5'-dimethyl)-thia-zolino-TC-iodide	Glycerol	10^{-4}		x			7170		41; 29
4-methylumbifelleron 	H_2O H_2O H_2O	$4 \cdot 10^{-3}$ 10^{-3}	0,65		x x	(3800)	4540 4570	35	41 40
7-hydroxycoumarin 	H_2O H_2O	 10^{-3}	0,72 0,97	 x			 4588		39 52
7-diethyl-amino-4-methylcoumarin 	Ä				x		4600		36
9-10-diphenyl-antracene	Cy Cy	10^{-2}		x x			4326 4280	75 600	36 36
Äskulin 	H_2O				x		4500...4700		54

	S	c Mol	q	L	Fl	λ_{ex}	λ_{em}	$\Delta\lambda$	Literaturstelle
2,7-Dichlor-fluorescein 	Ä + OH				x		5300...5600		54
Pyrryliumsalze 	M + OH				x		grün		54

[43] *D. J. Bradley* a. o.: Characteristics of organic dye lasers as tunable frequency sources for nanosecond absorption spectroscopy. IEEE J. Quantum Electronics 4(1968)4, p. 707...711.
[44] *B. H. Soffer* and *J. W. Linn:* Continuously tunable picosecond-pulse organic dye laser. J. Applied Physics 39(1968)13, p. 5858...5860.
[45] *V. D. Kotsubanov* a. o.: Xanthene dye series laser excited by second-harmonic radiation from a neodymium laser. Soviet Physics, Technical Physics 13(1969)7, p. 923...924.
[46] *G. I. Farmer* a. o.: Concentration and dye length dependence of organic dye laser spectra. Applied Optics 8(1969)2, p. 363...366.
[47] *P. P. Sorokin:* Organic Lasers. Scientific American 220(1969)2, p. 30...40.
[48] *A. V. Buettner* a. o.: Triplet state quenching of stimulated emission from organic dye solutions. Proceedings of the international conference on molecular luminiscence. New York, Benjamin, 1969, p. 403...423.
[49] *R. L. Carman* a. o.: Transient and steady state thermal self-focusing. Applied Physics Letters 14(1969)4, p. 136...139.
[50] *B. I. Stepanov:* Sources of losses in organic dye lasers. Soviet Physics Doklady 13(1969)9, p. 933...935.
[51] *B. Snavely* and *E. F. Schäfer:* Feasibility of CW-operation of dye lasers. Physics Letters 28A(1969)11, p. 728...729.
[52] *M. J. Weber* and *M. Bass:* Frequency- and time-dependent gain characteristics of dye lasers. IEEE J. Quantum Electronics 5(1969)4, p. 175...188.
[53] *T. F. Deutsch* and *M. Bass:* Laser-pumped dye lasers near 4000 Å. IEEE J. Quantum Electronics 5(1969)5, p. 260...261.
[54] *B. Snavely:* Flashlamp-excited organic dye lasers. Proc. IEEE 57(1969)8, p. 1374...1390.
[55] *D. J. Morantz, B. G. White* and *A. J. C. Wright:* Stimulated light emission by optical pumping and by energy transfer in organic molecules. Physics Review Letters 8(1962)1, p. 23...25.
[56] *A. Lempicki* and *L. H. Samelson:* Stimulated processes in organic compounds. Applied Physics Letters 2(1963)–, p. 159...161.
[57] *H. Winston* and *R. A. Gudmunsen:* Refractive gradient effects in proposed liquid lasers. Applied Optics 13(1969)1, p. 143...146.
[58] *A. T. Gradyushko* a. o.: Effect of heavy atoms on intercombination transitions in porphyrin molecules. Soviet Physics Doklady 13(1969)9, p. 869...872.
[59] *P. P. Sorokin* a. o.: Laser-pumped stimulated emission from organic dyes: experimentals studies and analytical comparisons. IBM J. Res. Develop. 11(1967)2, p. 130...148.
[60] *P. P. Sorokin a. o.:* Flashlamp-pumped organic dye lasers. J. Chemical Physics 48(1968)10, p. 4726...2741.
[61] *D. Roess:* Giant pulse shortening by resonator transients. J. Applied Physics 37(1966)5, p. 2004...2006.
[62] *A. Jablonski:* Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. Z. Physik 64(1935)1/2, S. 38...46.
[63] *O. G. Peterson* a. o.: Triplet-state effects in dye lasers at threshold. Physics Letters 29A(1969)7, p. 399...400.
[64] *U. Deserno* and *G. Zeidler:* Efficient frequency doubling with a high repitition rate YAG: Nd-giant-pulse laser. Nachrichtentechnische Fachberichte 35(1968), S. 663...666.

Adresse des Autors:
J. Schubert, Forschungslaboratorium, Siemens AG, Postfach 700, D–8000 München.

Technische Mitteilungen — Communications de nature technique

Halbleiter-Lichtquellen

621.327.9

[Nach *B. L. H. Wilson:* Designing solid-state lamps. Electronic Engineering (1970)4, S. 65...68]

Die verschiedenen Anforderungen an Wellenlänge, Helligkeit, Wirkungsgrad und Geschwindigkeit erlegen dem Konstrukteur von elektrolumineszierenden Lichtquellen verschiedene Beschränkungen auf. Für viele Zwecke wie z. B. Abtasten von Lochkarten und Lochbändern, ist die Kombination einer Galliumarsenid-Lampe mit einer Siliziumphotozelle ideal, da sowohl die Lampe ihr Emissionsmaximum als auch die Photozelle ihre höchste Empfindlichkeit bei einer Wellenlänge von 0,9 μm haben. Für das menschliche Auge ist dieses infrarote Licht nicht wahrnehmbar. Bisher galt Galliumarsenidphosphid (GaAsP) als aussichtsreiche Lichtquelle im sichtbaren Bereich. Das von ihm ausgesendete Licht ist jedoch noch zu langwellig und liegt in einem Bereich, in dem das Auge nur 5 % seiner maximalen Empfindlichkeit aufweist. Indiumgalliumphosphid (InGaP) emittiert grünes Licht im Maximum der Empfindlichkeit des Auges. Seine Herstellung ist vorläufig noch schwierig, wird aber wahrscheinlich bald Fortschritte machen. Auch Galliumphosphid (GaP) mit wohldotierten Verunreinigungen ergibt sichtbares rotes Licht. Dafür bestehen allerdings auch noch technologische Schwierigkeiten. All diese Lichtquellen, die im sichtbaren Wellenlängenbereich arbeiten, werden gerne konventionellen Lichtquellen vorgezogen, da sie bei Strömen von 5...50 mA und einer Spannung von ca. 2 V arbeiten.

Der äussere Wirkungsgrad wird oft durch den hohen Brechungsindex des Halbleitermaterials wesentlich herabgesetzt. Beispielsweise werden im GaAs alle Strahlen, die unter einem grösseren Winkel als 18° von innen her auf die Trennfläche gegen Luft auftreffen, totalreflektiert. Für viele Anwendungen ist die Helligkeit aber die entscheidende Gütekenngrösse. Sie kann nur durch Erhöhen der Stromdichte verbessert werden. Das führt jedoch auf die Notwendigkeit von Kühlmassnahmen und damit auf konstruktive Kompromisse.

Elektrolumineszierende Lichtquellen sind bei weitem schnell genug für Anzeige- und Signalzwecke. Die Abfallzeit beträgt bis zu einigen hundert Nanosekunden. GaAs-Lampen können bis 100 MHz moduliert werden. Hier ist vor allem auf geeignete Photozellen mit ebenfalls guten Hochfrequenzeigenschaften zu achten.

Die wirtschaftliche Fertigung verlangt nach bekannten Prozessen aus der Halbleiterherstellung. Die Entwicklung von GaP-Elementen wurde durch das Fehlen von Einkristall-Substraten behindert. Diese werden jedoch jetzt erhältlich sein.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass bereits eine grosse Zahl sehr gut geeigneter Photohalbleiter im Handel erhältlich ist und die Entwicklung neuer Bauteile dieser Art gute Fortschritte macht.

G. Tron