

溶胶-凝胶法在固体染料激光制备中的应用*

杨立楠 元以中 姚祖光

(华东理工大学精细化工研究所,上海,200237)

摘要: 固体染料激光性能优良,其制备方法有多种,溶胶-凝胶掺入法是其中较好的一种。但传统的溶胶-凝胶法还存在许多不利于制做固体染料激光的缺点。我们主要叙述了近年来发展的两种改性方法——有机改性硅酸盐(ORMOSILS)和在溶胶-凝胶制备过程中掺入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)法,并通过一系列的比较,说明有机改性硅酸盐的溶胶-凝胶法能更好的应用于固体染料激光的制备工艺中。

关键词: 固体染料激光 溶胶-凝胶法 有机改性硅酸盐 聚甲基丙烯酸甲酯

The application of sol-gel process in the preparation of solid-state dye lasers

Yang Linan, Yuan Yizhong, Yao Zuguang

(East China University of Science and Technology Research Institute of Fine Chemical, Shanghai, 200237)

Abstract: The solid-state dye lasers have many advantages. There are many ways to prepare them, and the sol-gel process is a better one. But there still have many disadvantages in the old sol-gel process which limits its application. This article discusses tow kinds of modified process——organically modified silicates (ORMOSILS) and incorporating polymethyl methacrylate (PMMA) into the sol-gel matrix. By comparison of laser performance of dye molecules in ORMOSILS and PMMA host, we can see that ORMOSILS are a better host for organic dyes in the preparation of solid-state dye lasers.

Key words: solid-state dye laser sol-gel ORMOSILS PMMA

*国家自然科学基金资助。

结 论

对照 Kigre 公司的实验结果可知,被动 Q 开关的初始透过率对脉宽影响较大,当降低初始透过率时,腔内损耗增大,反转粒子增多,初始功率密度提高,脉宽就窄下来了。被动 Q 开关会出现多脉冲,解决办法是降低注入能量,减小泵浦宽度。因样品较少,有待进一步实验。

参 考 文 献

- 1 Jiang Y S. SPIE, 1995; 2379: 26 ~ 31
- 2 兰信钜编著. 激光技术. 长沙:湖南科学技术出版社, 1981: 103 ~ 109
- 3 蒋亚丝. 光电子·激光, 1997; 8: 9 ~ 10

作者简介:高剑波,男,1973 年出生。助工。现从事光电子技术研究工作。

收稿日期:1998-07-21 收到修改稿日期:1998-09-04

引 言

有机染料分子在激光谐振腔中可产生激光,这种染料叫做激光染料,它们具有量子效率高和荧光发射带宽等特性,另外,染料可以在固、液、气相下使用,并且它们的浓度(因而它们的吸收和增益)容易控制^[1]。染料激光器是一种优良的可调谐激光器,具有价格低、调谐性能好的优点。但液体染料激光器仍存在许多缺点,如所用染料液体使用寿命短、结构复杂、维护麻烦、运转可靠性差、激光频率不容易稳定、染料溶剂往往对人体有害、有些激光染料很难溶于基体溶液中等。目前,所研究的固体染料激光器比液体染料激光器更容易操作,可克服液体染料激光器存在的上述缺点^[2,3]。

- (1) 由于移动自由减小,可避免分子间的反应。
- (2) 染料分子彼此分离可允许高染料浓度,故可避免高染料浓度对其光学性质的影响。
- (3) 激光染料激发态的旋转间歇减少。
- (4) 可获得所需的几何形状。

固体染料激光是将所使用的激活媒质——有机激光染料掺加在固态基质中的染料激光器。它的性能更优良,调谐范围与液体染料激光相近,但它的激光效率相对于液体来说是很高的。表 1 列出了几种染料在固态基质中的激光特性^[4]。

Table 1 Laser activity of the dyes in solid-state host

dye	maximum energy input (mJ)	maximum energy output (mJ)	efficiency (%)	wavelength (nm)
PM-612	153	78	52	617.9
PM-567	186	141	77	571.4
PM-570	154	128	85	569.7
PM-570	77	62	83	571.0

注:转换效率百分比由实验数据经最小二乘法线性拟合得到

将有机染料掺入固体基质中主要方法有:(1) 熔融掺合法。如 1992 年, Tick 等人用掺若丹明染料的玻璃纤维制作出可调谐激光器。(2) 聚合前掺入法。如 1993 年, 洛斯·阿拉莫斯实验室将激光染料掺入丙烯酸酯塑料中制成塑料染料激光棒。(3) 溶胶-凝胶掺入法。1984 年, Anvir 和 Reisfeld 等首次在较低温度下用溶胶-凝胶掺入法成功地在 SiO₂ 凝胶玻璃基质中掺入若丹明染料, 制作出可调谐激光反应器。

1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法可在低温(一般低于 100)下将原料合成玻璃,避免一般制作玻璃的高温条件使热稳定性很差的激光染料分解、挥发,可作为一种很好的制作新型固体染料激光的方法。

1971 年, Dishish^[5]第一次用溶胶-凝胶法制得了多组成的块状凝胶玻璃。其原理为:将处于液态的适当组成的金属有机化合物,通过化学反应和缩聚作用生成凝胶,经加热脱水并除去杂质,最后烧结形成玻璃材料。

通常,溶胶-凝胶法的制备工艺流程为^[6-8]:(1) 采用机械或电化学分散法、化学聚合法等制得 SiO₂ 溶胶。(2) 用加温或外加电解质等方法来破坏溶胶体系的平衡,制取凝胶。(3) 老化过程。(4) 凝胶的干燥。(5) 密实化过程(烧结过程),干燥的凝胶转化成玻璃体。

传统的溶胶-凝胶法还存在许多不利于制做固体染料激光的缺点,例如,形成的块体玻璃样品在热处理过程中易脆裂,力学性能和柔韧性很差,不能直接抛光以达到所需的光学面,而且凝胶玻璃的多孔性也会导致较大的光学散射损失。近年来发展研究的两种改性手段,有机改性硅酸盐法(ORMOSILS)和在溶胶-凝胶制备过程中掺入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的方法,大大扩展了溶胶-凝胶法的应用领域。

2 有机改性硅酸盐

有机改性硅酸盐(ORMOSILS)通常具有较低的孔隙度,而且可以提高固体染料激光的机

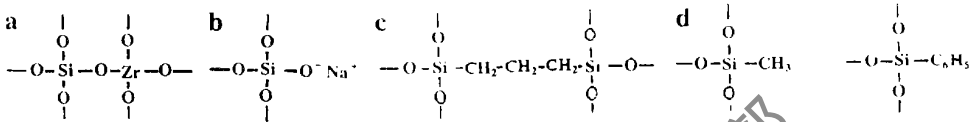


Fig. 1 a—inorganic network former for example b—inorganic network modifier for example c—organic network former for example d—organic network modifier for example

械性能,可以切割、研磨以及热处理前抛光。典型的有机改性硅酸盐凝胶网络结构包括大量的

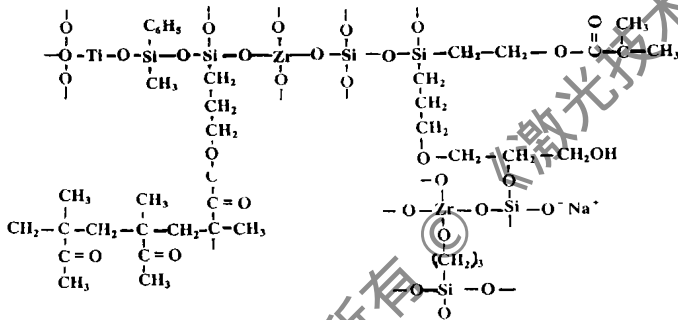


Fig. 2 Possible network of ORMOSILS

键结合而绝非物理混杂。ORMOSILS 的制备过程与传统溶胶-凝胶法类似,引入了以 $R_n-Si(OR)_{4-n}$ 分子形式存在的有机功能团 R_n ($n = 1$ 或 2),它具有良好的柔韧性。在 ORMOSILS 中包括无机网络形成基团(如 SiO_2, TiO_2, ZrO_2 等),无机网络外体(如 Na_2O, MgO, BaO)以及有机网络形成基团(如具芳香族和脂肪族官能团单体组成的高分子长链)和有机网络外基团(如 $Si-CH_3, Si-C_6H_5$)^[10~12](见图 1)。

ORMOSILS 可能的网络结构如图 2^[10]。其有机激光染料复合材料的合成工艺流程见图 3^[2]。

在 ORMOSILS 中,有机聚合类物质被引入到 SiO_2 网络中,例如,聚二甲基硅氧烷(PDMS)与水解后的四乙氧基硅烷(TEOS)的反应为^[21]:

有机功能,为凝胶与所掺杂染料的化学相容性提供了很大的灵活度^[2,9]。其后,将通过对化学增益以及稳定性的一系列比较来说明 ORMOSILS 是一种较好的染料载体。

ORMOSILS 可看作一种无机玻璃和有机高分子的混合,其中,有机和无机组分在连续无规的网络中已达到了化学

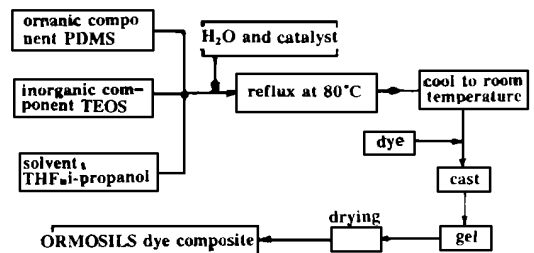
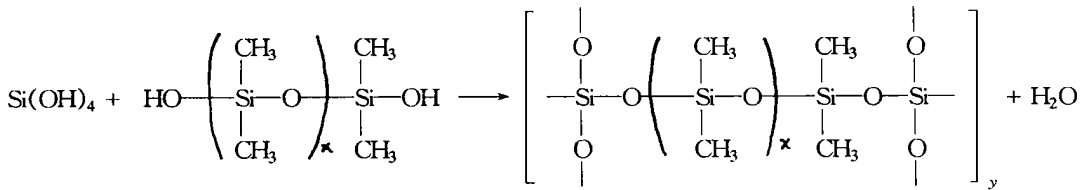


Fig. 3 Processing of ORMOSILS-laser dye composites



3 掺入甲基丙烯酸甲酯

另一种改性方法是在传统的溶胶-凝胶制备过程中加入 PMMA 单体 MMA (甲基丙烯酸甲酯) 以改进凝胶的塑性。用连结流体填入到孔洞中,提高了材料的光学性能。折射率 1.49 的 PMMA 与折射率 1.46 的硅胶玻璃相比,是一种更合适的材料,将其注入到 sol-gel 玻璃中,可以在 632.8nm 处的光学散射由 0.7dBcm^{-1} 减少到 0.4dBcm^{-1} ^[3]。这是由于孔洞空间的减少,使得散射大大降低,只有少量剩余散射。

甲基丙烯酸甲酯(MMA)溶液在 40℃ 用过氧化苯甲酰引发,大约 24h 产生聚合物,再保持 40~48h,72h 可聚合完全,通过这种方法使经洗涤和干燥的 MMA 填充入小孔中。或将凝胶样品直接浸入 PMMA 的氯代甲烷溶液中,因凝胶样品与 MMA 单体的相互作用很弱,使 PMMA 渗入到凝胶的孔洞中。由于氧的强电负性和羰基的孤对电子,以及 SiOH 基团的酸性特点,PMMA 的聚合链可以通过其组分酯羰基中的氧很好的与硅醇成键^[13](见图 4),形成一种有机相和无机相共存的复合材料。例如,制备若丹明 590 和吡咯甲川 567 掺杂聚合玻璃,抽真空 133.3Pa 保持 24h 以脱水,然后将其加入到引发的 MMA 中,未观察到染料的渗出,根据经验,染料已连接到孔洞周围的基质上了^[3]。

4 两种改性方法的比较

根据观察, Rh6G 在 ORMOSILS 中的光学稳定性的寿命是在掺入 PMMA 的基质中的 15 倍, C540A 掺杂的 ORMOSILS 的光学稳定性比 PMMA 掺杂的光学稳定性要高至少一到两个数量级^[2]。对若丹明 590 来

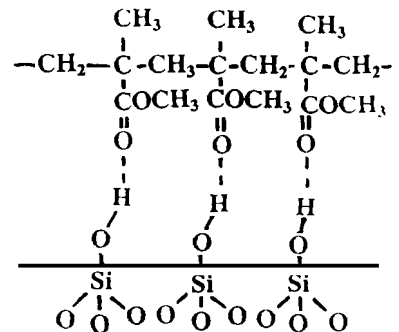


Fig. 4 Hydrogen bonding between ester carbonyl and silanol groups

Table 2 Stability (Jmm^{-3}) of organic laser dyes in ORMOSILS and PMMA

dyes	Rh6G	C540A	Rh610	Rh620	Rh640
ORMOSILS	0.11	$\ll 0.1$	0.34	0.19	0.35
PMMA	0.05	$\ll 0.1$	0.04	0.09	0.08

说,能提供最高的效率和稳定性的固态基质是溶胶-凝胶玻璃,其效率为 $24\% \pm 2\%$,光学稳定性为 $48 \pm 12\text{G/mol}$ 。掺入这种染料的 PMMA 的基质的有效性和光学稳定性较差一些,数值分别为 $18\% \pm 2\%$ 和 $18 \pm 2.5\text{G/mol}$ ^[3]。各种染料在不同基质中的稳定性比较^[2]如表 2。

另外,PMMA 染料复合材料激发增益较低,染料分解快,而 ORMOSILS 的光学增益减少最低,染料稳定性很高。各种材料在不同基质中的光学增益比较^[2]如表 3。

由上述各方面的比较可以看出,ORMOSILS 与加入 PMMA 的基质相比是一种较好的有

Table 3 Optical gain of organic laser dyes in ORMOSILS and PMMA

wavelength (nm)		C540A	Rh6 G	Rh610	Rh620	Rh640
		540	590	610	620	640
ORMOSIL	conc. (mol/l)	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	3.2×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
	gain (cm^{-1})	1.2	10.5	10.9	7.8	3.9
PMMA	conc. (mol/l)	5.0×10^{-4}		5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}
	gain (cm^{-1})	0.7		1.7	2.1	1.9

机激光染料基质。有机改性硅酸盐 (ORMOSILS) 相对使 sol-gel 法能更好的应用于固体染料激光的制备中。MMA 的聚合是由紫外辐射引发的。如果测试前聚合不完全,在增益测试中就会产生上述情况。部分掺入 PMMA 的溶胶-凝胶基质仍含有 MMA,在测试中吸收一部分紫外光,只有剩余的紫外线可产生染料电子的激发。因此,有机染料在掺入 PMMA 的基质中性能相对稍差一些。

5 结束语

溶胶-凝胶(sol-gel)法可使固体染料激光有较好的光学稳定性,能避免染料分子与周围分子及杂质发生不必要的反应和聚合;能获得很高的掺杂量;能使所掺杂的染料分子移动、转动和振动自由能减少,并且能保持很好的透明性。而有机改性硅酸盐(ORMOSILS)又克服了传统的 sol-gel 法的一些缺点,在制备固体染料激光发展中得到广泛应用。最近,已经有公司推出商业固体染料激光器。随着固体染料激光材料以及制备工艺的进一步研制和发展,染料激光器的应用将走出实验室,大量的商品化的固体染料激光器将会面世,使得固体染料激光无论在科研还是在实际应用方面都具有广阔的前景。

参 考 文 献

- 1 Schafer F P 主编,陈昌民,孙孟嘉,苏大春译.染料激光器.北京:科学出版社,1987
- 2 Lin Hsirtan, Bescher E, Mackenzie J D *et al.* J Mater Sci, 1992;27:5523 ~ 5528
- 3 Rahn M D, King T A. Appl Opt, 1995;34(36):8260 ~ 8271
- 4 陈日升.激光与光电子进展,1997;(6):5 ~ 8
- 5 Dislich H. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 1971;10(6):363
- 6 Sumio S. SPIE, 1992;1758:2 ~ 13
- 7 Lo D, Parris J E, Lawless J L. Appl Phys B, 1992;55:365 ~ 367
- 8 Livage J, Sanchez C, Henry M *et al.* Solid State Ionics, 1989;33:633 ~ 638
- 9 Larrue D, Zarzycki J, Canva M *et al.* Opt Commun, 1994;110:125 ~ 130
- 10 Schmidt H, Philipp G, Seiferling B. Journal of Non-crystalline Solids, 1988;(100):378 ~ 382
- 11 Schmidt H. Journal of Non-crystalline Solids, 1989;(112):419 ~ 432
- 12 叶辉,姜中宏.材料研究学报,1995;9(4):321 ~ 327
- 13 Li X Ch, King T A, Fotini P V. Journal of Non-crystalline Solids, 1994;(170):243 ~ 249

* * *

作者简介:杨立楠,女,1976年11月出生。在读硕士。从事精细化工领域的研究工作。

收稿日期:1998-10-05 收到修改稿日期:1998-11-30