

文章编号: 0253-2239(2009)07-1918-03

有机紫外滤波材料的紫外光谱性质研究

许智煌^{1,2} 庄欣欣¹ 苏根博¹

(¹ 中国科学院福建物质结构研究所, 福建 福州 350002; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 通过缩合反应合成了一种有机紫外滤波染料——2,7-二甲基-3,6-偶氮环庚-1,6-二烯高氯酸盐,并采用元素分析、红外光谱、紫外光谱等手段对其进行表征,着重讨论了不同浓度的染料溶液和染料掺杂的聚乙烯醇(PVA)薄膜的紫外光谱性质。实验表明,当染料浓度较低时,溶液的最大吸收波长为 322 nm,薄膜的最大吸收波长为 325 nm。随着染料浓度的增加,溶液和 PVA 膜紫外截止通带宽度加宽,表现为 285~345 nm 区间为强吸收带,而在日盲紫外波段(240~285 nm)保持较高的透过率。利用染料溶液和染料掺杂的 PVA 膜的这种光谱特性,制作出日盲紫外滤波器。

关键词 光学材料; 紫外滤波器; 紫外光谱; 染料; 日盲紫外滤波器

中图分类号 TB34 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092907.1918

Study on Ultraviolet Spectrum Property of Ultraviolet Filter

Xu Zhihuang^{1,2} Zhuang Xinxin¹ Su Genbo¹

(¹ Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Science, Fuzhou, Fujian 350002, China
² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract The dye 2,7-dimethyl-3,6-diazacyclohepta-1,6-diene perchlorate was prepared by condensation reaction and characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and UV-visible techniques. The influences of dye solution and dye-doped polyvinyl alcohol (PVA) film with different concentrations on the property of UV spectroscopy were mainly investigated. Optical transmission spectra indicate that maximum absorption peaks for dye solution and dye-doped PVA film feature at 322 nm and 325 nm, respectively. With increasing dopant concentration, dye solution and dye-doped film exhibit strong absorption at cut-off region (285~345 nm) and are high transmissive at solar blind spectral region (240~285 nm). The sample composed of dye solution or dye-doped film, inorganic crystal and coloured glass as solar blind filter was demonstrated.

Key words optical material; UV filter; UV spectroscopy; dye; solar blind filter

1 引 言

太阳光在通过大气层时,由于对流层上部的臭氧层对 200~290 nm 紫外线有强烈的吸收,这一波段的紫外辐射在近地大气中几乎不存在,形成所谓的“日盲区”。在这样的条件下,利用紫外探测器件,可以对日盲紫外的微弱信号进行检测和成像^[1]。紫外探测技术是继红外和激光探测技术之后发展起来的又一军民两用光电探测技术,在紫外天文学、指纹检测、火焰探测、导弹尾焰探测、天际通信及环境污

染监视等诸多领域有着广泛的应用。因此,世界各国把紫外探测技术列为当今研究开发的重点课题。

国内对紫外探测技术研究尚处于起步阶段,主要集中在紫外探测器的研究^[2~9],而对日盲紫外滤波材料研究较少,这与国外存在较大的差距。早在 1948 年, Kasha^[10] 报道了 2,7-二甲基-3,6-偶氮环庚-1,6-二烯碘化物的水溶液作为滤波材料。为了改善染料的光谱特性, McBride^[11] 以 2,7-二甲基-3,6-偶氮环庚-1,6-二烯高氯酸盐为滤波材料制成了紫

收稿日期: 2008-10-21; 收到修改稿日期: 2008-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(60478006)资助课题。

作者简介: 许智煌(1983—),男,硕士研究生,主要从事日盲紫外滤波材料方面的研究。E-mail: xuzhihuang15@163.com

导师简介: 庄欣欣(1967—),男,博士,研究员,主要从事非线性光学和紫外功能晶体材料与器件等方面的研究。

E-mail: zxx@fjirsm.ac.cn (通信联系人)

外滤波器件。本文合成了 2,7-二甲基-3,6-偶氮环庚-1,6-二烯高氯酸盐染料^[12],并研究染料溶液和染料掺杂的聚乙烯醇(PVA)薄膜的紫外光谱性质。根据溶液与 PVA 膜特殊的紫外透过性能,配合紫外滤波晶体和有色玻璃组合成日盲紫外滤波器,并测定其透过性能。

2 实 验

反应原料均为分析纯,不经任何处理,直接用于反应。

元素分析在 vario EL III 元素分析仪上测定; Lambda-900 紫外/可见/近红外分光光度计上测定溶液和薄膜的吸收、透过光谱;在 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪上用压片法测定染料的红外光谱。

在 100 mL 单口烧瓶中加入 0.05 mol 乙二胺和 0.05 mol 乙酰丙酮,于 110 °C 加热 2 min,这时缓慢地滴加 0.05 mol 冰醋酸。在 110 °C 下保温大约 10 min。待反应产物冷却至室温后,加 50 mL 水溶解,并加入 0.05 mol 的高氯酸,室温下静置,待析出晶体后,过滤。将所得到的结晶在热水中多次重结晶后,以获得纯净无色的晶体。元素分析(C₇H₁₃N₂ClO₄)C,H,N 含量的测量值为 C:37.34%;H:5.57%;N:12.45%;理论值为 C:37.43%;H:5.83%;N:12.47%;测量值与理论值基本一致。IR(KBr): ν_{\max} : 3328 cm⁻¹, 3028 cm⁻¹, 1625 cm⁻¹, 1541 cm⁻¹, 1328 cm⁻¹, 1088 cm⁻¹, 819 cm⁻¹, 627 cm⁻¹。这与文献[13]报道的基本一致。

将合成的有机染料溶解于一定量的 PVA 水溶液中,倾倒入自制模具内,使其自然干燥成膜。

3 结果与讨论

图 1、图 2 分别为不同浓度的染料溶液的紫外吸收、透过光谱。从图 1 可以看出,在较低浓度时,染料溶液的最大吸收波长为 $\lambda_{\max} = 322$ nm,这是由于染料的 $\pi \rightarrow \pi^*$ [13] 跃迁所引起的。随着染料浓度的增加,染料自身的相互作用及染料与水之间相互作用随之增大^[14],电子从基态跃迁至各个激发态的机率大大增加,使得吸收峰的吸收强度增强,吸收范围扩大。当染料浓度为 0.47 mmol/L 时,染料溶液在 307~338 nm 波段内吸收强烈,吸光度 $A > 5$ 。染料浓度增大到 4.5 mmol/L 时,吸收区间扩展到 285~345 nm 范围,且 $A \gg 5$ 。在日盲紫外波段长波方向上有深截止特性的同时,仍保持在日盲区较高

的透过率,如图 2。染料浓度增加,日盲区透过率有所下降,但仍有 80% 的透过率。

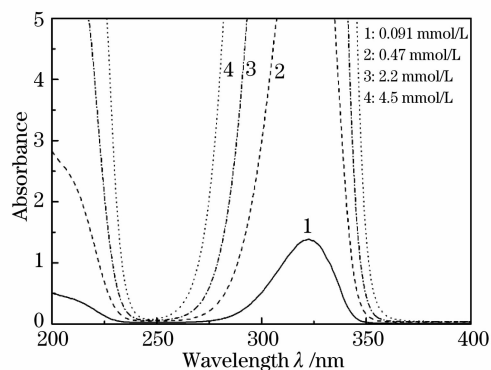


图 1 不同浓度的染料溶液的紫外吸收光谱
Fig. 1 UV absorption spectroscopy of dye solution for different concentrations

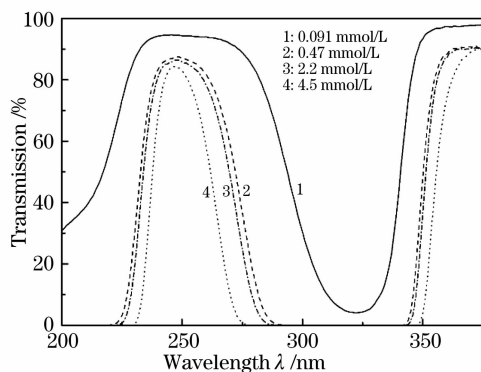


图 2 不同浓度的染料溶液的紫外透过光谱
Fig. 2 UV transmission spectroscopy of dye solution for different concentrations

不同浓度染料掺杂的 PVA 薄膜的紫外吸收、透过光谱如图 3、图 4 所示。随着掺杂浓度的提高,薄膜的光吸收特性加强,截止宽度加宽,与染料溶液的吸收光谱相似,但在日盲区的透过率低一些。低掺杂浓度时,薄膜的最大吸收波长 λ_{\max} 为 325 nm,

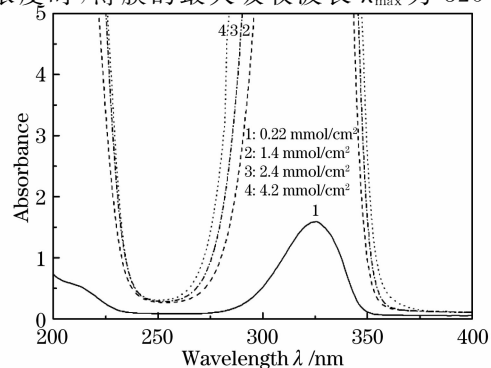


图 3 不同浓度染料掺杂的 PVA 膜的紫外吸收光谱
Fig. 3 UV absorption spectroscopy of PVA film for different doped concentrations

比染料溶液红移了 3 nm,这可能是因为染料分子被 PVA 分子包围影响所致。

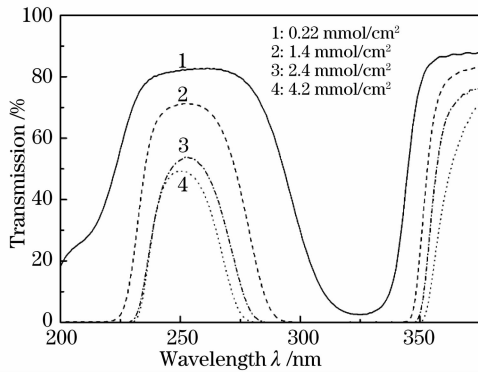


图 4 不同浓度染料掺杂的 PVA 膜的紫外透过光谱
Fig. 4 UV transmission spectroscopy of PVA film for different doped concentrations

由染料溶液、染料掺杂的 PVA 膜与六水硫酸镍晶体和透紫外线黑色玻璃组成的日盲紫外滤波器的透过光谱如图 5 所示。该滤波器能够截止 285 nm 以上的紫外光及所有的可见光,且保持较高的透过率,分别为 20.5% 和 15.2%。

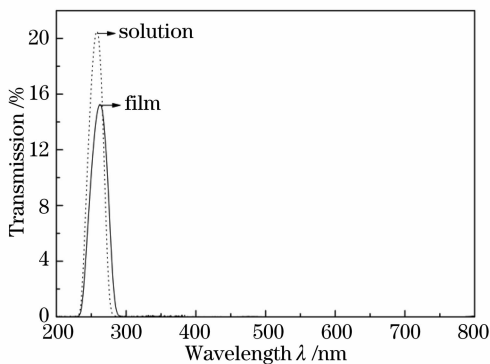


图 5 日盲紫外滤波器件的光谱透过曲线
Fig. 5 UV transmission spectroscopy of solar blind filter

4 结 论

通过缩合反应合成了 2,7-二甲基-3,6-偶氮环庚-1,6-二烯高氯酸盐染料,并对其进行表征,着重讨论了不同浓度的染料溶液和染料掺杂的聚乙烯醇(PVA)薄膜的紫外光谱性质。当染料浓度较低时,溶液的最大吸收波长为 322 nm,而薄膜的最大吸收波长为 325 nm。随着染料浓度的增加,溶液和 PVA 膜紫外截止通带宽度加宽,表现为 285~345 nm 区间为强吸收带,而在日盲紫外波段(240~285 nm)保持较高的透过率。利用染料溶液和染料掺杂的

PVA 膜的这种光谱特性,与紫外滤波晶体和有色玻璃组合制作出性能优良的日盲紫外滤波器。

参 考 文 献

- Claire Lavigne, Antoine Roblin, Stephane Langlois. Solar-blind UV imaging photon detector with automatic gain control[J]. *Measurement Science and Technology*, 2002, **13**: 713~741
- Bai Yun, Shao Xiumei, Chen Liang *et al.*. Effect of electron irradiation on the GaN-based p-i-n UV detector[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, **37**(2): 270~273
白云,邵秀梅,陈亮等. GaN 基紫外探测器的电子辐照效应[J]. *红外与激光工程*, 2008, **37**(2): 270~273
- Lü Huimin, Chen Guangde, Yuan Jinshe. The relation between the electrode shape and the sensitivity of photoconductive Ultraviolet detectors[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(7): 1052~1055
吕惠民,陈光德,苑进社. 电极形状与紫外探测器灵敏度关系的研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(7): 1052~1055
- Lin Shaopeng, Tang Haohao, Hu Qi *et al.*. A kind of portable UV radiometer with GaN detector[J]. *Optical Instruments*, 2005, **27**(6): 76~79
林少鹏,汤昊昊,瑚琦等. 一种采用 GaN 紫外探测器的便携式紫外辐射计[J]. *光学仪器*, 2005, **27**(6): 76~79
- Huang Lieyun, Wu Qiongyao, Zhao Wenbo *et al.*. PIN solar-blind ultraviolet detectors based on AlGaIn[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2007, **28**(3): 342~344
黄烈云,吴琼瑶,赵文伯等. 日盲型 AlGaIn PIN 紫外探测器的研制[J]. *半导体光电*, 2007, **28**(3): 342~344
- Li Bingjun, Jiang Wenjie, Liang Yonghui. Solar-blinded detector by UV radiation from missile plume[J]. *Aerospace Electronic Warfare*, 2006, **22**(6): 7~10
李炳军,江文杰,梁永辉. 基于导弹羽烟紫外辐射的日盲型探测器[J]. *航天电子对抗*, 2006, **22**(6): 7~10
- Li Jianjun, Zheng Xiaobing, Lu Yunjun *et al.*. Quantum efficiency calibration of opto-electronic detector by means of correlated photons method[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(7): 472~475
- Zhang Junqin, Yang Yintang, Lu Yan *et al.*. Simulation and analysis of 4H-SiC metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetector[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4): 509~514
张军琴,杨银堂,卢艳等. 4H-SiC 金属-半导体-金属结构紫外探测器的模拟与分析[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4): 509~514
- Zhu Xiangping, Zhao Baosheng, Liu Yonggan *et al.*. Experimental study on 30.4 nm extreme ultraviolet imaging detector[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 1925~1929
朱香平,赵宝升,刘永安等. 30.4 nm 极紫外成像探测器的实验研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(10): 1925~1929
- M. Kasha. Transmission filters for the ultraviolet[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1948, **38**: 929~933
- W. R. McBride. Optical materials for transmission filters in the middle Ultraviolet[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1963, **53**: 519
- G. Schwarzenbach, K. Lutz. Di-imide enolisierbarer diketone und dialdehyde [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1940, **23**: 1139~1146
- C. Barnett, D. R. Marshall, D. Lloyd. Equilibria and entropy changes in condensation reactions leading to 2,3-dihydro-1,4-diazepines[J]. *J. Chem. Soc. B*, 1968, 1536~1544
- Huang Liang, Yu Dequan. The Application of UV/Vis Spectrum in Organic Chemistry(I) [M]. Beijing: Science Press, 2000
黄量,于德泉. 紫外光谱在有机化学中的应用(上册) [M]. 北京: 北京科学出版社, 2000