

Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики лазерных красителей в силикатных гель-матрицах и тонких гель-плёнках

А.А.Шапошников, Р.Т.Кузнецова, Т.Н.Копылова, Г.В.Майер,
Е.Н.Тельминов, Т.А.Павич, С.М.Арабей

Изучены абсорбционные и излучательные свойства восьми органических соединений, внедрённых в силикатные гель-матрицы разного химического состава и разной формы (объёмные образцы и тонкие плёнки), при возбуждении излучением ХеСl-лазера и 2-й гармоники Nd: YAG-лазера разной интенсивности. Обсуждаются причины изменения спектроскопических характеристик молекул в гель-системах при лазерном возбуждении, проведена оценка фотостабильности красителей в гель-плёнках.

Ключевые слова: силикатные гель-матрицы, гель-плёнки, органические молекулы, ионные формы, спектры поглощения, спектры флуоресценции, спектры генерации, фотостабильность, ХеСl-лазер, Nd: YAG-лазер.

1. Введение

Развитие современных наукоёмких технологий связывается с широким использованием источников лазерного излучения, большинство из которых на данном этапе не всегда технологично, сложно в управлении, малоэффективно и т. д. Необычно широкие возможности применения перестраиваемых лазеров на основе растворов органических красителей, излучение которых перекрывает практически весь видимый и весь ближний УФ диапазоны спектра [1, 2], постоянно стимулируют их дальнейшее совершенствование, связанное прежде всего с миниатюризацией лазерных систем, уходом от сложных систем прокачки растворов, упрощением системы возбуждения и т. п.

Эти потребности обусловили возобновившийся в последние годы интерес к изучению излучательных свойств твердотельных элементов на основе полимерных излучающих молекул [3, 4], а также полиметилметакрилата (ПММА), эпоксиполимеров и неорганических гель-матриц с внедрёнными в них люминофорами [5–7]. Имеющиеся в литературе данные показывают, что для разных молекул оказываются предпочтительными матрицы разного типа: полимерные, поликомпозиционные, силикатные гель-матрицы, ормосил и т. п. [8]. При этом существуют пути, позволяющие получать выходные генерационные характеристики на уровне и даже выше характеристик этих соединений в растворах [9–11]. Кроме того, интенсивно изучаются проблемы возбуждения электролюминесценции в твердотельных тонкоплёночных структурах

с целью создания органических светоизлучающих диодов (ОСД) большой площади, имеющих перед неорганическими аналогами ряд преимуществ, в частности широкополосное излучение, его высокий выход и т. п. [12, 13]. С другой стороны, исследуются условия получения вынужденного излучения при электрическом возбуждении органических молекул [14, 15], что позволит в дальнейшем решить проблему повышения эффективности и миниатюризации лазеров, перестраиваемых в УФ и видимой областях.

Поскольку спектральные свойства фото- и электролюминесценции в большинстве изученных соединений близки [16, 17], то на данном этапе актуально исследование характеристик спонтанного и вынужденного излучения тонкоплёночных структур при оптическом лазерном возбуждении. Такое исследование необходимо для оптимизации тонкоплёночных структур под конкретную задачу использования их в качестве ОСД или активных сред перестраиваемых лазеров с электрическим возбуждением.

В данной работе представлены спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики восьми лазерных красителей разного строения. Молекулы красителей, внедрённые в силикатные гель-матрицы разного состава и разной формы (объёмные и тонкоплёночные с толщиной плёнки не более 1 мкм), изучены при возбуждении излучением ХеСl-лазера и 2-й гармоники Nd: YAG-лазера. При варьировании интенсивности возбуждающего лазерного излучения измерены спектральные и временные характеристики импульсов излучения, проведён анализ характеристик излучения и фотопревращения исследованных красителей в растворах и твёрдых матрицах разной природы, включая гель-плёнки.

2. Объекты исследования и методика эксперимента

Выбор органических красителей, структурные формулы которых приведены на рис.1, для внедрения в силикатные гель-системы обусловлен прежде всего тем, что

А.А.Шапошников, Р.Т.Кузнецова, Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, Е.Н.Тельминов. Сибирский физико-технический институт при Томском государственном университете, Россия, 634050 Томск, пл. Новособорная, 1; e-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Т.А.Павич, С.М.Арабей. Государственное научное учреждение «Институт молекулярной и атомной физики НАНБ», Белоруссия, 220072 Минск, просп. Ф.Скорины, 70

Поступила в редакцию 16 сентября 2003 г., после доработки – 23 апреля 2004 г.

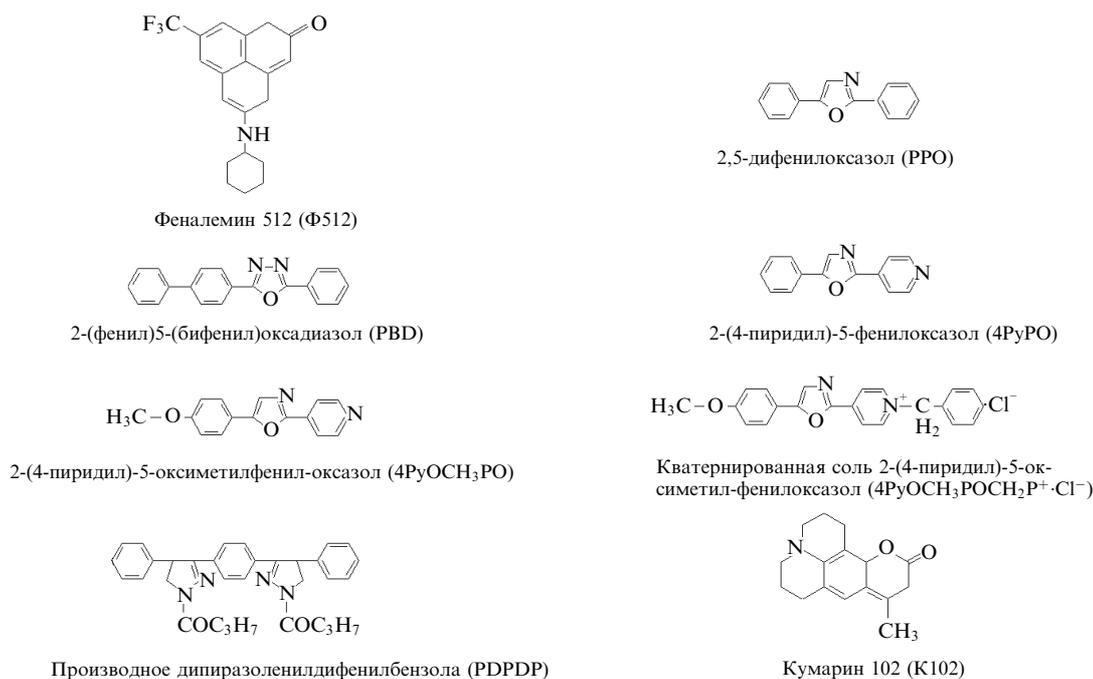


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений.

все они были изучены нами ранее в растворах, где каждый из них генерирует излучение в видимой или УФ области спектра [18–21]. Кроме того, феналемин 512 (Ф512) детально исследован нами еще и в матрице ПММА при лазерном возбуждении на различных длинах волн [11]. Совместное теоретическое и экспериментальное исследование спектральных и фотохимических свойств 2-(4-пиридил)-5-фенилоксазол (4РyPO) и его производных (4РyOCH₃PO, 4РyN(CH₃)₂PO) [20, 21] позволило установить, что для молекул данного класса характерен фотоперенос протона от протонодонорного растворителя к атому азота пиридинового цикла, т. е. образование заряженных форм при фотовозбуждении [21–23]. Такие свойства очень важны при создании электролюминесцентных устройств, что подтверждается результатами работы [17], в которой успешно использовались молекулы подобного типа для возбуждения электролюминесценции в тонкопленочном полимерном слое. Производные пирилоксазола генерируют излучение в разных областях спектра либо в нейтральной, либо в катионной формах [20, 21] в зависимости от кислотности растворителя.

В связи с этим изучение фотолюминесценции тонких гель-пленок с производными пирилоксазола при мощном лазерном возбуждении чрезвычайно актуально как для получения лазерно-активных сред, так и для создания электролюминесцентных устройств и светочувствительных композиций.

Все красители изучались в тонких силикатных гель-пленках, которые были получены по следующей методике. Исходная реакционная смесь содержала тетраэтоксисилан (ТЭОС), винилтриэтоксисилан (ВТЭОС), этиловый спирт, воду и небольшое каталитическое количество HCl в молярном соотношении ТЭОС : ВТЭОС : C₂H₅OH : H₂O : HCl = 0.7 : 0.3 : 6 : 4 : 0.06. Смесь перемешивалась на магнитной мешалке три часа при комнатной температуре для прохождения полного гидролиза. В полученный золь-раствор добавлялась необходимая (для достижения определенной концентрации) навеска красителя и тщательно перемешивалась. Тонкие силикатные ТЭОС +

ВТЭОС-гель-пленки формировались на кварцевых подложках из приготовленного окрашенного золь-раствора центрифугированием (spin-on films) с дальнейшей термообработкой до 100 °С. Процедура центрифугирования с последующей сушкой повторялась два или три раза для получения двухслойных или трехслойных образцов. Выбор сложных матриц обусловлен тем, что в чисто неорганических ТЭОС-гель-матрицах такие лазерные красители, как кумарин 102 (К102) и диметиламинофенилпирилоксазол (4РyN(CH₃)₂PO) находятся в ионных формах, что в ряде случаев существенно ухудшает их излучательные характеристики [24].

Поскольку известно, что 4РyPO генерирует излучение как в нейтральной, так и катионной форме [20–22], то он был дополнительно исследован в чисто неорганической ТЭОС-гель-пленке. Последняя была приготовлена по методике, аналогичной методике получения ТЭОС + ВТЭОС-гель-пленок, за исключением того, что компоненты в исходной реакционной смеси находились в следующем молярном соотношении: ТЭОС : C₂H₅OH : H₂O : HCl = 1 : 6 : 4 : 0.06.

Прямые измерения толщины полученных гель-пленок, проведенные с использованием микроинтерферометра Линника МИИ-4 и независимо интерферометром Жамена, показали, что она составляет ~0.36, 0.7 и 1.1 мкм для одного, двух и трех слоёв соответственно. Спектроскопическая оценка толщины пленок показала, что объём золь-раствора в процессе приготовления и высушивания пленки уменьшается в ~22 раза. Одна из причин уменьшения объёма связана с полимеризацией мономерных молекул Si(OH)₄, в результате чего происходит отщепление молекул воды с их дальнейшим испарением, вторая – с испарением растворителя, оставшегося в порах. Эти процессы дают уменьшение объёма на ~50%–80% [8]. Для объёмных гель-матриц в нашем случае получается уменьшение такого же порядка (оно может несколько меняться при изменении температуры сушки). В случае тонкой (толщиной ~300 нм) пленки её показатель поглощения $K = \varepsilon l_{\text{film}}$ (где ε – коэффициент экстинк-

ции, а l_{film} – толщина плёнки), может быть определен по измерению оптической плотности гель-плёнки $A = C\epsilon l_{\text{film}}$ (где C – концентрация красителя в плёнке): $K = A/l_{\text{film}}$.

Увеличение концентрации красителя в ~ 22 раза по сравнению с его исходной концентрацией в золь-растворе, полученное при прямом спектроскопическом измерении оптической плотности A , интерферометрическом измерении толщины плёнки l_{film} и в предположении, что коэффициент экстинкции не изменяется при переходе из раствора в плёнку, поскольку в том и другом случае взаимодействие молекул красителя с окружением осуществляется за счет ОН-групп, позволяет сделать вывод о том же уменьшении объёма при образовании плёнки.

Высокая оптическая плотность плёнки с красителем, помимо тривиального увеличения концентрации молекул в процессе сушки, может быть связана с существенным увеличением коэффициента экстинкции по сравнению с таковым для раствора, а также с изменением других оптических свойств плёнки с красителем из-за её малой (наноразмерной) толщины. Однако об этих причинах на данном этапе говорить преждевременно, поскольку они требуют дополнительных исследований и выходят за рамки настоящей статьи.

Краситель Ф512 исследован как в ТЭОС + ВТЭОС-гель-плёнках, так и в объёмных ТЭОС + ВТЭОС-гель-матрицах. Методика получения таких объёмных гель-матриц была следующей. Реакционная смесь в молярном соотношении ТЭОС : ВТЭОС : C_2H_5OH : H_2O : HCl = 0.7 : 0.3 : 4 : 4 : 0.06 перемешивалась магнитной мешалкой в течение трех часов при комнатной температуре для прохождения полного гидролиза. Навеска красителя вводилась непосредственно в полученный золь-раствор и перемешивалась до полного растворения. Окрашенный раствор разливался в ёмкости и хранился в закрытом состоянии при $40^\circ C$ в течение трех недель для образования твердых ТЭОС + ВТЭОС-гель-матриц и дальнейшего их высушивания. Следует отметить, что механическая обработка (шлифовка и полировка) приготовленных таким путем объёмных пористых гель-матриц зачастую сопровождалась растрескиванием образцов, что не позволило нам получить лазерно-активные среды больших размеров с высоким качеством обработки граней (в литературе также отмечаются трудности, связанные с обработкой гель-матриц [5, 8]).

Возбуждение исследуемых образцов (как объёмных гель-матриц, так и тонких гель-плёнок) проводилось в поперечном варианте. Резонатор в случае объёмной гель-матрицы состоял из глухого зеркала и выходной грани прямоугольного элемента. Размеры возбуждённого объёма при накачке Ф512 в объёмной матрице разными лазерами поддерживались одинаковыми, поскольку коэффициенты поглощения на $\lambda = 308$ и 532 нм практически совпадают, что обеспечивает одну и ту же глубину проникновения возбуждающего излучения. Размер сфокусированного пятна пучка накачки на образце составлял 0.05×0.8 см в случае объёмных матриц и 0.03×1.5 см для плёнок. При возбуждении тонких гель-плёнок зеркала отсутствовали, т.е. генерация излучения осуществлялась за счёт однопроходного усиления в возбуждённом объёме $V_{\text{ex}} = S_{\text{pump}} l_{\text{film}}$ (где S_{pump} – площадь пучка накачки), имеющем ярко выраженное преимущественное направление. Кроме того, мы полагаем, что в случае гель-плёнок может функционировать резонатор типа «зигзаг», т.е. усиливается излучение, подвергнувшееся

полному внутреннему отражению на границе гель-плёнки (показатели преломления $n_{\text{film}} = 1.65$, $n_{\text{quartz}} = 1.45$, $n_{\text{air}} = 1$).

В качестве источников возбуждения гель-матриц и гель-плёнок использовались эксиплексный ХеСl-лазер ($\lambda = 308$ нм, $E_{\text{pulse}} = 40$ мДж, $\tau_{\text{pulse}} = 10$ нс) и излучение 2-й гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм, $E_{\text{pulse}} = 20$ мДж, $\tau_{\text{pulse}} = 5.5$ нс). Энергии возбуждения и генерации измерялись высокочувствительными калориметрическими головками КТП-2, соединёнными с нановольтметром Ф-138. Спектр и форма импульса излучения определялись за один импульс с помощью лазерного спектрометра фирмы «Real» и цифрового осциллографа Tektronix TDS 224 соответственно с выводом информации на компьютер. Спектрально-люминесцентные свойства образцов определялись с помощью спектрофотометра Speccord M40 и спектрофлуориметра Hitachi 850.

Относительная погрешность определения энергетических характеристик составляет 1.5 %, спектральных (оптическая плотность и длина волны) и временных характеристик – 1 % и 3 % соответственно. Оценка квантового выхода фотопревращений по изменениям в спектрах поглощения проведена по методике, описанной в [25], с погрешностью 10 %.

3. Результаты и обсуждение

Феналемин 512. Объёмные ТЭОС + ВТЭОС-гель-матрицы и тонкие гель-плёнки на их основе с внедрённым на стадии полимеризации Ф512 возбуждались излучением 2-й гармоники Nd:YAG-лазера и ХеСl-лазером, и во всех случаях была получена генерация вынужденного излучения (табл.1). В табл.1 приведены длины волн, соответствующие максимумам полос возбуждения (λ_{ex}), поглощения ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$), флуоресценции ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$) и излучения при лазерном возбуждении ($\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$), линейное пропускание образцом излучения накачки $T_0^{\lambda_{\text{ex}}}$ и его изменение $T_W^{\lambda_{\text{ex}}}$ в зависимости от интенсивности возбуждающего лазерного излучения I_{ex} , полуширина полосы флуоресценции $\Delta\lambda_{0.5}^{\text{fl}}$ и полуширина полосы излучения в условиях мощного лазерного возбуждения $\Delta\lambda_{0.5}^{\text{em}}$.

Сужение полосы излучения и укорачивание импульса излучения по сравнению с импульсом накачки, т.е. уменьшение $\Delta\lambda_{0.5}^{\text{em}}$ и $\Delta\tau_{0.5}^{\text{em}}/\Delta\tau_{0.5}^{\text{pump}}$ с ростом интенсивности возбуждения, свидетельствуют о преобладании вынужденного излучения над спонтанным, т.е. о переходе в режим генерации. КПД преобразования УФ излучения объёмными гель-матрицами с Ф512 составляет не более 1.5 %, а при возбуждении в длинноволновую полосу не превышает 2.5 % – 3 %. Это существенно ниже, чем КПД этого красителя в этаноле (20 %) и ПММА (10 %) при возбуждении ХеСl-лазером, и близко к КПД, полученным в ПММА при преобразовании излучения Си-лазера (3 % – 4.5 %) [11]. В последнем случае это объясняется трудностями юстировки лазерной системы при использовании накачки излучением с высокой частотой следования импульсов (до 10 кГц), поскольку создание более точной системы юстировки позволило повысить КПД до 20 % [26].

Мы считаем, что невысокий КПД Ф512 в гель-матрице обусловлен трудностями при изготовлении качественных лазерных элементов, о которых говорилось выше, и может быть повышен при устранении последних. Эти трудности отмечаются и в литературе: значение

КПД, приведенное в [5] для УФ красителя (Е376) в силикатной гель-матрице, составляет 3.5 % против 10 % в растворе. С другой стороны, сравнение эффективности генерации красителей в разных матрицах, проведенное в [8], показало, что для многих из них эффективность генерации в гель-матрицах при получении качественных образцов даже выше, чем в ПММА (производные родамина, некоторые пиррометены в отличие от производных перилена).

Гель-матрицы с Ф512 выдерживают интенсивности возбуждения до 150–170 МВт/см² без разрушения образца (при этом КПД растёт без насыщения с увеличением интенсивности накачки до ~100 МВт/см²). Что касается спектральных характеристик Ф512 в силикатной гель-матрице, то максимумы полос поглощения и флуоресценции смещены в длинноволновую область по сравнению с их положением как для ПММА, так и этанольного раствора.

Генерация вынужденного излучения Ф512 в гель-матрице получена на коротковолновом крае полосы флуоресценции, причём для одних и тех же образцов при одинаковых интенсивностях накачки обнаруживается длинноволновый сдвиг полосы генерации при переходе от $\lambda_{\text{ex}} = 308$ нм к $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм (табл.1). Порог генерации Ф512 при коротковолновом возбуждении выше: при интенсивности возбуждающего излучения ХеСл-лазера 25 МВт × см⁻² генерация отсутствует (т.е. излучение широкополосное, хотя и уже полосы флуоресценции), а при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм порог преодолен уже при 10 МВт/см².

В случае накачки тонких плёнок с Ф512 порог генерации вынужденного излучения при длинноволновом возбуждении также ниже, чем при УФ: при интенсивности накачки ХеСл-лазера 5 МВт/см² излучение красителя является широкополосным, а в случае возбуждения 2-й гармоникой Nd:YAG-лазера при той же интенсивности накачки – узкополосным (табл.1). Отметим, что достаточно высокое начальное пропускание тонких плёнок увеличивается с ростом интенсивности возбуждения на обеих длинах волн, т.е. наблюдается просветление (табл.1).

Увеличение интенсивности возбуждения излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм приводит к незначительному коротковолновому смещению максимума спектра генерации (от 603 до 601 нм), а излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 308$ нм – к длинноволновому (от 611 до 616 нм). Зависимость спектральных характеристик от условий возбуждения может быть связана с неоднородным окружением молекул Ф512 в гель-матрице, которое в растворах нивелируется вследствие высоких скоростей релаксации неоднородных сольватов. Смещение $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ объёмного образца с Ф512 от 620 к 625 нм при переходе длины волны возбуждения от 308 к 532 нм (как и смещение длины волны генерации Ф512 при изменении параметров возбуждения) объясняется возбуждением и излучением различных нерелаксированных «сольватов» (например, на стенке поры и в её глубине) в твердотельной матрице. Процессы, происходящие с излучением нерелаксированных сольватов, изучены для многих сложных молекул в замороженных растворах в работах Л.В. Левшина с соавторами (для случая, когда время релаксации сольвата τ_r больше времени жизни флуоресцентного состояния τ_{fl} ; эти работы обобщены, например, в книге [27]). В растворах, как правило, $\tau_r < \tau_{\text{fl}}$ за счет столкновений (диффузии), поэтому зависимость излучательных характеристик от длины волны возбуждения исчезает, поскольку излучают релаксированные сольваты. Коротковолновое смещение спектров излучения тонких плёнок по отношению к спектрам в объёмных матрицах с Ф512 связано с уменьшением реабсорбции.

Что касается фотопревращений Ф512, то при возбуждении в длинноволновую полосу ($\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм) их обнаружить не удалось, т.е. многократное возбуждение (30–50 импульсов) в одном и том же месте на плёнке практически не меняет спектральных и кинетических характеристик импульса генерации. Накачка же ХеСл-лазером вызывает заметное обесцвечивание возбуждаемого объёма, что проявляется в уменьшении интенсивности излучения и изменении спектра поглощения (рис.2). Оценка квантового выхода фотопревращений φ , проведенная по методике, описанной в [25], показывает, что $\varphi \leq 2 \times 10^{-3}$, т.е. не превышает квантового выхода фотопревращений

Табл.1. Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики Ф512 в матрицах различной природы.

Среда	λ_{ex} (нм)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (нм)	$T_0^{\lambda_{\text{ex}}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ (нм)	$\Delta\lambda_{0.5}^{\text{fl}}$ (нм)	W_{pump} (МВт/см ²)	$T_W^{\lambda_{\text{ex}}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (нм)	$\Delta\lambda_{0.5}^{\text{em}}$ (нм)	$\frac{\Delta\tau_{0.5}^{\text{em}}}{\Delta\tau_{0.5}^{\text{pump}}}$
Этанол	308	560	0	605	37	40	0	620	3	
ПММА	308	540	0	610	42	40	0	609	3.5	
ТЭОС + ВТЭОС-гель-матрица	308	575	0	620	47	25	0	630	38	
						80		617	8	
						165		617	6	
ТЭОС + ВТЭОС-гель-матрица	532	575	0	625	47	75	0	620	2	
						140		620	2	
ТЭОС + ВТЭОС-гель-плёнка (2 слоя)	308	575	0.81	615		5		614	56	1.04
						10	0.82	611	2	1.05
						25	0.84	615	3	0.54
						40	0.85	616	5	0.54
ТЭОС + ВТЭОС-гель-плёнка (2 слоя)	532	575	0.81	605	48	5	0.81	603	2	1
						20	0.87	602	4.4	0.78
						40	0.89	601	4.3	0.87
						80	0.85	601	8.8	0.85

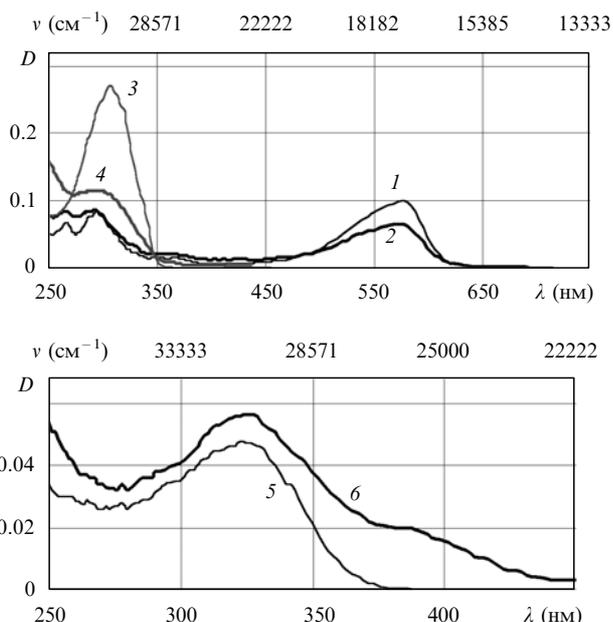


Рис.2. Спектры поглощения $\Phi 512$ (1, 2), PPO (3, 4) в ТЭОС + ВТЭОС-гель-плёнках (а), а также 4RuPO в ТЭОС + ВТЭОС- (5) и ТЭОС-гель-плёнках (6) до (1, 3, 5, 6) и после (2, 4) облучения ХеСл-лазером.

$\Phi 512$ в этаноле $\varphi = 3 \times 10^{-3}$ [28]. При возбуждении же в длинноволновую полосу эффективность фотопревращений $\Phi 512$ в гель-плёнке должна быть меньше приблизительно на порядок.

Гель-плёнки с органическими соединениями, излучающие в УФ диапазоне. Остальные соединения, приведённые на рис.1, не поглощают излучение с $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм и возбуждались только ХеСл-лазером (табл.2). Эти соедине-

ния делятся на две группы: те, для которых получена генерация вынужденного излучения (PPO, PBD, PDPDP), и те, для которых при аналогичных условиях возбуждения генерация отсутствовала (K102, 4RuPO, ОСН₃-производные пиридиллоксазола). Отсутствие генерации в кватернированной соли 4RuOСН₃PO (4RuOСН₃POСН₂P⁺·Сl⁻) может быть связано с малым поглощением излучения накачки в тонкой плёнке (самое высокое пропускание, см. табл.2). При этом полоса излучения совпадает по положению и полуширине с полосой флуоресценции, а импульс излучения повторяет импульс накачки (табл.2).

В случае красителя K102 матрица ТЭОС + ВТЭОС является более предпочтительной по сравнению с чистой ТЭОС-гель-матрицей, где наблюдается образование слабоизлучающих протонированных форм [24]. Тем не менее спектр поглощения K102 в матрице ТЭОС + ВТЭОС смещён в длинноволновую область относительно спектров поглощения K102 в воде и этаноле. Кроме того, изменяется соотношение интенсивностей полос в областях волновых чисел 25000 и 31000 см⁻¹, характерное для начальной стадии сдвига равновесия в сторону ионной формы. Замечено, что после двух месяцев хранения в темновых условиях спектр хотя и не существенно, но продолжает изменяться в том же направлении в отличие от спектров других красителей, для которых изменения не обнаружены. Таким образом, для кумариновых красителей целесообразен золь-гель-синтез силикатных матриц с увеличенным процентным содержанием ВТЭОС-компонента в исходной реакционной смеси, что должно привести в конечном счете к меньшему содержанию поверхностных гидроксильных групп в твердой гель-системе и ослабить тем самым процесс протонирования красителя.

Что касается 4RuPO, то в плёнках ТЭОС + ВТЭОС наблюдается поглощение только нейтральной формы

Табл.2. Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики органических соединений в гель-плёнках при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 308$ нм.

Соединение	Состав и толщина пленки	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (нм)	$T_0^{\lambda_{\text{ex}}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ (нм)	$\Delta\lambda_{0.5}^{\text{fl}}$ (нм)	W_{pump} (МВт/см ²)	$T_W^{\lambda_{\text{ex}}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (нм)	$\Delta\lambda_{0.5}^{\text{em}}$ (нм)	$\frac{\Delta\tau_{0.5}^{\text{em}}}{\Delta\tau_{0.5}^{\text{pump}}}$
PPO	ТЭОС + ВТЭОС (1 слой)	307	0.81	366	52	40	0.83	363	5.5	0.85
PPO	ТЭОС + ВТЭОС (2 слоя)	307	0.68	366	52	40	0.7	377	3.5	0.69
PDPDP	ТЭОС + ВТЭОС (1 слой)	340	0.86	395	60	40	0.88	386	8.5	0.53
PBD	ТЭОС + ВТЭОС (1 слой)	305	0.82	365	56	45	0.85	361	8.5	0.8
4RuPO	ТЭОС + ВТЭОС (3 слоя)	327	0.83	400, 450 (1:1.5)	103	40	0.83	400, 460 (1:1.3)	107	
4RuPO	ТЭОС + ВТЭОС (2 слоя)	327	0.86	400, 450 (1:1.6)	105	40	0.83	400, 460 (1:1.2)	107	
4RuPO	ТЭОС (2 слоя)	327, 380 (3:1)	0.78	465	76	45	0.77	465	74	0.98
4RuOСН ₃ PO	ТЭОС + ВТЭОС (1 слой)	338, 424 (15:1)	0.79	450, 510 (1:3)	110	45	0.8	450, 510 (1:2)	118	0.99
4RuOСН ₃ POСН ₂ P ⁺ ·Сl ⁻	ТЭОС + ВТЭОС (1 слой)	424	0.88	545	90	45	0.87	540	92	1
K102	ТЭОС + ВТЭОС (1 слой)	400	0.85	470	65	40	0.85	470	68	0.87

Примечание. В скобках указано соотношение интенсивностей соответствующих спектральных полос.

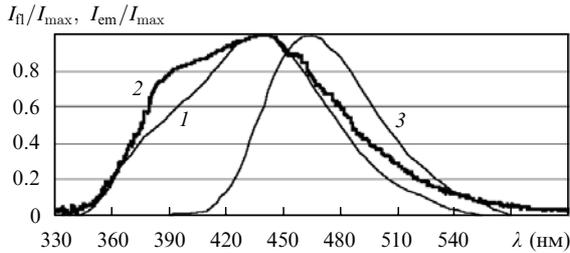


Рис.3. Нормированные спектры флуоресценции (I_f) 4RuPO в ТЭОС + VTЭОС- (1) и ТЭОС-гель-плёнках (3) при $\lambda_{ex} = 308$ нм и спектр излучения (I_{em}) 4RuPO в ТЭОС + VTЭОС-гель-плёнке (2) при возбуждении излучением ХеСl-лазера с интенсивностью $W_{ex} = 50$ МВт/см².

($\lambda_{max}^{abs} = 327$ нм, рис.2), а флуоресцирует нейтральная ($\lambda_{max}^f = 400$ нм) и катионная ($\lambda_{max}^f = 460$ нм) формы. При этом равновесие смещено в сторону катиона и соотношение интенсивностей $I_f^{neutr} : I_f^{cat} = 1 : 1.5$ (рис.3, табл.2). При мощном лазерном возбуждении излучают также две формы, однако по сравнению с малоинтенсивным возбуждением катионная форма даёт меньший вклад в спектр излучения, т. е. эффективность присоединения протона к пиридиновому азоту уменьшается. Этот факт можно объяснить уменьшением времени жизни возбуждённых молекул при мощном возбуждении за счёт вынужденного излучения. Порог генерации в данном случае не был преодолен из-за высоких потерь, связанных с поглощением излучения накачки и генерации конкурирующими формами. Это подтверждается уменьшением пропускания таких образцов при лазерном возбуждении, в то время как для генерирующих соединений пропускание увеличивается. Качественно похожие результаты получены для 4RuOCH₂PO, протоноакцепторная способность которого в возбужденном состоянии ещё выше, чем у 4RuPO [23], поэтому соотношение интенсивностей больше смещено в сторону поглощения и излучения ионной формы (табл.2).

Переход к ТЭОС-матрице для 4RuPO проявился в смещении ион-нейтрального равновесия в катионную сторону как в основном, так и в возбуждённом состоянии (рис.2 и 3). Флуоресцирует и излучает при мощном возбуждении в ТЭОС-матрице только катионная форма, однако потери, обусловленные процессами фотопереноса протона, все еще не позволяют развиваться генерации при данном варианте возбуждения, хотя спектр излучения начал сужаться, а импульс излучения повторяет импульс накачки (табл.2, рис.3).

Генерация красителей PPO, PBD, PDPDP, внедрённых в ТЭОС + VTЭОС-гель-плёнки, осуществляется на коротковолновом крае спектра флуоресценции каждого красителя (табл.2, рис.4). С увеличением толщины плёнки (2 слоя) спектр генерации PPO смещается в длинноволновую область, что может быть обусловлено большей реабсорбцией излучения в двухслойной плёнке.

Все изученные соединения в гель-плёнках при возбуждении ХеСl-лазером испытывают фотопревращения в большей или меньшей степени, поэтому интенсивность генерации уменьшается от импульса к импульсу. Для двухслойной плёнки с PPO был оценён квантовый выход фотопревращений. Спектры поглощения PPO до и после облучения ХеСl-лазером приведены на рис.2 (кривые 3 и 4), из которого следует, что фотопревращения в данном случае качественно совпадают с фотопревращениями PPO, внедрённого в матрицу из полистирола [29]. Квантовый выход, оценённый по изменениям спектра погло-

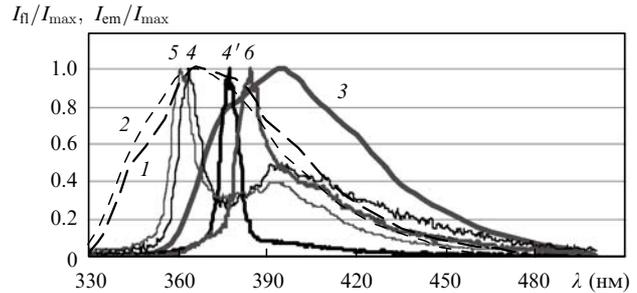


Рис.4. Нормированные спектры флуоресценции (I_f) PPO (1), PBD (2), PDPDP (3) в ТЭОС + VTЭОС-гель-плёнке при $\lambda_{ex} = 308$ нм и спектры излучения (I_{em}) PPO (4, 4'), PBD (5), PDPDP (6) в ТЭОС + VTЭОС-гель-плёнке при возбуждении излучением ХеСl-лазера с интенсивностью $W_{ex} = 50$ МВт/см² для однослойных (1–6) и двухслойной (4') плёнок.

щения с учётом поглощённой в плёнке энергии накачки, составил 4×10^{-3} , что совпадает со значением, полученным для PPO в этаноле [25].

4. Заключение

Таким образом, проведённые исследования показали, что гель-матрицы на основе этоксисиланов являются перспективным материалом для создания твердотельных активных сред лазеров на красителях, перестраиваемых в УФ и видимой областях спектра. Вместе с тем для кумариновых красителей необходима более нейтральная среда для увеличения эффективности излучения и стабилизации спектральных характеристик в течение продолжительного времени. Что касается 4RuPO и его производных, то подобные силикатные гель-матрицы позволяют получать эффективные тонкоплёночные светоизлучающие элементы для широкой спектральной области (360–580 нм).

Установлено, что в изученных твердотельных элементах осуществляется фотоперенос протона от гель-матрицы к атому азота пиридинового цикла 4RuPO и его производных, т. е. реализуется образование ионной формы под действием УФ излучения. Данный факт свидетельствует о том, что эти соединения могут быть использованы при разработке быстродействующих фотопроводящих устройств и получении тонких электролюминесцентных слоев.

Показано, что четыре из восьми исследованных соединений (PPO, PBD, PDPDP и Ф512) уже в настоящее время могут использоваться для создания микролазеров на основе тонких силикатных гель-плёнок. Фотостабильность этих соединений (квантовый выход фотопревращений) сохраняется на уровне их фотостабильности в растворах. Существует возможность повышения фотостабильности путем создания как новых золь-гель-композиций, так и устройств, позволяющих повышать ресурс генерирующих тонкоплёночных сред.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 04-02-81002 и 02-02-08104-инно, Министерства образования РФ А03-2.9-703, БРФФИ № Ф04R-001.

1. Shafer F.P. *Dye Laser* (Berlin: Springer-Verlag, 1990).
2. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Лазеры на основе сложных органических соединений* (М.: Изд-во МГУ, 1992).
3. Horhold H.-H., Tillmann H., Bader C., Stockman R., Nowotny J., Klemm E., Holzer W., Penzkofer A. *Synth. Met.*, **119**, 199 (2001).
4. Xingyuan Liu, Yun Liu, Lijun Wang, Guoqiang Chu. *Proc. V*

- Russian-Chinese Symp. on Laser Physics and Technologies* (Tomsk, Russia: Tomsk State University, 2000, p. 197).
5. Sixin Wu, Congshan Zhu. *Opt. Mater.*, **12**, 99 (1999).
 6. Барашков Н.Н., Ярославцев В.Т., Муравьёва Г.М., Бермас Т.Б. *ЖПС*, **58**, 386 (1993).
 7. Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. *Оптика и спектроскопия*, **76**, 60 (1994).
 8. Rahn M.D., King T.A. *Appl. Opt.*, **34**, 8260 (1995).
 9. Алдег Г.Р., Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В., Маненков А.А., Пачико Д.П., Пономаренко Е.П., Резниченко А.В., Роскова Г.П., Цехомская Т.С. *Квантовая электроника*, **30**, 40 (2000).
 10. Кравченко Я.В., Маненков А.А., Матюшин Г.А. *Квантовая электроника*, **23**, 1075 (1996).
 11. Копылова Т.Н., Майер Г.В., Резниченко А.В., Солдатов А.Н., Евтушенко Г.С., Самсонова Л.Г., Светличный В.А., Суханов В.Б., Долотов С.М., Пономаренко Е.П., Шиянов Д.В., Шапошников А.А. *Квантовая электроника*, **30**, 387 (2000).
 12. Holzer W., Penzkofer A., Pertsch T., Danz H., Brauch A., Kley E., Tillmann H., Bader C., Horhold H.-H. *Appl. Phys. B*, **74**, 339 (2002).
 13. Kalinovski J. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, R179 (1999).
 14. Tokito S., Noda K., Taga Y. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2633 (1996).
 15. Кухто А.В., Колесник Э.Э., Галькин В.В., Жолнеревич И.И. *ЖПС*, **69**, 318 (2002).
 16. Bera R.N., Sakakibara Y., Tokumoto M., Saito K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 391 (2002).
 17. Karasz M.A., Wnek G.E. *Electrochimica Acta*, **43**, 1623 (1998).
 18. Грузинский В.В., Данилова В.И., Дегтяренко К.М., Копылова Т.Н., Красовицкий Б.М., Попова Н.А., Юшко Э.Г. *ЖПС*, **47**, 845 (1987).
 19. Васильева Н.Ю., Дегтяренко К.М., Кузнецова Р.Т., Лобода Л.И., Самсонова Л.Г., Фофонова Р.М. *Квантовая электроника*, **18**, 198 (1991).
 20. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Дегтяренко К.М., Майер Г.В., Сергеев А.К., Нестеренко С.Н., Афанасьев С.Б., Верескун В.Н. *Квантовая электроника*, **23**, 793 (1996).
 21. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В. *Оптика атмосферы и океана*, **12**, 1041 (1999).
 22. Кузнецова Р.Т., Галева А.И., Фофонова Р.М. *Изв. вузов. Сер. Физика*, № 8, 48 (1987).
 23. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В. *Химия высоких энергий*, **28**, 154 (1994).
 24. Кузнецова Р.Т., Павич Т.А. *Оптика атмосферы и океана*, **15**, 263 (2002).
 25. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Николаев С.В. *Химия высоких энергий*, **32**, 797 (1998).
 26. Kopylova T.N., Sukhanov V.B., Mayer G.V., Reznichenko A.V., Dolotov S.M., Shaposhnikov A.A. *Appl. Phys. B*, **74**, 545 (2002).
 27. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Люминесценция и ее измерение* (М.: Изд-во МГУ, 1989).
 28. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Нарожная Л.Г., Резниченко А.В., Чекмачёва О.И., Бачинков К.В. *Оптика атмосферы и океана*, **15**, 251 (2002).
 29. Кривошеев Я.В., Синицкая И.П., Файзи Н.Х., Плотников В.Г. *Хим. физика*, **9**, 714 (1990).