

新型固态染料激光材料光谱特性的研究*

席淑珍 李 磊 王 颺

(中国科学院长春光学精密机械研究所应用光学国家重点实验室, 长春 130022)

初国强 王乃弘

(中国科学院长春光机所光谱技术公司, 长春 130022)

摘要 实验制备了改性聚甲基丙烯酸甲酯(MPMMA)和低温无机光学玻璃,并在两种光学基质材料中掺杂了大致相同浓度的激光染料罗丹明B。研究了两类染料掺杂材料的吸收光谱、发光光谱。

关键词: 固体染料激光材料; 光谱特性

1 引 言

液体染料激光器作为一种可调谐辐射源,跨越了紫外(UV)-可见(VIS)-红外(IR)很宽的波长范围,它的许多优点使之在激光技术中起着重要的作用。但是,它也存在着不可忽视的缺点,即激光染料必须溶解于有机溶剂中使用。这些染料溶液对环境和工作人员会产生有害的影响,同时要求较大的容器及繁杂的循环处理系统,从而增加了其体积和价格。这些缺点无疑限制了液体染料激光器更加广泛的应用,例如,在军事上应用携带很笨重。因此,研究新型的固态染料激光材料,取代液体染料及循环系统,实现染料激光器的固态化、小型化、轻量化。不仅操作安全、使用方便,而且成本会大大降低。这是近年来对固态染料激光材料的研究引起广泛兴趣和关注的主要原因。

罗丹明、吖啶、荧光素等 吨类有机染料对光有光物理响应特性(激光、磷光和荧光)。将这类有机染料掺杂到固体介质中,作为固体染料激光材料,主要是利用其光物理响应特性。但有机关染料的溶解和分解温度均低于300,因此合成掺杂染料的基质材料,必须要在低温下进行。目前研究比较多的固态染料激光基质材料大体有如下几种:

- 1) 低熔点无机玻璃^[1-2];
- 2) 有机改性硅酸盐(ORMOSIL)^[3-4];

3) 改性聚合物^[5-7]。

对这些材料的研究表明, 作为固态染料激光材料各有优缺点。低熔点无机玻璃和有机改性硅酸盐的机械强度高, 折射率温度系数小, 但价格相对较贵。而且由于染料掺杂均匀性较差, 影响激光输出效率。改性聚合物染料掺杂均匀, 价格便宜, 但折射率温度系数高, 机械强度较差。因此, 80年代以来, 除对染料掺杂聚合物元器件进行特殊设计外, 大量的工作是对上述基质材料的改性研究。

本实验制备了有机染料掺杂的低温无机玻璃和改性透明聚合物(MPMMA), 并研究了它们的光谱特性。

2 实 验

2.1 低温无机玻璃及染料掺杂无机玻璃的制备

实验制备了低温无机基质玻璃及染料掺杂有机/无机玻璃。实验程序已做报道^[8]。

2.2 改性透明聚合物(MPMMA)及染料掺杂MPMMA的制备

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)透明度高、尺寸稳定性好, 能注射成型。但其使用温度低, 表面硬度差。为了提高PMMA的光稳定性、机械性能及对有机染料相容性等性能, 我们对PMMA做了系统的改性实验。实验用原料为甲基丙烯酸甲酯(MMA), 分子式为

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{COOCH}_3 \end{array}$$
 、乙二醇(HOCH₂-CH₂OH)、无水乙醇(C₂H₅OH)、乙二醇甲醚(ROCH₂CH₂OCH₃)、甲酰胺(HCONH₂)及引发剂偶氮二异丁腈(AIBN、C₈H₁₂N₄)等, 上述原料均为国产分析纯化学试剂。

2.1和2.2节中两种材料制备所用激光染料罗丹明B(RhB, C₂₈H₃₁O₃NCl)为北京化工厂产品。

甲基丙烯酸系单体, 在空气中贮存时能自发氧化, 氧化中生成的过氧化物自由基会引起氢过氧化物积聚, 氢过氧化物的分解可能激活单体过早聚合。所以, 市售单体中常加有阻聚剂如苯二酚。为了清除外来杂质, 在进行聚合反应之前, 首先用1~5%氢氧化钠溶液加入MMA单体中清洗, 至无色方可使用。处理后的MMA加入三口瓶中浴热, 同时加入引发剂AIBN预聚。然后将改性添加剂和有机染料溶液加入到反应体系中继续聚合, 降至一定温度和粘度后, 转入预热模具中保温固化。最后升温热处理制得粗坯件, 研磨、抛光后得到所需样品。采用这样的多步聚合工艺制备的样品, 均匀透明。

样品制备过程中引入小分子添加剂改变基质的粘弹性, 减小大分子长度, 从而增加聚合物的光学均匀性。大分子和改性添加剂分子间的振动交叉弛豫, 可以抑制光辐射和热引起的初始自由基的形成, 从而提高聚合物的抗激光损伤性能。但小分子添加剂的配比应严格加以控制, 例如乙二醇的用量应限制在10%以下, 与其它添加剂的比例在1:10左右较为合适。在整个合成实验过程中, 对添加剂的选择、配比的控制、气泡消除工艺的建立、热处理时间及温度的控制均做了系统的实验研究。

3 结果和讨论

3.1 吸收光谱

采用 Lambda 9 紫外-可见-近红外分光光度计测试了样品的可见和紫外可见吸收光谱。图 1 表明激光染料罗丹明 B 掺杂玻璃(曲线1)和基质玻璃(曲线2)的吸收光谱。样品厚度为 2 mm, 染料掺杂浓度约为 1×10^{-3} mol/L。由图可见, 罗丹明 B 在该无机玻璃中有两个吸收峰, 其最大吸收峰在 570 nm 波长附近, 在 545 nm 波长附近有一个很弱的吸收次峰, 说明罗丹明 B 在该无机玻璃中有两个电子跃迁。在 570 nm 附近的主要吸收峰为罗丹明 B 分子单体的吸收, 而 545 nm 附近的侧肩吸收则为罗丹明基二聚体吸收。吸收光谱的半宽度约为 70 nm。未掺杂的基质玻璃在整个可见波段有较好的透过, 在短波段的透过稍低。

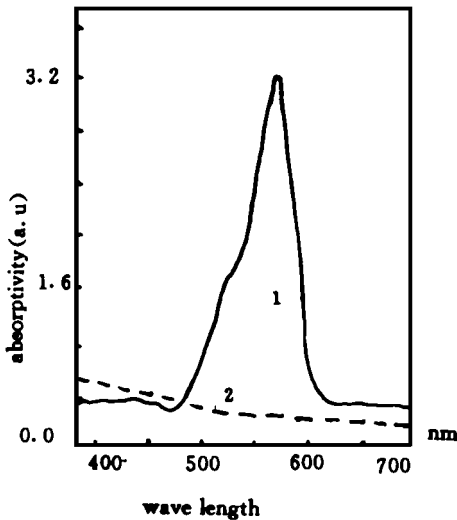


Fig. 1 Absorption spectra of inorganic matrix and glass with doped Rhodamine B

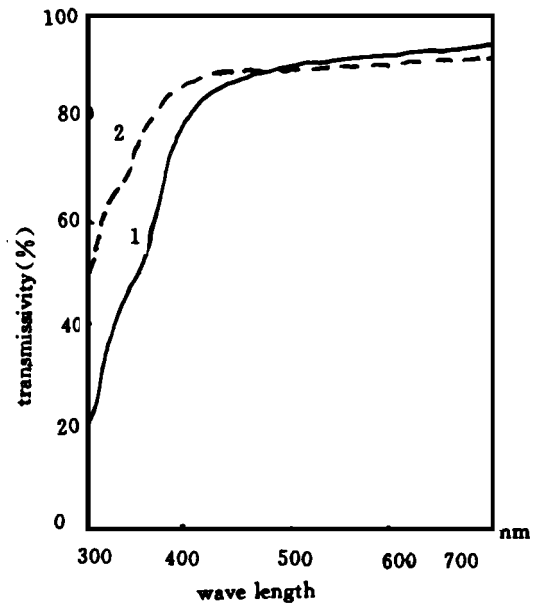


Fig. 2 Transmission spectra of PMMA and MPMMA

PMMA 在整个可见波段有非常好的透过, 透过率高达 90% 以上。PMMA 纯化和改性以后 (MPMMA), 明显增加了紫外波段的透过(图2曲线2)。这说明 PMMA 材料的吸收损耗主要来源于非本征吸收, 通过改性, 聚合物材料紫外和红外波段透过率差的缺点可以得到改进, 从而使获得新功能材料成为可能。对于应用于激光领域的 MPMMA 而言, 增加紫外透过, 对于选择多种泵浦源提供了有利的条件。

图3为罗丹明 B 掺杂的 MPMMA 的吸收光谱。样品厚度为 2 mm, 掺杂浓度约为 1×10^{-3} mol/L, 比无机玻璃中的掺杂浓度稍高。由图可见, 罗丹明 B 在 MPMMA 中围绕 515 nm 波长有最大的吸收。在 450 ~ 590 nm 有较宽的吸收带, 吸收带的半宽度约为 80 nm 左右。

从图1和图3可以看到, 激光染料罗丹明 B 在低温无机玻璃和 MPMMA 两种基质材料中都有很好的相容性。在 MPMMA 中罗丹明 B 的溶解度要更高些, 在可见波段表现出很强的吸收带。罗丹明 B 在 MPMMA 中的吸收光谱表明, 515 nm 附近的最大吸收是由罗丹明 B 基二聚体引起的, 它明显高于无机玻璃中的二聚体吸收, 与罗丹明 B 分子单体的吸收构成了一条强而宽的吸收带, 其吸收带较无机玻璃中加宽了 10 nm 左右。这可能归因于 MPMMA 基质中长脂肪链, 使罗丹明 B 分子更易于二聚化。因此, 为了进一步增强罗丹明 B 在 MPMMA 中的荧光发射, 需做较深入的解罗丹明基二聚体的研究。

3.2 荧光光谱

罗丹明 B 掺杂无机玻璃及 MPMMA 样品(2 mm 厚)的荧光光谱是用日立-4000 荧光光谱仪测定的(以氙灯为激发源)。

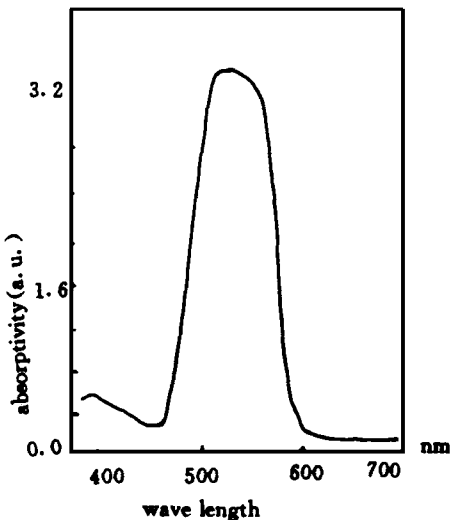


Fig. 3 Absorption spectra of MPMMA with doped Rhodamine B

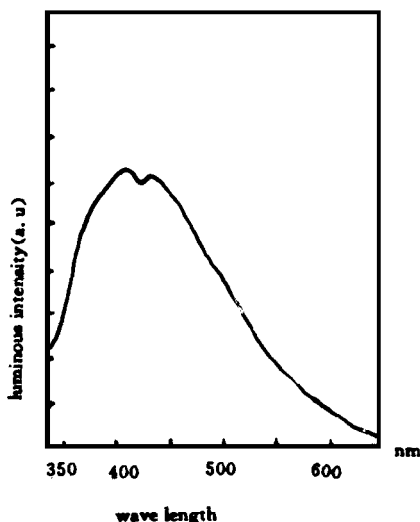


Fig. 4 Fluorescent spectra of inorganic glass matrix

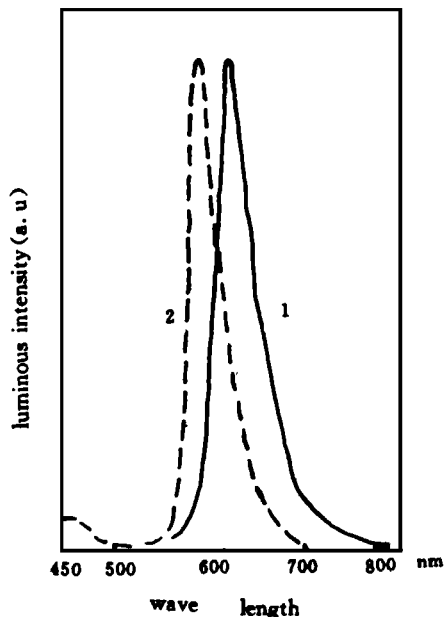


Fig. 5 Fluorescent spectra of inorganic glass and MPMMA with doped Rhodamine B

本实验制备的无机玻璃在紫外光作用下可以发出荧光, 这和基质玻璃本身显示蚌壳状荧

光是一致的。其荧光光谱如图4所示。其激发波长为340 nm,发射波长为411 nm。

图5为罗丹明 B 掺杂的无机玻璃及 MPMMA 的荧光光谱(分别为曲线1和曲线2)。罗丹明 B 在无机玻璃中的发光表明,激发波长为550 nm,发射波长为620 nm。在 MPMMA 中(MPMMA 本身没有发光特性),激发波长为420 nm,发射波长为594.8 nm。由图5可以看出,有机染料罗丹明 B 在两种基质材料中的吸收光谱的低能部分与发射光谱有所重叠,即 Stokes 位移较小。这个性质使一部分染料的激发辐射再次被基态染料分子吸收,从而导致激发辐射的损耗。作为激光介质材料,这一点有待进一步改进。在掺杂浓度和样品厚度大致相同的情况下,在两种不同的基质材料中,罗丹明 B 的发光光谱谱型相似。但在无机玻璃中,荧光光谱峰值位置较在 MPMMA 中向长波移动20 nm 左右,同时光谱加宽,表明罗丹明 B 在无机玻璃中有相对大的 Stokes 位移。这种峰位的红移,可能归因于无机玻璃中大极性的 Pb^{2+} 离子。 Pb^{2+} 离子可能进入玻璃网络,并占据网络中的某些格位,使玻璃网络产生轻微的变形,改变了对配位体染料的吸引力。这类似于有机染料从极性小的溶剂到极性大的溶剂中,所表现出的红移效应。在固体基质中,基质与作为掺质的有机染料之间的相互作用,以及玻璃基质结构对有机染料的光物理特性的影响,还有待于进一步研究。

4 结 论

激光染料罗丹明 B 在低温无机玻璃和 MPMMA 两种材料中都有好的化学相容性;两种材料的发光特性可以证明,有机染料的光物理特性在基质材料中能够得到很好的保护和体现;从两种基质材料对罗丹明 B 的相容性比较来看,罗丹明 B 在 MPMMA 中的溶解度和均匀分散性均比在低温无机玻璃中要好,这从激光实验中(另文报道)可以得到证明;两种材料相比较,罗丹明 B 在无机玻璃中的 Stokes 位移相对大,因此,有利于激光输出,这一点比 MPMMA 要好。总之,两种基质材料掺杂激光染料之后,均是很有价值的固态染料激光材料。

参 考 文 献

- [1] Tick P A. Water Durable Glasses with Ultra Low Melting Temperatures. *Phys Chem Glasses*, 1984, **25** (6): 149~154
- [2] Rao K Divakara, Sharma K K. Dispersion of the Induced Optical Nonlinearity in Rhodamine 6G Doped Boric Acid Glass. *Opt Commun*, 1995, **119**: 132~138
- [3] Gvishi R, et al. Probing the Microenvironment of Polymer-impregnated Composite Glass Using Solvatochromic Dye *Chem Mater*, 1995, **7**: 1703~1708
- [4] Edward T, et al. Laser Behavior and Photostability Characteristics of Organic Dye Doped Silicate Gel Materials. *Appl Opt*, 1990, **29**(18): 2729~2733
- [5] Maslyukov A, et al. Solid-state Dye Laser with Modified Poly (Methyl Methacrylate)-doped Active Elements. *Appl Opt*, 1995, **34**(9): 1516~1518
- [6] O'connell Robert M, Saito Theodore T. Plastics for High-power Laser Applications: A Review. *Opt Eng*, 1983, **22**(4): 393~399
- [7] Manenkov A A, et al. Modified Polymers-effective Host Materials for Solid-state Dye Laser and Laser

Beam Control Elements: A Review, Proc SPIE, 1994, **2115**: 136 ~ 143

[8] 李 磊, 席淑珍, 赵家龙, 靳春明. 掺杂罗丹明(B)的有机/无机玻璃复合材料的发光特性. 光子学报, 1995, **24**(Z1): 215 ~ 219

Studies of Spectral Characteristics of New Solid-state Dye Laser Materials

Xi Shuzhen, Li Lei, Wang Biao, Cu Guoqiang, Wang Naihong
(*Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics,*
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract

Modified poly (methyl methacrylate) -and inorganic optical glass-doped laser dye were synthesized at low temperature. The absorption and fluorescent spectra were studied and compared for the two solid-state dye laser materials.

Keywords: Solid-state dye laser materials, Spectral characteristics

席淑珍 女, 1940年2月生, 1963年毕业于长春光学精密机械学院光学材料系, 副研究员。多年从事特种光学玻璃及光电功能材料研究工作。负责研制的“光谱、光度、色度玻璃系列”通过技术鉴定, 并在生产中取得较好的效果。负责的863-715项目“低温合成半导体超微粒复合材料的研究”, 获1996年度中科院长春分院科技进步二等奖。申请专利一项, 近年来发表论文30余篇。