

# 若丹明 6G 在 TEOS-GPTMS 系统凝胶玻璃 中的光谱特性与稳定性能\*

王智宇 樊先平 钱国栋 王民权

(浙江大学)

**摘 要** 研究了预掺杂有机激光染料若丹明 6G 的 TEOS-GPTMS 系统凝胶玻璃复合激光介质的光谱学性质和各种稳定性能, 揭示了有机改性剂改善凝胶玻璃光学透过性能与强化染料分子无辐射弛豫的双重作用, 探明了热褪色和光褪色各自不同的反应机制和影响因素, 证明了凝胶玻璃基质复合固态染料激光介质在受激辐射过程中以染料的热褪色, 即热氧化反应的机理破坏为主。

**关键词** 固态染料激光 凝胶玻璃 稳定性能 褪色机理

**分类号** TQ171

**文章编号** 1005-3093(2000)01-0066-06

## OPTICAL, LUMINESCENT AND STABILITY PROPERTIES OF TEOS-GPTMS GEL GLASSES DOPED WITH RHODAMINE 6G

WANG Zhiyu\*\* FAN Xianping QIAN Guodong WANG Minquan

(Department of Materials Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**ABSTRACT** The optical, luminescent and stability properties of TEOS-GPTMS gel glasses doped with Rhodamine 6G were studied. The influences of organic modifier on improving the optical transmittance of gel glasses and reinforcing the non-irradiation transitions for dye molecules was proved. The different reaction mechanisms and influence factors of thermal-bleaching and photo-bleaching were indicated, and the thermal degradation of laser dyes caused by oxidization reaction was the key destroying path of the solid dye gain medium based on the gel glass during pumped with laser.

**KEY WORDS** solid state dye laser, gel glass, stability, degradation mechanism

固态染料激光器是当前实现全波段可调谐短脉冲窄线宽激光输出最经济、可行的技术途径, 具有很高的性能/价格比<sup>[1,2]</sup>。目前固态染料增益介质的稳定性能、激光寿命等指标与实用化存在着一定的差距, 各项研究工作, 特别是有关染料分子在固态基质中的光解离机理与稳定机制的研究仍在进行中<sup>[3~5]</sup>。

\* 国家自然科学基金资助项目 69890230。1999年2月1日收到初稿; 1999年7月20日收到修改稿。

本文联系人: 王智宇, 杭州市 310027, 浙江大学材料科学与工程系

\*\* To whom correspondence should be addressed

近年来, 以溶胶—凝胶 (Sol-gel) 方法制备的有机改性硅酸盐 (organically modified silicate, 简称 ORMOSIL) 凝胶作为光活性分子的基质材料, 引起了人们的重视与研究<sup>[6]</sup>. ORMOSIL 克服了有机高分子材料在光学和热学性能、光化学稳定性及抗老化性能等方面的不足, 同时又较好地解决了无机凝胶玻璃由于多孔性所带来的机械加工性能差和光子散射损失大等问题. 获得 ORMOSIL 可以采用两类有机改性剂: 一类能参与水解—缩聚反应, 并与无机网络以共价键连接, 如甲基三乙氧基硅烷 (MTEOS)、 $\gamma$ -缩水甘油醚基丙基三甲基硅烷 (GPTMS) 等; 另一类则在 Sol-gel 过程中填充于凝胶玻璃的微孔中产生聚合反应生成低分子量的聚合物, 并与无机网络以分子键、氢键等弱键的形式连接, 如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚丁二烯 (PBD) 等<sup>[6]</sup>.

前期研究表明<sup>[7]</sup>, 第一类有机改性剂 (如 GPTMS) 对改善凝胶玻璃的机械加工性能、力学性能、光学均匀性和透过率的改性效果显著好于第二类有机改性剂 (如预掺杂聚合的 PMMA). 因此, 本工作主要研究由 TEOS-GPTMS 二元的先驱物体系所制备的预掺杂若丹明 6G 有机激光染料的凝胶玻璃复合激光介质的光谱学性质和各种稳定性能.

## 1 实验方法

样品的配方如表 1 所示. 常温下, 正硅酸乙酯 (TEOS) 与  $\gamma$ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 中的醇氧基在催化剂的作用下产生水解缩聚反应形成硅氧网络, 而 GPTMS 中的 Si-C 键在这种条件下不发生水解, 从而在硅氧网络中引入了  $\gamma$ -缩水甘油醚基丙基的有机基团.

表 1 实验研究的凝胶玻璃先驱液的配方与编号

Table 1 Composition of the dye doped TEOS-GPTMS system gel glass

Number	TEOS/mL	GPTMS/mL	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/mL	H <sub>2</sub> O/mL	
T10	11.2	0	17.4	3.6	(TEOS+GPTMS):
T7G3	7.84	3.33	17.4	3.6	EtOH:H <sub>2</sub> O=1:6:4
T3G7	3.36	7.77	17.4	3.6	Catalyst : HF
G10	0	11.1	17.4	3.6	pH=4.0

按照表 1 的配方配制的溶胶搅拌 45min 以上, 加入浓度为  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的若丹明 6G (Rhodamine 6G, 简称 R6G) 继续搅拌 45min, 然后用塑料薄膜密封并放在 40 ℃ 的烘箱中保存. 溶胶经水解、缩聚反应后变为凝胶后, 再经过一段时间的陈化、干燥过程就可获得最终的块状凝胶玻璃样品. 部分样品在 110 ℃ 下经高真空 (1.22Pa) 处理 4h.

由于从先驱液的配制到凝胶固化干燥的整个过程中, 会有 2/3 左右的体积收缩, R6G 在凝胶玻璃中的实际掺杂浓度为  $3 \times 10^{-4}$  mol/L.

采用 Perkin Elmer LAMBDA-20 型分光光度计测量未掺杂有机染料的凝胶玻璃样品的紫外—可见透过光谱. 所测试的样品均经过精密的光学抛光, 厚度为 2.4mm.

采用 Hitachi 850 型荧光分光光度仪测量掺杂样品的荧光发射光谱. 激发波长为 532nm, 激发和发射狭缝均为 5nm.

若丹明 6G 在各种凝胶玻璃基质中的稳定性分析包括热稳定性、光稳定性和激光寿命等三个方面:

以其在不同的热处理温度下的荧光强度衰减曲线来表征掺杂样品的热稳定性能; 经不同时间的连续紫外辐照后, 以其荧光强度的衰减曲线来衡量 R6G 在不同基质中的光学稳定性, 紫外辐照采用的功率为 10W 低压汞灯, 最强发射波长处于 254nm, 试样距离灯管 15cm.

激光寿命以样品产生的激光输出能量下降到初始值的一半之前所承受的激励脉冲次数来定义. 测量所采用的泵浦光为波长为 532nm 的 Nd:YAG 二倍频脉冲激光, 介质上聚焦的泵浦光脉冲能量为 20mJ, 频率为 2Hz. 采用纵向泵浦的方式进行实验, 介质的厚度控制为  $(2.0 \pm 0.1)$ mm.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 TEOS-GPTMS 系统凝胶玻璃的光学透过性能

图 1 给出了各种未掺杂的凝胶玻璃样品紫外-可见波段的光学透过性能.

T10 的  $\text{SiO}_2$  凝胶玻璃的整体光透过率稍低, 而且其紫外吸收边的变化较为缓慢, 是一种典型的透明多孔材料的透过率曲线. 而 ORMOSIL 凝胶玻璃中有机改性剂所引入的  $\gamma$ -缩水甘油醚基丙基通过物理填孔作用促使结构密实并减少光散射, 从而明显提高了其在整个波段, 尤其是紫外波段的平均透过率, 促使了紫外吸收边变得较为陡峭. 同时这些强紫外吸收的有机基团也使得它的紫外吸收截止波长有所提高. 但在高 GPTMS 引入量时, 有机基团对凝胶玻璃不再具有填孔作用, 样品主要表现为纯 GPTMS 凝胶玻璃对光散射极小的微孔, 因而透过率变化不大.

### 2.2 凝胶玻璃中 R6G 荧光发射强度的变化规律

图 2 分别给出了四种掺杂 R6G 的复合凝胶玻璃的荧光发射光谱, 荧光强度的关系为:  $T10 > G10 > T3G7 > T7G3$ . 并且, 随着荧光强度的降低, 发射峰的位置逐渐红移 (波长由 561.2nm

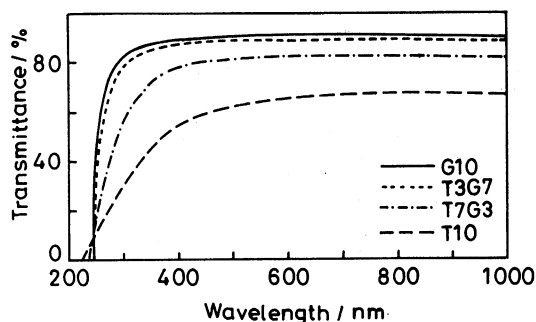


图 1 TEOS-GPTMS 系统 ORMOSIL 凝胶玻璃的紫外-可见波段透过率曲线 (所有样品的厚度为 2.4mm)

Fig.1 Transmittance spectra of TEOS - GPTMS system ORMOSIL gel glasses (Sample thickness is 2.4mm)

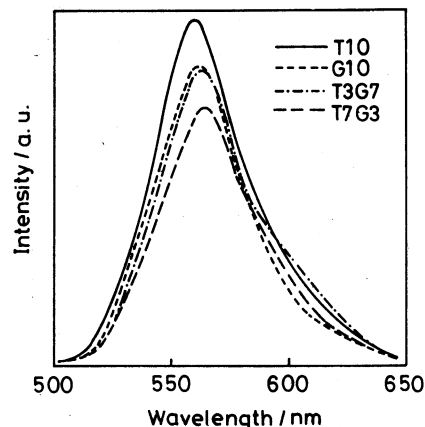


图 2 掺杂 R6G 的 TEOS - GPTMS 系统凝胶玻璃的荧光发射光谱 (激发波长为 532nm)

Fig.2 Fluorescence spectra of Rhodamine 6G doped TEOS - GPTMS system gel glasses (Excitation wavelength is 532nm)

位移到 567.8nm)。作者认为, 出现此种结果的原因在于: 即使在低 GPTMS 含量的凝胶玻璃中, 所引入的  $\gamma$ - 缩水甘油醚基丙基有机基团也能亲和润湿绝大部分同处于孔隙中的 R6G 染料分子, 其相互之间的化学键合 (如氢键) 成为一种新的能量传递通道强化染料分子在荧光发射过程中的无辐射弛豫过程, 从而降低了 R6G 染料荧光发射的量子效率. 当 GPTMS 的引入量继续增加时, 这种降低荧光发射的副作用并没有继续增加, 而凝胶玻璃基质光学透过性能的大幅度提高却又改善了所掺杂的 R6G 染料的荧光发射过程, 因此 R6G 的荧光强度又逐步回升.

### 2.3 凝胶玻璃中 R6G 染料的热稳定性和耐紫外光辐照稳定性

由图 3 可知, 所有样品的荧光强度均在 140 °C, 甚至是 110 °C 的热处理温度下即开始了明显的降低; 在 240 °C 时, 热稳定性最佳的 T10 样品中 R6G 的荧光强度也只有原来的 45% 左右, 其他样品则已无法检测出相应的荧光, 而此时尚未处理到染料 R6G 的熔点温度 (258 °C). 同时这个热衰减过程是一个表面向内部的扩散控制过程, 因为所有样品的热褪色都是从表面向内部进行的. 据此作者分析认为这是由在热处理过程中多孔凝胶玻璃中的染料分子与外界环境中 O<sub>2</sub> 之间发生的热氧化反应<sup>[5]</sup>造成的. 显然, 这样一种扩散控制的热氧化反应过程可以通过合适的基质材料来“笼化”染料分子, 阻止染料分子扩散或阻止外界环境中的 O<sub>2</sub> 杂质扩散到染料而加以限制. 无机 SiO<sub>2</sub> 组分笼化染料分子的作用较强, 因此 T10 中 R6G 染料荧光强度的热衰减速率最慢. 而在含 GPTMS 的 ORMOSIL 凝胶玻璃基质中所引入的有机基团则使被笼化染料的数量大大降低, R6G 的热稳定性远远差于在纯 SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃中.

至于样品在 80~110 °C 下热处理时, R6G 染料的荧光强度出现的增强现象, 是由于在此温度的热处理过程中, 凝胶玻璃孔隙中的水分和其他一些有机溶剂逸出, 减少了染料分子同这些可以自由迁移运动的液态物质之间碰撞而进行无辐射传能的几率, 从而提高了染料的荧光量子效率.

由图 4 可知: 与热稳定性能的变化相反, 在较低能量的紫外光辐照下随着 GPTMS 含量地提高, 样品的光稳定性有着显著地提高, G10 样品具有最佳的耐紫外光辐照稳定性; 而在 110 °C 下高真空处理 4 h, 脱去大部分残余水分和有机物后, 各种凝胶玻璃基质中所掺杂的 R6G 染料的光稳定性有了明显的提高. 同时这个光褪色的过程并非象热褪色一样从表面向内部进行, 而是整体均匀褪色, 即它是一个非扩散控制的过程. 这充分表明在低能光辐射下的光化学反应褪色机理与热褪色机理是完全不同的. 凝胶玻璃中的残余水分、有机物和不完全水解有机基团等杂质会参与这个光化学反应过程, 并加快其反应褪色的速度; 同时基质材料的密实化, 特别是 GPTMS 引入的  $\gamma$ - 缩水甘油醚基丙基与染料分子的化学键合对 R6G 光化学反应的进行有较大制约, 因此, 在高 GPTMS 含量的 ORMOSIL 凝胶玻璃中, 染料表现出较高的光稳定性.

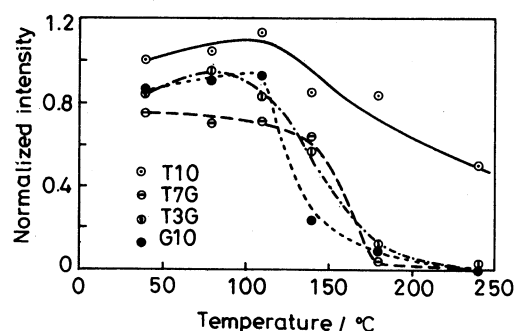


图 3 在相同的热处理时间 (4h) 下染料若丹明 6G 在不同组成的 ORMOSIL 凝胶玻璃基质中的荧光发射强度随温度的变化

Fig.3 Fluorescence intensity vs the heat treatment temperature of Rhodamine 6G in TEOS-GPTMS system ORMOSIL gel glasses

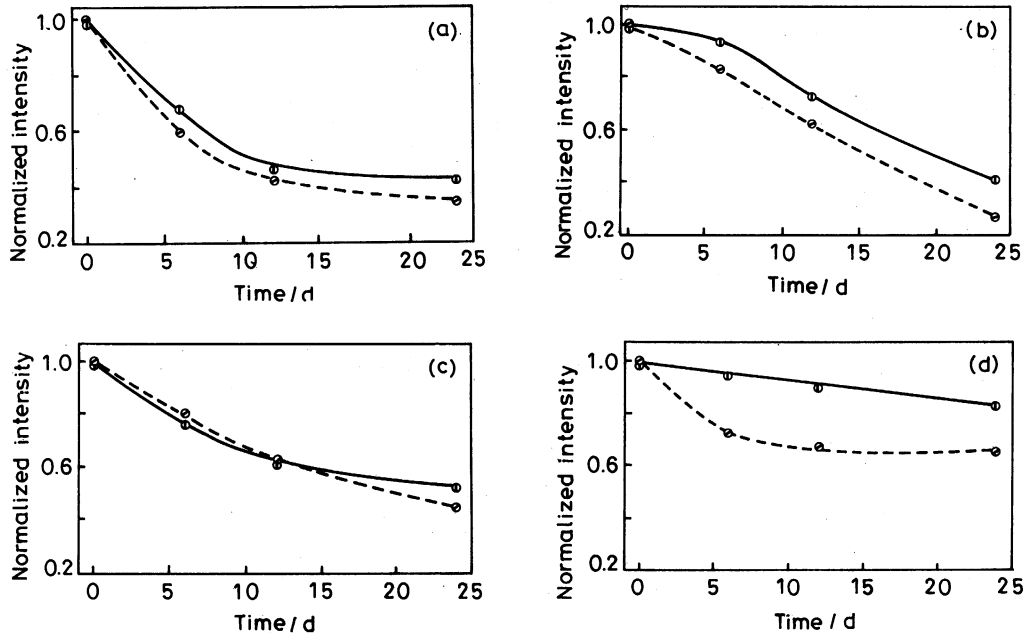


图 4 未经处理 (虚线) 和经 110 °C 高真空处理 (实线) 的各种凝胶玻璃中若丹明 6G 的荧光强度在紫外光辐照下的衰减曲线

Fig.4 Comparison of the fluorescence intensity vs the irradiation time under UV lamp (the photostability) of Rhodamine 6G in TEOS-GPTMS system ORMOSIL gel glasses with (fule line) and without (dotted line) vacuum treatment under 110 °C

(a) T10; (b) T7G3; (c) T3G7; (d) G10

#### 2.4 激光寿命与激光衰减机理分析

由前可知, 凝胶玻璃中 R6G 的热褪色机理与紫外光辐照褪色机理完全不同, 表现出的热稳定性和光稳定性随 TEOS-GPTMS 先驱物的组成变化而变化的规律也完全相反: R6G 在纯 SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃中具有最佳的热稳定性和最差的光稳定性, 而在 ORMOSIL 凝胶玻璃中则热稳定性差而光稳定性好. 那么, 它们在受激辐射过程中的染料的褪色又是什么机理呢? 为此, 对典型样品的激光寿命进行了测试, 结果见表 2.

表 2 掺杂 R6G 的凝胶玻璃复合激光介质的激光寿命

Table 2 Laser lifetime of R6G doped gel glass mediums

Gel glass number	T10	T3G7	G10
Laser lifetime	2700±300	540±50	400±50

表中结果清楚地表明激光寿命随凝胶玻璃中无机组分 SiO<sub>2</sub> 含量的提高而提高, 纯 SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃中 R6G 的激光寿命最长. 这种与热稳定性一致的变化规律说明: 受激辐射过程中染料的热氧化反应的速率远远大于光化学反应速率, 其褪色机理与热褪色的热氧化反应机理基本一

致. 因此提高介质的热稳定性能对激光寿命更为重要.

### 3 结 论

1. 有机改性剂具有改善凝胶玻璃基质激光介质光学透过性能和强化染料分子无辐射弛豫过程的双重作用.

2. 热褪色是由多孔凝胶玻璃中染料分子与外界环境中  $O_2$  之间发生的热氧化反应造成的, 而在低能光辐射下染料的褪色是由一个与凝胶玻璃中残余杂质有关的非扩散控制的光化学反应造成的.

3. 受激辐射过程中, 染料的热氧化反应速率远远大于光化学反应速率, 其褪色主要呈热褪色反应机理. 提高固态激光介质的热稳定性能对输出激光的稳定性与寿命更为重要.

### 参 考 文 献

- 1 J.C.Altman, R.E.Stone, F.Nishida, B.Dunn, SPIE, **1758**, 507(1992)
- 2 P.Anir, R.Reisfeld, J.Phys.Chem., **88**(24), 5956(1984)
- 3 R.Reisfeld, R.Grichi, Z. Burshtein, Journal of Sol-gel Science and Technology, **4**, 49(1995)
- 4 T.Surtatwla, Z.Gurdnlund, K.Davidson, D.R.Uhlman, Journal of Sol-gel Science and Technology, **8**, 953(1997)
- 5 K.Yagi, S.Shibata, T.Yano, A.Yasumori, M.Yamane, Journal of Sol-gel Science and Technologe, **4**, 67(1995)
- 6 王民权, 钱国栋, 王智宇, 材料导报, **12**(2), 56(1998)
- 7 王智宇, 楼晓斌, 钱国栋, 樊先平, 王民权, 材料科学与工程, 增刊, 78(1997)