

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Солодова Татьяна Александровна

**СОЗДАНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ АКТИВНЫХ СРЕД ЛАЗЕРОВ
НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор

Копылова Татьяна Николаевна

Томск – 2014

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Твердотельные активные среды лазеров на основе органических соединений. Литературный обзор.....	14
1.1 Твердотельные активные среды на основе полимеров.....	14
1.2 Твердотельные лазерные активные среды на основе гибридных полимеров.....	17
1.3 Синтез гибридных полимеров In Situ и их генерационные свойства	19
1.4 Генерационные свойства лазерных активных сред с полиэдральными олигомерными силсесквиоксанами.....	27
1.5 Генерация в полимерных пленках.....	31
Глава 2. Разработка и создание твердотельных активных сред на основе гибридных полимеров.....	35
2.1 Выбор объектов исследования	35
2.2 Синтез гибридных полимеров на основе выбранных соединений ..	36
2.3 Технология механической обработки твердотельных активных элементов на основе синтезированных полимерных композитов	40
Глава 3. Установление закономерностей изменения характеристик созданных твердотельных активных сред в зависимости от их состава и метода синтеза.....	42
3.1 Определение порога разрушения матриц не допированных красителями	42
3.2 Экспериментальной стенд для измерения спектральных и генерационных характеристик.....	44
3.3 Твердотельные активные среды на основе гибридных полимеров полученных методом In Situ.....	47
3.4 Твердотельные активные среды на основе сополимера MMA и 8 MMAPOSS	59

3.5 Твердотельные активные полимерные среды допированные хроменом 3 и 13 (производные кумарина)	66
3.6 Исследование возможности создания фотовозбуждаемого тонкопленочного лазера на основе органических полимеров.....	73
Заключение.....	90
Перечень сокращений.....	92
Список используемой литературы.....	93

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

К настоящему времени в мире разработаны и созданы твердотельные активные среды перестраиваемых лазеров, эффективно излучающие в красном диапазоне спектра при накачке излучением второй гармоники YAG-Nd³⁺ лазера. Эффективность их преобразования, ресурс работы не уступают растворам [1 – 3].

Созданы осцилляторы на основе твердотельных активных сред с высоким качеством выходного излучения (узкой линией, малой расходимостью, высокой эффективностью преобразования). Использование таких осцилляторов в каскаде усилителей позволяет получать качественное излучение с высокой энергией в импульсе (до 200 мДж/имп) в видимом диапазоне спектра, которую затем можно преобразовать в УФ диапазон спектра и решить задачу дистанционного зондирования атмосферы [4].

Успех во многом был предопределен синтезом класса органических соединений (пиррометеновых красителей), исключительно эффективно излучающих во многих полимерах. Перспективным методом создания оптических материалов является также синтез органического полимера, допированного люминофорами в пористом неорганическом стекле [5–10]. Однако, технология создания таких материалов сложна, процесс их создания длителен.

В последние годы внимание исследователей привлекает проблема создания гибридных полимерных материалов для использования в качестве активных сред перестраиваемых лазеров [11- 22]. Гибридные полимеры являются комбинацией органических и неорганических полимеров. В силу этого они сочетают в себе преимущества тех и других материалов: гибкость, высокую оптическую однородность органического полимера и жесткость, твердость, термическую стабильность, высокую лучевую прочность

неорганического компонента. Физико-химические и оптические свойства гибридных полимеров могут изменяться и контролироваться как тем, так и другим компонентом. Кроме того, так как гибридный полимер по сути является нанокомпозитом, его свойства могут отличаться от свойств исходных веществ, поскольку они зависят не только от природы атомов и молекул, входящих в гибридный полимер, но и от архитектуры их упаковки в материале. Приоритет в создании гибридных лазерных материалов принадлежит группе А. Costela (Испания). Ею созданы гибридные полимеры, термическая деградация которых под действием возбуждающего лазерного излучения, приводящая к инициированию распада как самого полимера, так и органического флуорофора значительно снижена. Это обуславливает существенное повышение эффективности преобразования активной среды и качество излучения лазера на ее основе. В последние годы синтезированы новые лазерные материалы на основе сшитого полиметилметакрилата с полиэдральным олигомерным силсесквиосаном (POSS) [13-15]. Самоорганизация наноразмерных частиц через периферические полимеризующиеся группы на ядре POSS значительно улучшает термические, механические и физические свойства материала, а вследствие этого значительно улучшаются генерационные характеристики допированных лазерных красителей. Полимер легко синтезируется, в зависимости от функционализации возможно получить органо-неорганический гибрид с ковалентно связанными фазами, для которых зависимость структура/свойство моделируется на наноуровне. Лазеры на основе этих материалов могут быть альтернативой жидкостным лазерам. Однако успех в их создании во многом зависит от понимания физики фотопроцессов, протекаемых в органических люминофорах, внедренных в такие материалы. Понимание сути происходящих процессов позволит оценить возможность применения этих материалов в других областях оптоэлектроники, освоить голубой и красный диапазоны спектра.

Целью работы является создание твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров на основе органических и гибридных полимеров. Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка методов создания твердотельных активных сред.
2. Разработка методов подготовки исходных материалов.
3. Выбор объектов исследования и создание твердотельных активных сред на их основе и исследование их характеристик.
4. Исследование особенностей поглощения и излучения органических люминофоров в растворах, матрицах и пленках.
5. Получение вынужденного излучения созданных твердотельных активных сред.

Выбор объектов исследования: выбраны органические соединения, эффективно излучающие спонтанное и вынужденное излучение в растворах: родамин 6Ж (Cl^- и ClO_4^- , BF_4^-), пиррометен РМ 567, хромен-3 и хромен-13 (производные кумарина). Выбор обусловлен следующими соображениями: родамин 6Ж является соединением, обладающим уникальными характеристиками, позволяющими ему генерировать излучение в растворах как при ламповом, так и лазерном возбуждении; квантовый выход его флуоресценции близок к 1; наведенное поглощение в канале триплетных состояний ($T_1 \rightarrow T_n$) не перекрывается со спектром поглощения и излучения при возбуждении в длинноволновую полосу поглощения; родамин 6Ж имеет высокую фотостабильность; высокую эффективность преобразования излучения накачки при возбуждении в длинноволновую полосу поглощения ($\lambda_{\text{фл}} = 560 \text{ нм}$). Родамин является тестовым соединением во многих методиках.

Вторым объектом исследования является пиррометен. Этот класс соединений был синтезирован в 1968 г. и использован в 1990 г. специально для создания твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров [23, 24]. Твердотельные активные среды с пиррометеноми стали конкурировать с жидкостными. Однако до сих пор актуальна задача создания оптимальной

матрицы для них, позволяющей достичь характеристик твердотельных сред, не уступающим растворам (эффективность преобразования, ресурс работы).

Третий класс соединений, изученных в растворе – хромены (производные кумарина). Эти соединения излучают в диапазоне спектра, обуславливающим возможность использования его в фотодинамической терапии (608-610 нм), имеют высокую эффективность излучения (КПД достигает 40%), твердотельные среды допированные хроменом-3 получены в работе впервые [25, 26].

Методы исследования:

Для решения поставленных задач были использованы следующие методы:

- для установления состава образцов были использованы: рентгеноструктурный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, термогравиметрический анализ;

- для исследования спектральных, генерационных, ресурсных характеристик использовалась установка, включающая в себя YAG–Nd³⁺-лазер с преобразованием излучения во вторую, третью и четвертую гармоники, систему неселективных светофильтров, измерители энергии Gentec EO ED-100A-UV и Ophir NOVA II, спектрометр Avaspec-2048.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Добавление 12-17% золя ТЭОС (полученного при pH=2, температуре 8-10° в течении 30 минут) в мономерную смесь с инициатором полимеризации и родамином 6Ж, последующий перевод полученной композиции в гель, и дальнейшая полимеризация мономеров обеспечивает в оптическом материале образование наноструктурной сетки SiO₂ с размером частиц 2-3 нм.

2. При накачке излучением YAG-Nd³⁺ лазера ($\lambda=532$ нм, $E=100$ мДж, $\tau_{имп}=10$ нс) в поперечном варианте в полимерной твердотельной матрице ПММА+8ММА-POSS, допированной пиррометеном 567, где оптимальный

весовой процент 8ММА-POSS составляет 5-8 %, получена генерация на длине волны $\lambda = 563$ нм с эффективностью преобразования излучения 85% при плотности возбуждающего излучения 54 МВт/см^2 с ресурсом работы $> 10^5$ импульсов в одну область.

3. При накачке излучением 2^{ой} гармоники YAG-Nd³⁺ лазера ($\lambda=532$ нм, $E=100$ мДж, $\tau_{\text{имп}}=10$ нс) в полимерных твердотельных средах допированных Хроменом 3 или Хроменом 13 получена генерация на длине волны $\lambda = 609$ нм или $\lambda = 613$ нм. При этом эффективность преобразования излучения 45% или 16% с ресурсом работы не менее 10^5 или $4 \cdot 10^4$ импульсов в одну область.

Достоверность результатов:

В пользу достоверности **первого** защищаемого положения свидетельствует воспроизводимость результатов синтеза и физико-химические исследования полученных полимерных матриц (рентгеноструктурный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, термогравиметрический анализ), а также согласованность с данными полученными ранее другими авторами [A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gomez, O. Garcia, R. Sastre // Appl. Phys. B - 2004., Vol. 78, p. 629–634].

Достоверность **второго** и **третьего** защищаемых положений основывается на факте получения генерации (при многократных проведенных измерениях) с использованием современных спектральных приборов, поверенных и калиброванных, с известными характеристиками (с погрешностью измерения длины волны - 0,4%, погрешностью головок измерителей энергии оптического излучения Gentec DUO и OPHIR NOVA II 3% и 5% соответственно). Общая погрешность измерительных экспериментов не превышала 10 %.

Научная новизна защищаемых положений:

Научная новизна **первого** защищаемого положения состоит в выявлении зависимости ресурса работы ($\geq 10^6$ импульсов в одну область) при накачке излучением 2^{ой} гармоники YAG-Nd³⁺ лазера ($\lambda=532$ нм, $E= 100$ мДж, $\tau_{\text{имп}}=$

10 нс) среды на основе гибридного материала, допированного родамином 6Ж, от наличия образованной в нем наноструктурной сетки SiO₂.

Научная новизна **второго** защищаемого положения состоит в выявлении зависимости эффективности преобразования излучения и ресурса твердотельных лазерных активных сред от процентного содержания в полимерной матрице октафункционального полиэдрального олигомерного силсесквиоксана.

Научная новизна **третьего** защищаемого положения состоит в факте получении генерации в полимерных твердотельных средах допированных Хроменом 3 или Хроменом 13 на длине волны $\lambda = 609$ нм или $\lambda = 613$ нм.

По результатам диссертационной работы получен один патент (№ 147366 РФ МПК H01S3/213 Твердотельный перестраиваемый лазер на основе органических соединений / Тельминов Евгений Николаевич (RU), Тельминов Алексей Евгеньевич (RU), Солодова Татьяна Александровна (RU), Копылова Татьяна Николаевна (RU); Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет" (ТГУ) (RU). – №2014100765/28; заявл. 10.01.2014; опубл. 10.11.2014); защищено ноу-хау «Технологические условия получения особо чистых органических соединений для создания твердотельных лазерных элементов» – приказ № 904/ОД от 16.12.2014 и подана заявка на патент «Лазерное вещество» № 2014150915 с приоритетом от 16.12.2014.

Научная ценность:

Сформулированные в защищаемых положениях знания об особенностях излучения органических соединений в твердотельных матрицах позволили модифицировать методы создания твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров, установить закономерности изменения характеристик активных сред в зависимости от методов их синтеза, выявить

наиболее перспективные для создания твердотельных активных сред с высокой эффективностью излучения и ресурсом работы.

Практическая значимость:

Предложен метод создания объемных образцов на основе гибридных полимеров допированных лазерными красителями с высокой эффективностью преобразования (родамин 6Ж - 42%, пиррометен 567 - 85%, Хромен-З - 40%) и ресурсом работы ($\geq 10^5$ импульсов в одну область). Это позволит создать на их основе перестраиваемы лазеры - компактные, нетоксичные, с возможностью использования в невесомости и востребованные в различных областях науки и техники: медицине, фотохимии, биологии – везде, где требуется селективное возбуждение объектов в широком спектральном диапазоне.

Обсуждается возможность создания твердотельного лазера допированного Хроменом-З производственной фирмой Белоруссии «Solar Laser Systems».

Внедрение результатов диссертации:

Результаты были использованы в ходе выполнения следующих проектов:

1. № 06-02-96907-р_офи "Исследование фундаментальных основ и разработка технологии создания органических светодиодов";
2. № 05-02-98005-р_объ_а "Научные основы создания лазерного диагностического комплекса";
3. № 01-02-16901-а "Особенности спонтанного и вынужденного излучения молекул в мощных световых полях";
4. № 06-08-00624-а "Поиск и исследование новых оптических материалов с нелинейным динамическим ослаблением мощного лазерного излучения";
5. № 09-02-12083-офи_м "Исследование фундаментальных основ создания фотоактивных материалов и наноструктур с заданными функциональными свойствами";
6. № 10-02-90007-Бел_а "Разработка и создание твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров на основе гибридных нанокомпозитов";

7. №13-02-90475 «Фотоника нанокompозитных систем на основе органических люминофоров»;

8. Выполнение НИОКР по проекту № 12411.1006899.11.055 (договора № ЕИ-28 и № ЕИ-9/223/14);

9. Госзадания Минобрнауки: № госрег. 01201257782 "Изучение фундаментальных основ создания светодиодов и лазеров на органических полупроводниках";

10. Госзадания Минобрнауки: № госрег. 01201256287 "Спектроскопия, люминесценция, генерация лазерного излучения и фотопроцессы в молекулярных структурах на основе органических соединений";

11. Госзадания Минобрнауки: № 01201256275 "Изучение механизмов фотофизических и фотохимических процессов в синтетических и природных полифункциональных соединениях и наноматериалах под действием различных источников излучения, включая лазеры на парах металлов";

12. ГК № 16.578.2014/К "Исследование фундаментальных основ создания электрических инжекционных лазеров".

Кроме того, созданные твердотельные активные среды перестраиваемых лазеров на основе органических и гибридных полимерах используются в педагогическом процессе – в курсе лабораторных работ «Лазерная техника и лазерные технологии» на радиофизическом факультете ТГУ.

Апробация работы:

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: 3-d International Symposium «Molecular photonics» dedicated to academician A.N. Terenin, 24-29 June, 2012 (St. Petersburg); 6th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers, CAOL 2013; (Sudak; Ukraine; 9-13 September 2013); Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 8th International Conference Atomic and Molecular Pulsed Lasers, AMPL-2007; 9-ой международной конференции ICEPOM-9 «Electronic processes in organic materials» - Украина, Львов, 20-24 мая 2013; International youth school-

Conference on organometallic and coordination chemistry, 1-7 September, 2013 (Nizhny Novgorod); XI Международная конференция Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул – AMPL 16.09.2013 - 20.09.2013, (Томск); Международная научно-практическая конференция АПР-2013 (Томск).

Публикации: Основные результаты работы опубликованы в 11 статьях, из них статей в рецензируемых журналах, включенный в список ВАК – 11, в двух патентах, одном «ноу-хау», в сборниках трудов и материалах международных конференциях – 12, а также включены в главу монографии Разработка и создание новых активных сред перестраиваемых лазеров на основе органических соединений // В кн. Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул / под ред. В.Ф. Тарасенко. – Томск: STT, 2014. – С. 169–224.

Личный вклад автора

Диссертант принимал участие в обсуждении и интерпретации результатов. Личный вклад автора заключается в выборе и реализации методов создания твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров; исследование их строения и свойств (спектральных, энергетических, ресурсных), установлении закономерностей их изменения в зависимости от строения твердотельных активных сред и оптимизации методов создания твердотельных активных сред на основе органических соединений с заданными свойствами. В проведении исследований участвовали сотрудники лаборатории органической электроники: доцент кандидат физико-математических наук Тельминов Евгений Николаевич старший научный сотрудник; кандидат химических наук Гадиров Руслан Магомедтахирович; кандидат физико-математических наук научный сотрудник Никонов Сергей Юрьевич; младший научный сотрудник Никонова Елена Николаевна. Постановка задачи и общее руководство осуществлялось профессором доктором физико-математических наук Копыловой Татьяной Николаевной.

Объем и структура работы: диссертация состоит из Введения, 3 глав, заключения, списка литературы, включающего 135 наименований. Общий объем составляет 109 страниц, в том числе 10 таблиц и 42 рисунка.

Глава 1. Твердотельные активные среды лазеров на основе органических соединений. Литературный обзор

1.1 Твердотельные активные среды на основе полимеров

Перестраиваемые лазеры на основе органических соединений были созданы в 1966 году. Их создание воплотило в жизнь мечту ученых создать тип лазеров, которые генерировали бы широкие полосы излучения в диапазоне спектра от УФ до ближнего ИК. В пределах полос генерации перестраиваемых лазеров на основе органических соединений до 100 нм стало возможным перестроить излучение с помощью разнообразных селективных элементов и получить узкополосное излучение с шириной линии $\geq 0,001$ нм. Это свойство лазеров на основе органических соединений сделало их востребованными для применений в различных областях науки и техники, поскольку открывалась возможность селективного возбуждения различных компонент атмосферы, моря, биологических объектов, лазерного разделения изотопов и т.д.

Однако эти лазеры имеют одно слабое место – активная среда их представляет собой растворы органических молекул, как правило, в органических растворителях, которые токсичны, пожароопасны и т.п. Лазерные комплексы вследствие этого громоздки, сложны в обслуживании, требуют особых помещений. Все это побудило исследователей создать твердотельные активные среды на основе органических соединений.

В качестве твердотельных матриц для лазерных элементов были опробованы золь-гельные стекла, полученные путем гидролиза и последующей конденсации алколюлятов кремния или титана [27]. Однако, несмотря на то, что золь-гельные стекла имели высокое пропускание в широком диапазоне спектра и высокую лучевую прочность, они не являлись оптимальной матрицей для многих органических молекул из-за ограниченной растворимости последних в

используемых прекурсорах и термодинамической нестабильности полученных материалов. Кроме того, метод синтеза таких стекол только кажется простым. На самом деле есть тонкости, незнание которых может привести к неудаче [28].

Были проведены исследования по созданию твердотельных лазерных активных сред (ЛАС) с использованием композиционных материалов на основе микропористого кварцевого стекла с введенным в него окрашенным метилметакрилатом (ММА) с последующей его полимеризацией [29] и проведением в порах стекла реакции гидролитической конденсации тетраэтоксисилана [30]. Такие среды сочетают высокую механическую прочность с хорошими оптическими свойствами (широкий спектральный диапазон прозрачности и высокое термооптическое качество). Однако эти композиты представляет собой гетерогенные системы, которые имеют высокое светорассеяние, что приводит к значительному снижению качества излучения лазерных элементов [31].

Наиболее привлекательными для создания твердотельных элементов лазеров являются оптически прозрачные полимеры с введенными в них генерирующими красителями. Полимеры, в сравнении с другими оптическими материалами (неорганическими стеклами и кристаллами), обладают решающим преимуществом: красители в них могут быть введены в достаточно больших концентрациях (до 10^{-2} моль), что обеспечивает высокую оптическую плотность при малой толщине элемента [32, 33]. Синтез органических полимеров, допированных лазерными красителями довольно прост. При выбранном лазерном красителе эффективность ЛАС определяется химической структурой и составом полимерной матрицы. Именно матрица определяет основные теплофизические, оптические и механические характеристики твердотельной активной среды. Основным требованием к полимерным средам является устойчивость при воздействии излучения лазера накачки (лазерная прочность или лучевая стойкость). Её обычно определяют как величину интенсивности, при которой в объеме полимера с вероятностью $P = 0,5$ возникает микроразрушение порядка 10^{-2} см [34]. Иногда вместо интенсивности

пользуются значением плотности энергии [35]. Лазерная стойкость полимеров в огромной степени зависит от оптической чистоты материала, а также от длительности импульса, размеров области, которая подвергается облучению, частоты излучения, режима воздействия и т. д.

Первые попытки создания полимерных твердотельных сред были сделаны в 70-годы, но они были практически неудачными. Под действием возбуждающего лазерного излучения твердотельные матрицы, в которые были допированы лазерные красители, разрушались. Органические соединения испытывали фотохимические превращения, которые инициировались термическим нагревом матриц. Нежелательные межмолекулярные взаимодействия допированных люминофоров с полимерной матрицей приводили к существенному ухудшению их лазерных свойств.

Только в 90-е годы наметился прорыв в создании новых полимерных лазерных сред. Органическая химия достигла больших успехов, как в синтезе функциональных органических молекул, так и полимеров, перспективных для создания молекулярных композиций для оптических материалов. Успехи в области разработки и создания композиционных материалов (А. Penzkofer [36], А. Costela [37], S. Popov [38]), в которых размеры взаимодействующих фаз достигают нескольких нанометров, инициировали работы по созданию новых твердотельных активных сред и разработке перестраиваемых лазеров. Конструкции твердотельных лазеров подобны конструкциям жидкостных лазеров, их отличительной чертой является большая компактность, оригинальность схем накачки, связанная с тем, что активная среда – твердотельная и лазерные элементы могут быть выполнены в виде блоков, протяженных пластин, а также тонких пленок. (D. Pacheco [39], I. Ehrlich [40], F. Duarte [41], A. Mandle [42], T. Allik [43]).

Было установлено, что на генерационную способность органических молекул отрицательно влияет наведенное поглощение из возбужденных состояний, в частности долгоживущих – триплетных. В 1990-1993 гг J. Н. Boyer с сотрудниками [44 – 48] применил в качестве лазерных красителей новые

органические соединения – пиррометены, которые не только имели маленькое сечение $T-T_1$ поглощение в области генерации, но и легко внедрялись в твердотельные матрицы, сохраняя свои излучательные свойства. Это во многом определило успехи по созданию твердотельных активных сред, излучающих в желто-красном диапазоне спектра при накачке излучением 2-й гармоники АИГ- Nd^{3+} – лазера.

В последние годы интерес к проблеме создания твердотельных активных сред в мире не ослабевает. Наиболее активно и последовательно работает группа А. Costela в Испании [1, 2, 11, 13–18, 49-51] Ею проводятся комплексные исследования фотофизических процессов в органических молекулах, введенных в матрицы различного состава, получены впечатляющие результаты по созданию твердотельных активных сред на основе органических молекул, которые открывают новые перспективы замены жидкостных перестраиваемых лазеров твердотельными. Увеличение фотостабильности органических молекул наблюдалось при введении в полимерную матрицу диэлектрические оксидные наночастицами. F. J. Duarte и R. O. James [52] демонстрировали класс органо-неорганических активных сред с наночастицами кремния (10-12 нм), диспергированных в ПММА. Среда имела лучшие термические свойства, лучшую оптическую гомогенность по сравнению с прежними материалами.

1.2 Твердотельные лазерные активные среды на основе гибридных полимеров

Представлялось перспективной возможность создания гибридных органо-неорганических полимеров для внедрения в них органических люминофоров, способных генерировать лазерное излучение [53]. Физико-химические и оптические свойства гибридных полимеров могут изменяться и контролироваться как тем, так и другим компонентом. Кроме того, так как такие полимеры по сути являются нанокомпозитами, их свойства могут

отличаться от свойств исходных веществ, поскольку они зависят не только от природы атомов и молекул, входящих в гибридный полимер, но и от архитектуры их упаковки в материале. Такие материалы были синтезированы, исследованы их свойства, структура, лазерная эффективность, стабильность. Показано, что в гибридных материалах за счет улучшения теплопроводности уменьшается термический нагрев лазерного красителя, значительно увеличивается его фотостабильность [54]. Так, для ксантеновых красителей, например, родамина 6Ж при поперечной схеме накачки 2-й гармоникой АИГ- Nd^{3+} лазера в плоском резонаторе достигается КПД 40 % и ресурс работы 10^6 импульсов в одну точку образца до падения КПД на 10 % от начальной величины [55].

В Томском государственном университете работы по созданию твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров начаты в 2003 году и продолжаются до настоящего времени [31, 26, 56– 64]

В целом, можно сказать, что главное – иметь твердотельные активные среды с высокой эффективностью преобразования и фотостабильностью.

1.3 Синтез гибридных полимеров In Situ и их генерационные свойства

Один из способов получения гибридных композиций получил название In Situ полимеризации с использованием метода золь-гель. В работах [65-66] авторами разработаны пути получения гибридных материалов, а также изучены механизмы образования и взаимодействия органической и неорганической составляющих композитного материала. In Situ полимеризация позволяет осуществить создание композиций, в которых наночастицы, получаемые из прекурсоров, очень равномерно распределены в объеме полимерной матрицы. Благодаря этому структура конечного продукта обладает высокой степенью гомогенности, что позволяет использовать гибридные материалы в квантовой оптике. В качестве прекурсора возможно использование любого алкоксида металла (Si, Ti, Zr, Al и др). Формирование будущих наночастиц протекает по стадийному механизму в соответствии со схемой: гидролиз алкоксида – полимеризация продуктов гидролиза – поликонденсация и образование первичных частиц золя – агрегация первичных частиц золя (коагуляция) и образования осадка или геля – старение осадка [67]. Важно то, что процесс можно остановить на любой стадии.

Образование геля представляет собой связывание отдельных частиц в разветвленные цепочки, которые целиком заполняют объем золя. Поэтому не наблюдается повышения концентрации твердых частиц в любой выбранной макроскопической области системы, вся среда становится вязкой, а затем затвердевает, превращаясь в состоящую из связанных частиц сетку. Благодаря своему капиллярному строению, сетка может удерживать жидкость. Если в качестве жидкости используются мономеры, то возможен запуск процесса его полимеризации. Образовавшийся твердый полимер зафиксирует сетку частиц, при этом возникающая трехмерная структура обеспечит материалу улучшенные механические и теплофизические характеристики.

Закономерности золь-гель процесса достаточно подробно приведены в ряде обзоров и монографий [68–70]. Однако при создании конкретных гибридных полимерных сред необходимо учитывать присутствие мономеров и красителей в реакционной системе, их взаимодействие. Ясно, что структурирование в таких системах будет происходить не только за счет силоксановых сшивок, но и благодаря возникновению водородных связей между силанольными группами и электродонорными фрагментами макромолекул [71].

Химия процессов на стадии формирования геля описывается реакциями нуклеофильного присоединения или замещения и катализируется кислотой или основанием:



где M - катион металла, X - H⁺ или алкильная группа (R).

Ключевым фактором, определяющим свойства получаемого геля, является отношение скоростей гидролиза и конденсации. В свою очередь, критическими параметрами, влияющими на скорость гидролиза или конденсации, являются [67]:

- величина pH процесса, которая регулируется добавлением кислоты или основания;

- мольное отношение (m) вода/алкоксид;

- состав алкильной группы (R) алкоксида соответствующего металла;

- концентрация алкоксида;

- температура процесса;

- интенсивность перемешивания.

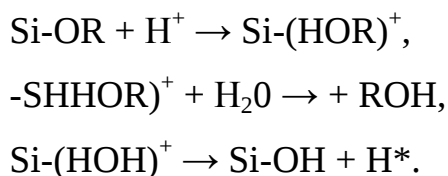
Значения этих параметров являются специфическими и зависят от химической природы получаемого геля. На рисунке 1.1 приведены зависимости скорости гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана (далее ТЭОС) от pH среды.



Рисунок 1.1 – Изменение скорости реакции конденсации от уровня pH [70].

Наибольшая скорость гидролиза наблюдается при низких значениях pH.

В кислой среде происходит протонирование алкоксидной группы, в результате чего образуется легко выделяющаяся группировка - ROH: (в случае использования ТЭОС выделяется этанол)



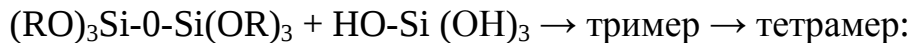
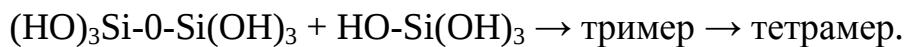
Степень гидролиза можно контролировать также мольным соотношением между добавленной водой и алкоксисиланом. Для полного гидролиза это отношение варьируется от 1 до 20. Однако надо заметить, что процесс гидролиза в кислой среде не завершается до конца даже при повышенной температуре [72]. При отношении, равном 1, образуются частично гидролизованные формы, которые могут долгое время храниться в кислом растворе без поликонденсации.

Реакции поликонденсации приводят к образованию силоксановых связей и побочных продуктов (спирта и воды) и описываются следующими уравнениями:

а) образование димеров



б) образование линейных тримеров и тетра-меров



в) замыкание тетрамеров в кольцо;

г) присоединение мономеров к высокомолекулярным соединениям до образования первичных частиц золя.

Процесс конденсации тоже зависит от pH. Из рисунка 1.1 (кривая 2) видно, что ее проведение может осуществляться как в кислых, так и в щелочных условиях [70]. Реакции гидролиза и поликонденсации – это конкурирующие реакции и конечное состояние системы определяется соотношением между их скоростями.

В кислых растворах скорость гидролиза превышает скорость поликонденсации. Гидролиз протекает быстро, в системе образуется большое количество монокремниевой кислоты, вследствие чего интенсивно протекает процесс зародышеобразования. Поликонденсация проходит медленнее, что приводит к формированию большого количества мелких частиц золя размером 2-3 нм [67]. На размер получаемых частиц будет также влиять температура реакционной смеси и продолжительность реакции гидролиза.

В статьях [55, 73] систематически изучено влияние структуры композиций на лазерную активность родамина 6Ж в новых гибридных матрицах, основанных на полимере 2-гидроксиэтилметакрилата далее (ГЭМА) как органическая часть и различных весовых пропорциях ДЭОС/ТЭОС как неорганическая часть. Авторы выбрали смеси ди и тетра– алкоксидов пытаясь уменьшить жесткость неорганической сетки, используя гибкость линейных цепей действующих как разделительный элемент для неорганических доменов. Структурная организация молекулярных единиц в этих нано - материалах была изучена при помощи твердофазного структурного ЯМР.

Использование диэтоксидиметилсилана (ДЭОС) в качестве кремниевого прекурсора, имеющего только две реактивные группы, по мнению авторов, позволит снизить жесткость и хрупкость конечного материала, что приведет к лучшей стабильности родамина 6Ж [73]. Снижение времени генерации, которое наблюдали авторы, может быть связано с морфологией и размером неорганических доменов в конечном материале. Кроме того такое поведение может быть связано с присутствием следов воды и спирта образующихся при золь-гель синтезе, которые остаются в матрице из-за мягких температурных условий получения материала. Использование только ТЭОС приводит к наименее устойчивому материалу с точки зрения структуры, так как увеличивается количество воды и спирта как побочных продуктов реакции при гидролизе (молекула ТЭОС имеет четыре реакционноспособных группы). Следует заметить, что в результате температурной постобработки материала, способствующей более полному высушиванию, значения светостойкости гораздо улучшились. Использование только ДЭОС приводит к образованию быстрорастущих линейных цепей, что приводит к уменьшению сродства к органическим составляющим, то есть к увеличению гетерогенности в материале. Поэтому если содержание ДЭОС было выше 10 мас. % оптическое качество образцов не соответствовало предъявляемым требованиям. Так как новые гибридные материалы, синтезированные в этой работе, сочетают в себе два различных неорганических прекурсора, то могли образовываться линейные и/или разветвленные сшитые неорганические сетки.

Твердофазный ЯМР анализ подтвердил образование этих гибридных сеток и дал представление о химическом строении и степени конденсации этих материалов. ЯМР спектр ^{29}Si гибридного материала ГЭМА/хЭОС – 15 мас. %, где х – (70 мас. % ТЭОС/30 мас. % ДЭОС) демонстрируется на рисунке 1.2 [73].

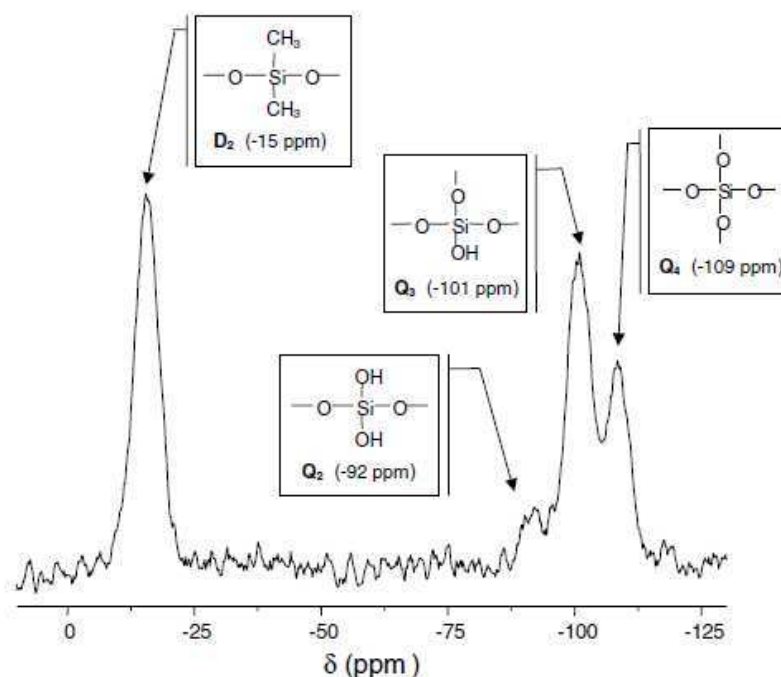


Рисунок 1.2 – спектр ^{29}Si полученный методом ядерно – магнитного резонанса гибридного материала ГЭМА/хЭОС - 15 мас. %, где х – (70 мас. % ТЭОС/30 мас. % ДЭОС)

Четыре пика появляются при -15, -92, -101 и -109 ppm. Пик – 92 ppm соответствует атому кремния связанного с двумя -ОН группами. Максимум при -101 ppm ассоциируется с присутствием силанольной группы связанной с неорганической структурой по типу SiO_3OH . Пик при -109 ppm ассоциируется с кремнием, связанным с четырьмя силоксановыми группами, например, SiO_4 . Новый пик, при -15 ppm, приписывается атому кремния, связанному с двумя силоксановыми группами и двумя метильными группами $\text{SiO}_2(\text{CH}_3)_2$ и соответствующий гидролизованому и поликонденсированому ДЭОС. В заключение авторы делают вывод, что хоть и были достигнуты удовлетворительные результаты и доказано образование действительно гибридного материала, однако, из-за различной реакционной способности использованных алкоксидов образуется неоднородная неорганическая сетка, что в свою очередь привело к снижению эффективности лазерной генерации.

Авторы работы [74] обратили внимание на факт реакции поликонденсации сложного эфира НЕМА с ТЭОС, что доказывает образование ковалентно связанной органической и неорганической частей материала (Рисунок 1.3).

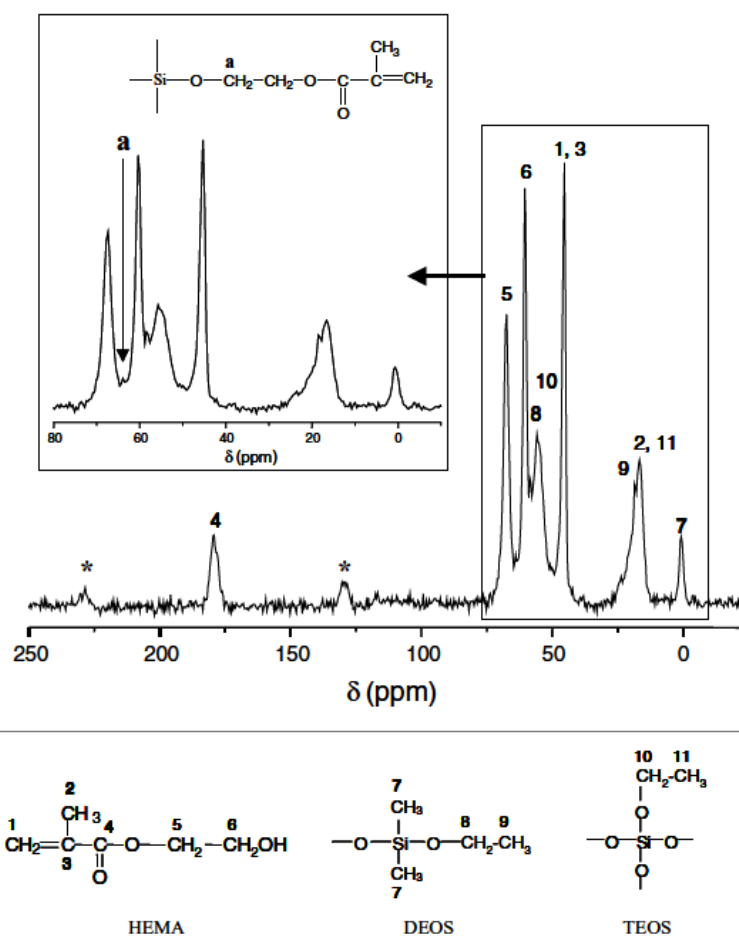


Рисунок 1.3 – ЯМР спектр гибридного образца НЕМА/хЕОС-15 wt.% (70ТЕОС/30ДЕОС).

В ряде работ [75, 76] также отмечено, что в процессе гидролиза не расходуются все функциональные группы, и свойства материала будут зависеть от набора и количества образовавшихся и оставшихся групп. Необходимо учитывать возможность образования в полимере микровключений неорганической природы, которые образуются при конденсации большого объема полисилоксановых структур. Поэтому очень важно правильно выбрать условия сополимеризации. В работе [65] показано, что гибридная система на основе ПММА и ТЕОС приобретает гетерогенный характер (то есть в материале формируется неорганическая фаза) при содержании в реакционной системе более 20 мас. % ТЕОС. Наличие гетерогенности может вызвать затруднения при реализации равновесных конформаций макромолекул и привести к изменению свободного объёма в полимерном материале [77], что

самым драматическим образом отразится на физико-химических свойствах сополимера.

В работе [74] были проанализированы результаты измерений эффективности и фотостабильности родамина 6Ж в гибридных матрицах на основе НЕМА-тетраметоксисилан и НЕМА-тетраэтоксисилан в зависимости от природы и количества неорганической части (таблица 1.1). Видно, что оптимальная доля алкоксидов составляет 3% и 15% для ТМОС и ТЭОС соответственно. Авторы подчеркивают, что для получения хорошего оптического материала (высокая прозрачность, термическая устойчивость, химическая стабильность) необходим разумный компромисс между эффективностью преобразования красителя и фотостабильностью, что достигается путем продуманного выбора органического и неорганического компонент.

Таблица 1.1 – Генерационные характеристики Родамина 6Ж растворенного в гибридных матрицах НЕМА с разными весовыми добавками алкоксидов при накачке 532 нм, 10 Гц и энергией в импульсе 5,5 мДж/имп.

Материал (%)	λ_{max} (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	КПД (%)	Стабильность ^а
TMOS 1	580	5	13	59
TMOS 3	580	6	13	80
TMOS 5	580	6	25	30
TMOS 10	580	5	28	15
TEOS 5	580	6	16	0
TEOS 10	579	6	26	27
TEOS 15	580	6	20	100
TEOS 20	580	7	16	15
TEOS 25	586	7	11	0
Концентрация красителя: 1×10^{-3} М.				
^а Интенсивность лазерного красителя после 100 000 импульсов от первоначальной интенсивности I_0 , I_n (%) = $(I_n / I_0) \times 100$				

Попытка авторов работы [13] увеличить эффективность преобразования допированных в гибридные матрицы красителей РМ 567 и РМ 597 не увенчалась успехом. Максимальный КПД, который удалось достигнуть, составил 48% и 37% соответственно. Авторы вынуждены были признать, что эффективность

преобразования этих красителей внедренных в простую полимерную матрицу значительно выше.

Таким образом, чтобы получить хорошие оптические, тепловые и механодинамические свойства и в полной мере использовать фотофизические и фотохимические качества хромофоров, необходимо учитывать взаимодействие красителей и полимеров, а также регулировать структуру полимера введением неорганической компоненты или сшивателя.

1.4 Генерационные свойства лазерных активных сред с полиэдральными олигомерными силсесквиоксанами

В статье [78] было предпринято улучшить гомогенность, эффективность и фотостабильность лазерных образцов используя самоорганизацию наноразмерных POSS (общая формула $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$) в полимерной матрице. Периферические функциональные группы на ядре POSS значительно улучшают термические, механические и физические свойства полученных материалов [79].

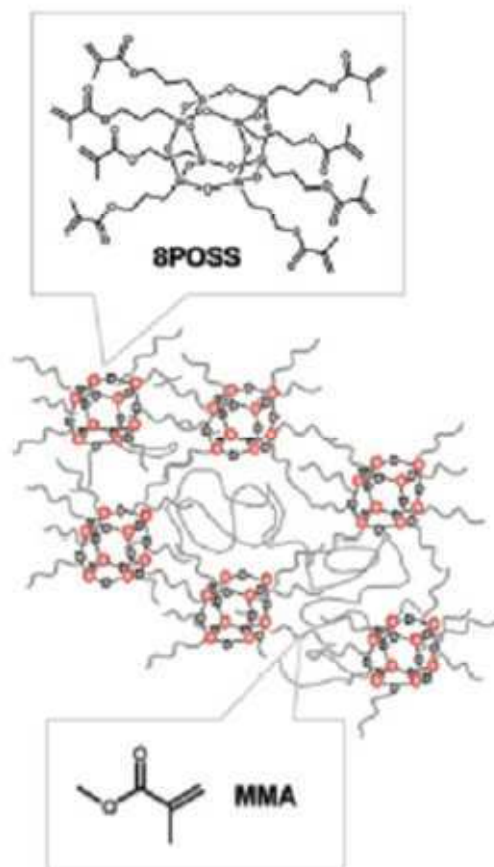


Рисунок 1.4– Схема, изображающая "сшитый" MMA - 8POSS гибридный материал [15]

Молекула POSS содержит полиэдральное силсесквиоксановое ядро эмпирической формулы $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, где $n=8,10,12$ и 14 . Размер ядра в наиболее широко применяемом октаэдральном силсесквиоксане составляет $0,54$ нм [80]. Периферические группы, находящиеся на внешней стороне ядра, могут обеспечивать возможность формирования привитой структуры или проведение полимеризации, они также определяют растворимость соединения. POSS обладают однородными физическими характеристиками, высокой термостабильностью, а по сравнению с SiO_2 отличаются малым влагопоглощением [81]. В литературе очень мало работ в которых POSS используется для создания оптического материала для твердотельных лазеров [14, 15, 78], хотя синтез полимерного материала с POSS значительно проще, чем гибридного полимера через золь-гель процесс. Проводится обычная радикальная полимеризация органических мономеров в блоке, но свойства полученного полимера улучшаются вследствие того, что наноразмерный POSS

ковалентно связывается с полимерными цепями и это ведет к образованию линейных и (или) сшитых структур в зависимости от функциональности силсесквиоксана.

В таблице 1.2 представлены генерационные свойства красителя пиррометена 567 внедренного в матрицу ПММА с различным содержанием 8-ММАPOSS, 1-ММАPOSS и 8НPOSS [15]. Лазерные свойства полученного материала исследовались при поперечной накачке широкополосного лазерного излучения с расхождением 5 mrad и длиной импульса 5 нс.

Таблица 1.2 – Генерационные характеристики РМ 567 в матрице ПММА с различным содержанием 8-ММАPOSS, 1-ММАPOSS [15]

Материал матрицы	$\lambda_{\max}$, нм	КПД, %	$I_{100\,000}$, %	I_n , %
PMMA	562	28	0	
COP(MMA-8MMAPOSS 99:1)	568	56	80	
COP(MMA-8MMAPOSS 95:5)	571	59	92	90 _(180\,000)
COP(MMA-8MMAPOSS 91:9)	568	60	92	
COP(MMA-8MMAPOSS 87:13)	568	59	109	126 _(1\,000\,000)
COP(MMA-8MMAPOSS 80:20)	569	57	93	
COP(MMA-8MMAPOSS 70:30)	572	60	90	
COP(MMA-8MMAPOSS 50:50)	572	49	80	
COP(MMA-1MMAPOSS 87:13)	567	52	90	
COP(MMA-1MMAPOSS 80:20)	567	60	106	84 _(120\,000)
COP(MMA-1MMAPOSS 70:30)	563	57	140	86 _(150\,000)
PMMA-8HPOSS (99:1)	570	53	91	
PMMA-8HPOSS (95:5)	570	50	66	

Из таблицы 1.2 видно что, эффективность генерации РМ 567 высока во всех полученных материалах. Усиление лазерной эффективности связано с физикой процесса излучения, привнесенной частицами POSS. При оптимальном соотношении POSS лазерная фотостабильность этих среды увеличивается и не падает после 10^6 импульсов накачки в одну точку образца, достигая 5610 ГДж/моль при плотности энергии накачки 115 мДж/см². Авторы отметили, что увеличение концентрации POSS приводит к снижению эффективности генерации, что может быть связано с увеличением дефектов полимерной цепи. Необходимо учитывать и то, что POSS с функциональностью от 8 до 12 имеют тенденцию к образованию POSS-POSS связей, благодаря наличию полимеризующихся групп, также возможно образование циклических структур. Улучшение генерационных свойств полученных материалов авторы объясняют тем, что до некоторой степени сшивки полимерных цепей ограничивается вращательная и колебательная свобода молекул красителя. То есть, если свободный объем в полимерной матрице будет занят молекулой полностью, то это предотвратит безызлучательный распад красителя. Высокая степень сшивки приводит к снижению свободного объема, молекула частично выходит из него, образуя димеры и ассоциаты более высоких порядков. Размеры этих "свободных объемов" можно менять, используя в синтезе мономеры POSS различной функциональности (8MMA POSS, 1MMA-POSS) .

Добавление неполимеризующихся POSS ведет к ухудшению качества материала из-за нарушения совместимости органической и неорганической фазы и образования неомогенности. Это в свою очередь приводит к снижению лазерной эффективности и уменьшению фотостабильности полученного материала.

Авторы отметили, что улучшается термическая проводимость материала, вследствие наличия в материале кремния, повышается температура стеклования полученного полимера от 117 °С до 186 °С, увеличивается его плотность и показатель преломления, причем последний увеличивается линейно с

повышением содержания POSS в сополимере, материал прозрачен и легко обрабатывается при создании лазерных элементов.

Таким образом, в работах [14, 15, 78], было впервые описано получение полимерного материала для лазерных активных сред, в который в качестве сомономера вводили полиэдральный олигомерный силсесквиоксан с полимеризующимися периферическими группами. Полученный полимер обладал прекрасными оптическими свойствами и высоким уровнем фотостабильности. Однако, содержание POSS в композиции должно быть строго определено.

1.5 Генерация в полимерных пленках

Генерация лазерного излучения в тонких пленках представляет несомненный интерес для создания компактных твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров. Исследование генерации в тонких пленках при фотовозбуждении и определения порога генерации дает возможность выбрать наиболее перспективные соединения для возможности получения генерации на таких структурах при электровозбуждении, например, на основе самоорганизующихся молекул. Такого типа исследования выполнялись ранее группами Chenais S. [82 – 85] и др. Однако следует признать, что до создания органического инжекционного лазерного диода ещё далеко. Причины, прежде всего, в том, что лазерное (вынужденное) излучение очень сильно отличается от спонтанного. Для его реализации в квантовой системе должно быть выполнено три условия: система должна иметь возможность вынужденно излучить свет; в ней должна быть достигнута инверсия населенности уровней – создана «активная» среда не поглощающая, а усиливающая свет; активная среда должна быть помещена в резонатор, обеспечивающий усиление света и получение генерации. Органические молекулы чрезвычайно перспективны с точки зрения создания лазеров. Лазеры на их основе заняли свое место в квантовой электронике, однако, природа и особенности их свечения при

возбуждении электрическим током до сих пор предмет активных исследований ученых.

Если спонтанное излучение при протекании электрического тока в тонкопленочной структуре получено в 1987 г. и с тех пор на основе органических соединений созданы светодиоды, излучающие в широком спектральном диапазоне, в том числе и белый свет, то их вынужденное излучение получено только при фотовозбуждении. Созданы так называемые лазеры с непрямой электрической накачкой [86 – 88]. Они уже находят применение в сенсорике, спектроскопии, фотохимии вследствие своих уникальных свойств и миниатюрности. Кроме того, они представляют предмет глубокого исследования, поскольку успех создания инжекционного лазера невозможен без получения особенностей генерации органических молекул в тонких пленках. Особо остро стоит вопрос создания новых материалов на основе низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений, в том числе полупроводниковых. Последние особенно перспективны, поскольку в них можно добиться характеристик необходимых для получения лазерного излучения.

При разработке органических полимеров, перспективных для создания ЛАС, необходимо учитывать следующие особенности фотофизики в таких системах:

1. Процессы дезактивации органического полимера должны осуществляться в 4-х уровневой схеме, так как стимулированная эмиссия не должна перекрываться со спектром поглощения из основного состояния;
2. Квантовый выход флуоресценции полимера в тонкой пленке должен быть высоким;
3. Наведенное поглощение в канале синглетных и триплетных состояний не должно перекрываться со спектром излучения;
4. Плотность хромофоров в молекулах полимеров должна быть высока, однако взаимодействие цепей в полимере не должно приводить к образованию агрегатов, поглощающих его флуоресценцию.

Большинство сопряженных полимеров удовлетворяет этим условиям в той или иной мере. Однако полифлуорен и сополимеры на его основе являются наиболее перспективными в плане создания лазеров на их основе: квантовый выход флуоресценции в твердом состоянии больше 0,7, константа интеркомбинационной конверсии мала, время жизни триплетного состояния мало, триплет-триплетное поглощение не перекрывается со спектром усиления, фотостабильность высока, сечение стимулированной эмиссии достигает 12000 см^{-1} [89]. Исследование усиленного спонтанного излучения (Amplification spontaneous emission – ASE) органических полупроводящих полимеров на первом этапе легче всего проводить в тонкопленочном волноводе, который может быть сделан на субстрате с более низким коэффициентом преломления, чем у пленки полимера. Усиленное спонтанное излучение выходит с концов волновода. ASE проявляется в резком увеличении интенсивности полосы излучения и её сужении. Такие устройства относят к «беззеркальным лазерам». Введение резонансной обратной связи (feed back) в таком устройстве приводит к созданию излучения с модовой структурой, то есть к созданию классического лазера.

В зависимости от поставленной задачи вынужденное излучение органических полупроводников исследуется в тонких пленках ($\approx 100 \text{ нм}$) [90–97], либо в пленках микронного размера [98–100]. В первом случае одновременно с исследованием вынужденного излучения пленок при фотовозбуждении исследуется электролюминесценция устройств на их основе. Во втором – исследуется возможность создания фотовозбуждаемых лазеров на основе органических полупроводников с непрямой электрической накачкой (излучение неорганических полупроводниковых лазеров или светодиодов – «гибридные лазеры») [87, 88]. Сейчас уже созданы хорошие полимерные лазеры с фотовозбуждением [18, 86, 88, 101–104]. В лучших фотовозбуждаемых лазерах, сделанных на основе молекулярных систем с переносом энергии возбуждения, достигнут достаточно низкий пороговый уровень мощности накачки – 100 W cm^{-2} [105].

Представляется необходимым заметить, что приоритет в данном научном направлении принадлежит не российским ученым, хотя то, что делается в этом направлении в России отличается оригинальностью подхода к созданию, в частности, перспективных органических полимерных материалов [106–109]. Русские ученые активно работают в этом направлении за рубежом [110–112].

Глава 2. Разработка и создание твердотельных активных сред на основе гибридных полимеров

2.1 Выбор объектов исследования

Нами выбраны органические соединения, эффективно излучающие спонтанное и вынужденное излучение в растворах: родамин 6Ж (хлорид и ClO_4^- перхлорат), пиррометен РМ 567, хромен-3 и хромен-13 (производные кумарина). Выбор обусловлен следующими соображениями: родамин 6Ж является соединением, обладающим уникальными характеристиками, позволяющими ему генерировать излучение в растворах как при ламповом, так и лазерном возбуждении: квантовый выход его флуоресценции близок к 1; наведенное поглощение в канале триплетных состояний ($T_1 \rightarrow T_n$) не перекрывается со спектром поглощения и излучения при возбуждении в длинноволновую полосу поглощения; родамин 6Ж имеет высокую фотостабильность и высокую эффективность преобразования излучения накачки при возбуждении в длинноволновую полосу поглощения ($\lambda_{\text{фл}} = 560 \text{ нм}$). Вторым объектом исследования является пиррометен. Этот класс соединений был синтезирован в 1968 г. и использован в 1990 г. специально для создания твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров и действительно сделал переворот в этой области [23, 44, 46]. Это почти идеальный лазерный краситель, у которого низкая скорость внутрисистемной конверсии поддерживается отсутствием конъюгации через атом бора. В мире очень активно исследуется фотофизика пиррометенов [113, 114]. Хорошо развита химия этого класса соединений [115, 116]. Однако до сих пор актуальна задача создания оптимальной матрицы для пиррометенов, позволяющей достичь характеристик твердотельных сред, не уступающим растворам (эффективность преобразования, ресурс работы).

Третий класс соединений, изученных в растворе – хромены. Эти соединения излучают в диапазоне спектра, обуславливающим возможность использования его в фотодинамической терапии (608-610 нм), имеют достаточно высокую эффективность излучения в растворе (КПД достигает 40%). Генерация в твердотельных средах, допированных хроменами, получена впервые в нашей работе.

2.2 Синтез гибридных полимеров на основе выбранных соединений

В основу методов синтеза твердотельных активных сред на основе органических соединений положены методы синтеза гибридных полимеров разработанных в группе А. Costela [11– 18]. Однако нами в них внесены изменения, позволяющие значительно улучшить характеристики активных сред (защищенно «ноу-хау»). Использовался метод блочной радикальной полимеризации мономеров (ММА и ГЕМА) с применением инициатора этой реакции АИБН. Для создания гибридных полимеров использовался метод синтеза *in situ* с тетраэтоксисиланом (TEOS) [1, 73, 117], а также метод синтеза с использованием полифункционального POSS [14, 15, 78]. Последний метод является более перспективным в силу своей простоты и сокращения времени синтеза. Люминофоры (родамин 6Ж, пиррометен 567), мономеры и инициатор радикальной полимеризации использовались фирмы «Aldrich». Синтез хроменов был проведен в НИОПИК и защищен патентом [118] соавторами нашей работы [25].

Синтез органических и гибридных полимеров

Специфической особенностью полимеров является то, что их оптические свойства сильно зависят от наличия в исходных мономерах примесей и загрязнений. Поэтому очистка мономеров и всех исходных веществ перед синтезом – ключевой момент в создании оптических материалов. Прежде чем приступить к синтезу, надо выполнить следующие операции. Вся стеклянная

посуда, которая планируется использоваться в работе, должна быть обработана смесью Комаровского или «piranha solution» (но не синтетическим моющим средством и не хромовой смесью), затем тщательно промыта дистиллированной водой и высушена при $T = 110-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сухая посуда должна храниться в закрытой емкости во избежание попадания пыли. Вся пластиковая посуда должна выниматься из упаковки непосредственно перед использованием.

Подготовка реактивов

1. Метанол ($T_{\text{кип}}=64,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) выдерживают несколько дней над молекулярными ситами 3А или 4А. Затем перегоняют с дефлегматором, отбирая среднюю фракцию. Метанол перегоняется непосредственно перед использованием. Молекулярные сита необходимо прокалить при $T = 550-600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов.

2. Инициатор радикальной полимеризации 2, 2' – азобис(изобутиронитрил) (АИБН) перекристаллизовывается из метанола. Растворение инициатора в метаноле проводят при комнатной температуре и охлаждают до $T = -18 \sim -30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выпавшие кристаллы АИБН отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают холодным ($-18 \sim -30\text{ }^{\circ}\text{C}$) метанолом и сушат под вакуумом в течение суток. Сухой АИБН помещают в герметично закрывающуюся посуду и хранят в холодильнике.

3. Метилметакрилат (ММА) полимеризуется до конверсии $\sim 5\%$ и перегоняется под вакуумом в токе аргона с дефлегматором. Отбирается средняя фракция. Температура кипения мономера при перегонке - не более $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. ММА перегоняется непосредственно перед синтезом.

4. 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЕМА) полимеризуется до конверсии $\sim 5\%$ и перегоняется под вакуумом в токе аргона с дефлегматором. Отбирается средняя фракция. Температура кипения мономера при перегонке - не более $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Перегнанный ГЕМА можно хранить в холодильнике сутки.

5. Аргон должен быть осушен патроном с молекулярными ситами 3А или 4А.

6. Тетраэтоксисилан (ТЭОС) перегоняется с дефлегматором, отбирается средняя фракция $T_{\text{кип}} = 168\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7. Красители использовали без предварительной очистки во всех случаях. Без предварительной очистки использовали и 8ММА-ПОСС.

8. 0,4 N раствор соляной кислоты для гидролиза был приготовлен из фиксанала. Для разведения использовалась бидистиллированная вода.

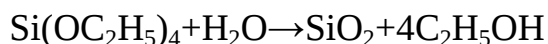
Синтез образцов органического полимера (поли(метилметакрилат-со-2-гидроксиэтилметакрилата)).

К рассчитанному количеству ММА и ГЕМА добавляется адекватное количество АИБН (0,1 - 0,5 %) и краситель. Все вещества тщательно перемешиваются на магнитной мешалке в закрытой посуде 20-30 мин. Полученный раствор фильтруется через PTFE-фильтр 0,2 мкм в полипропиленовый контейнер, продувается сухим аргоном в течение 5 мин и закрывается крышкой.

Герметично упакованный контейнер с раствором выдерживается сутки при комнатной температуре, а затем помещается в термостат с температурой 40 °C. Температура в термостате повышается на 5 ° в сутки до 80 °C, а затем снижается с такой же скоростью до комнатной. Твердые образцы вынимаются из контейнера.

Синтез образцов гибридного полимера с использованием тетраэтоксисилана

Предварительно проводится гидролиз ТЭОС:



Молярные соотношения:

$$[\text{HCl}]:[\text{ТЭОС}] = 1,85 \times 10^{-2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{ТЭОС}] = 2$$

Требуемое количество холодного ТЭОС помещается в пластиковую (или стеклянную) посуду. При очень интенсивном перемешивании (на магнитной мешалке) медленно добавляется рассчитанное количество 0,4 N раствора HCl.

Скорость перемешивания должна быть такой, чтобы не было повышения температуры в реакционной смеси. После добавления всего количества раствора кислоты перемешивание длится еще 30 мин. После этого емкость с гидролизованным ТЭОС помещается в холодильник (-18°C) на 2-2,5 часа. Такой температурный режим позволяет максимально замедлить скорость поликонденсации гидролизата

К рассчитанному количеству ММА и ГЕМА добавляется адекватное количество АИБН (0,1-0,5 %) и краситель, смесь хорошо перемешивается на магнитной мешалке в закрытой посуде 20-30 мин. Затем этот раствор очень медленно по каплям на максимальной скорости перемешивания добавляется к нужному количеству гидролизованного ТЭОС. После добавления всего количества смеси мономеров раствор перемешивается еще 30 мин на максимальной скорости в закрытой посуде.

Полученная смесь фильтруется через PTFE-фильтры 0,45 мкм, а затем 0,2 мкм в полипропиленовый контейнер, продувается аргоном 5 мин и герметично закрывается. Раствор с контейнером выдерживается при комнатной температуре сутки, помещается в термостат с $T = 35^{\circ}\text{C}$ и выдерживается 6-7 дней, затем температуру поднимают до 40°C и выдерживают еще 6-7 дней до полного гелирования смеси. После этого температура повышается с шагом 5° в сутки до 80°C и снижается с такой же скоростью до комнатной температуры. Твердые образцы вынимаются из контейнеров.

Синтез органического полимера (поли(метилметакрилата-со-гидроксиэтилметакрилата)) в аэрогеле

Блок аэрогеля помещается в специальную кювету, которая откачивается в течение 36 часов сначала форвакуумным, а затем диффузионным насосами для удаления адсорбированного воздуха и воды. Контроль за уменьшением количества воды осуществляется по спектрам пропускания образца. Затем вакуумированный блок аэрогеля насыщается парами ГЕМА. Кювета с аэрогелем помещается в аргоновый бокс, открывается и заливается смесью

мономеров с инициатором и красителем, выдерживается до наступления прозрачности аэрогеля (примерно 7-10 дней) при $T = -18^{\circ}\text{C}$. После этого кювета с аэрогелем и смесью мономеров закрывается герметично, помещается в термостат, в котором идет полимеризация органического полимера.

2.3 Технология механической обработки твердотельных активных элементов на основе синтезированных полимерных композитов

Поскольку полимеры достаточно хрупкие и чувствительны к нагреванию, обычные способы изготовления оптических элементов непригодны. Температура резания является одним из важнейших физических факторов обработки, так как от ее уровня зависит степень термической деструкции оптических полимерных изделий. Термическая деструкция, которая активно развивается при температурах выше 80°C , играет отрицательную роль в формировании поверхностного слоя и функциональных свойств оптических изделий. Кроме того ПММА, а также его сополимеры с ГЕМА достаточно критичны к выбору применяемых при обработке растворителей. Нами была разработана технология изготовления полимерных образцов, позволяющая добиться оптических параметров активных элементов с минимальными изменениями структуры образца.

Механическая обработка полимерных заготовок производилась с учетом минимизации механических и температурных нагрузок. На первом этапе полимерная заготовка зажималась в цанговый держатель и из нее вырезался цилиндр длиной 11 мм. Эта операция проводилась на токарном станке с помощью дисковой фрезы толщиной 0,5 мм при скорости вращения 100 об/мин.

Для обеспечения параллельности граней операция проводилась без изменения крепления образца. Далее полученные заготовки шлифовались на шлифовально-полировальной машине Phoenix 4000 (Buehler). Последовательно использовались шлифовальные круги с размером абразива от 50 до 10 мкм. При этом скорость вращения диска составляла 50 об/мин а сила прижима образцов

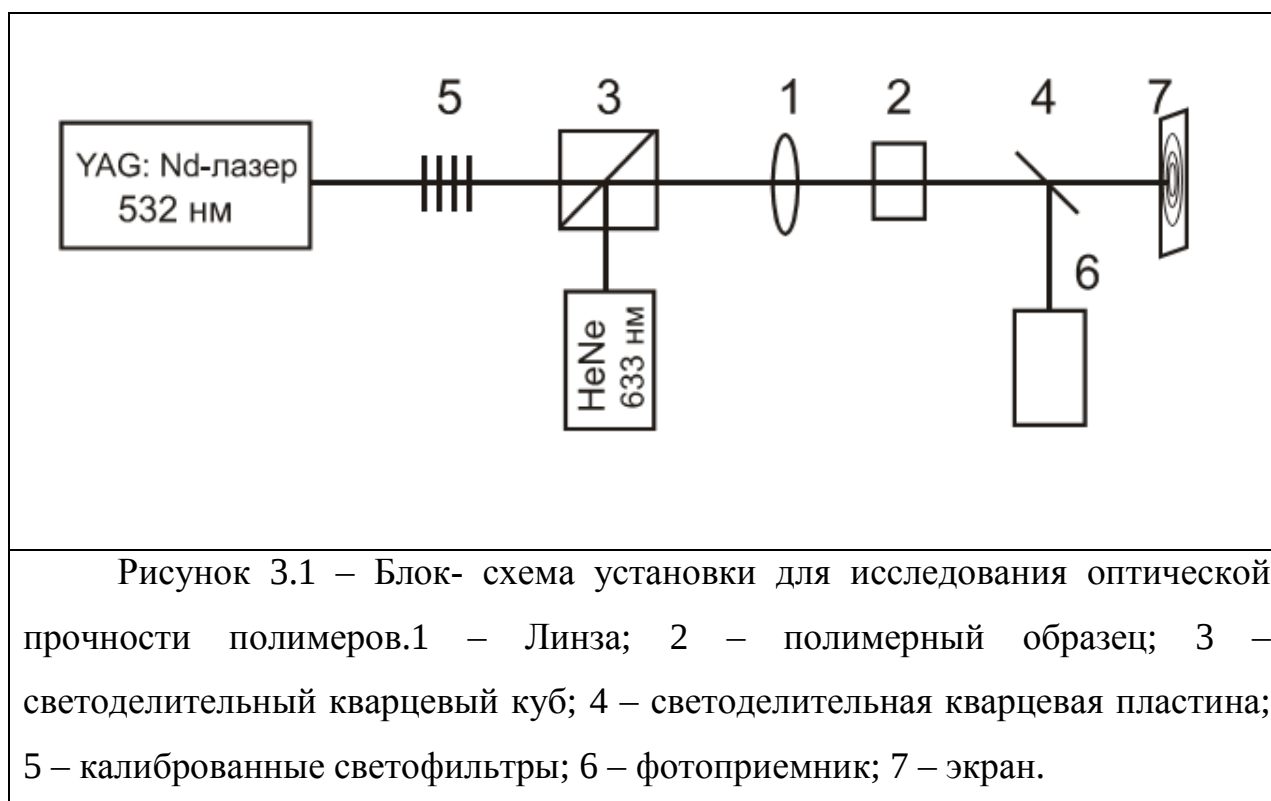
1 кг/см². Полировка полученных образцов проводилась на дисках trident polishing cloth алмазной пастой с размерами частиц 3 мкм. Финальная полировка осуществлялась на дисках mastertex с помощью полировальной жидкости с размерами частиц 0,05 мкм. Далее полученные образцы склеивались между собой низкотемпературным клеем на основе битумной смолы и зажимались в специальный держатель. Эта сборка обрабатывалась на фрезерном станке для формирования на боковой поверхности цилиндров фронтальной плоскости, в которой происходит возбуждение активных элементов при поперечной схеме накачки. Шлифовка и полировка этой плоскости проводилась по схожей схеме, что и боковых граней. Поскольку для получения высокого качества излучения необходима хорошая степень обработки рабочих граней с соблюдением плоскостности на ребре, вблизи которого и развивается генерируемое активными элементами излучение, обработка фронтальной плоскости производилась в сборке с использованием дополнительных элементов, расположенных по краям сборки. Качество обработки и плоскостность получаемых активных образцов проверялись на микроскопе Centaurus и интерференционном микроскопе МИИ-4. Радиус кривизны плоскостей на рабочих ребрах образцов не превышал 0,5 мкм. В качестве растворителя для полировальных паст и снятия битумного клея использовался ундекан, не взаимодействующий с материалом образца и обладающий достаточно низкой летучестью.

В статье [31] нашими соавторами исследовано оптическое качество образца ЛАС, содержащего 5% 8MMA-POSS и допированного РМ 567. Было установлено, что полученные интерферограммы характеризуют достаточно удовлетворительное качество полимерного образца. В нем есть зоны, в которых отсутствуют свили, а искривление интерференционной полосы менее 0,1 периода. Такие зоны вполне удовлетворительны для получения генерации при продольной и поперечной накачке.

Глава 3. Установление закономерностей изменения характеристик созданных твердотельных активных сред в зависимости от их состава и метода синтеза

3.1 Определение порога разрушения матриц не допированных красителями

Прежде чем перейти к изложению полученных результатов, остановимся на исследовании лучевой стойкости чистых матриц, на основе которых созданы твердотельные активные среды. На рисунке 3.1 приведена блок – схема установки для исследования лучевой стойкости матрицы. Излучение 2-й гармоники АИГ- Nd^{3+} – лазера фокусировалось линзой 1 с фокусным расстоянием $F=100$ мм на исследуемый образец, представляющий собой цилиндр диаметром 20 мм и толщиной 6 мм. Обработка оптических поверхностей матриц производилась по такой же технологии, как и для твердотельных активных элементов. С помощью делительного кубика 3 по этой же оптической оси подавалось зондирующее излучение HeNe лазера, которое отражалось дихроичным зеркалом 4 на фотоприемник 6. Степень разрушения матрицы определялась по изменению интенсивности зондирующего сигнала. Излучение АИГ- Nd^{3+} – лазера фокусировалось в пятно диаметром $0,4 \times 0,7$ мм с фокусом, расположенным перед поверхностью матрицы. Энергия импульса лазера измерялась в пределах 0,9 - 24 мДж с помощью калиброванных светофильтров 5, при длительности импульса излучения на полувысоте составляла 15 нс.



Измерялась плотность мощности излучения, при которой наблюдался пробой матрицы в режиме одиночных импульсов (W_1) и плотность мощности излучения W_n при которой интенсивность зондирующего сигнала не изменялась в течение 100 импульсов (таблица 3.1).

Порог разрушения матриц составляет 13-20 Дж/см² при одном импульсе воздействия, что говорит о хорошей лучевой стойкости матриц, поскольку рабочая интенсивность возбуждающего излучения не превышает 1 Дж/см². Из таблицы видно, что матрицы на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЕМА) и гибридного нанокompозита на основе метилметакрилата (ММА), ГЕМА и тетраэтоксисилана (ТЭОС) обладают наибольшей лучевой стойкостью.

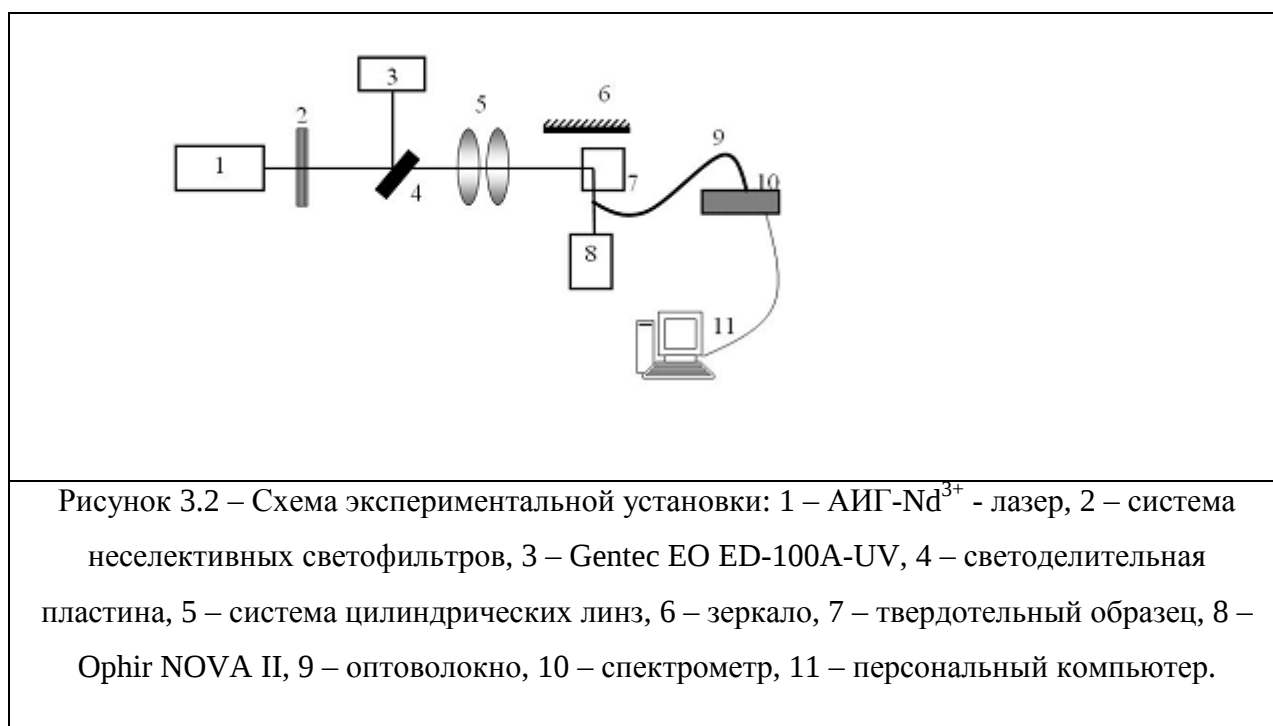
Таблица 3.1– Пороговые значения энергии (E) и плотности мощности энергии (W) полимерных матриц разного состава при воздействии излучением 2-й гармоники АИГ-Nd³⁺ лазера (532 нм)

Матрица	E1, Дж/см ²	E100, Дж/см ²	W1, МВт/см ²	W100, МВт/см ²
ПММА	13,5	0,75	900	50
ПГЕМА	22,5	6	1500	400
П(ММА:ГЕМА, 1:1)	18	3	1200	200
П(ММА:ГЕМА, 1:1 + ТЭОС15 %)	19,5	4,5	1300	300

Примечание - Индекс «1» соответствует энергии (плотности мощности энергии) одного импульса, при которой возникают микроразрушения в полимерной матрице; «100» - энергии одного импульса (плотности мощности энергии), при которой не наблюдалось микроразрушений после 100 импульсов воздействия.

3.2 Экспериментальной стенд для измерения спектральных и генерационных характеристик

Лазерную активность органических люминофоров в растворах и матрицах исследовали на установке, схема которой приведена на рисунке 3.2. Излучение 2-й гармоники АИГ-Nd³⁺ - лазера (532 нм) фокусировалось на активную среду в поперечном варианте.



Энергия в импульсе составляла от 0 до 200 мДж, длительность импульса 10-12 нс, частота следования импульсов варьировалась от 1 до 10 Гц, плотность мощности возбуждающего излучения могла изменяться от 50 кВт/см² до 30 МВт/см², в зависимости от целей и условий эксперимента.

Для всех образцов при различных плотностях мощности (получаемых использованием различных неселективных светофильтров) измерялись следующие величины: энергия импульса накачки, регистрируемая прибором Gentec EO ED-100A-UV – G, мДж; энергия генерируемого импульса, регистрируемая прибором Ophir NOVA II – E, мДж.

Плотность мощности (W МВт/см²) вычислялась по формуле

$$W = \frac{E^k}{S\tau}$$

где S – площадь ожога на фотобумаге в мм², τ – длительность импульса накачки в нс.

Фактическая энергия накачки вычислялась как

$$E^k = G \cdot k$$

где G – показания измерителя энергии Gentec EO ED-100A-UV в мДж, k – калибровочный коэффициент, получаемый при настройке экспериментальной установки по формуле

$$k = \frac{E}{G}$$

где E – показания измерителя энергии NOVA II в процессе калибровки;
 G – показания измерителя энергии Gentec EO ED-100A-UV в мДж.

КПД вычислялся как:

$$\eta = \frac{E^{\text{las}}}{E^{\text{k}}}$$

где E^{las} – показания измерителя энергии NOVA II при измерении энергии генерации.

По полученным данным строились зависимости КПД генерируемого излучения от плотности мощности накачки, импульса генерируемого и возбуждаемого излучения от времени, исследовались спектральные характеристики.

3.3 Твердотельные активные среды на основе гибридных полимеров полученных методом In Situ

Генерационные характеристики представлены в таблице 3.2 структурные формулы лазерных красителей и прекурсоры для синтеза полимерных матриц, а также фото готовых образцов представлены на рисунке 3.3.

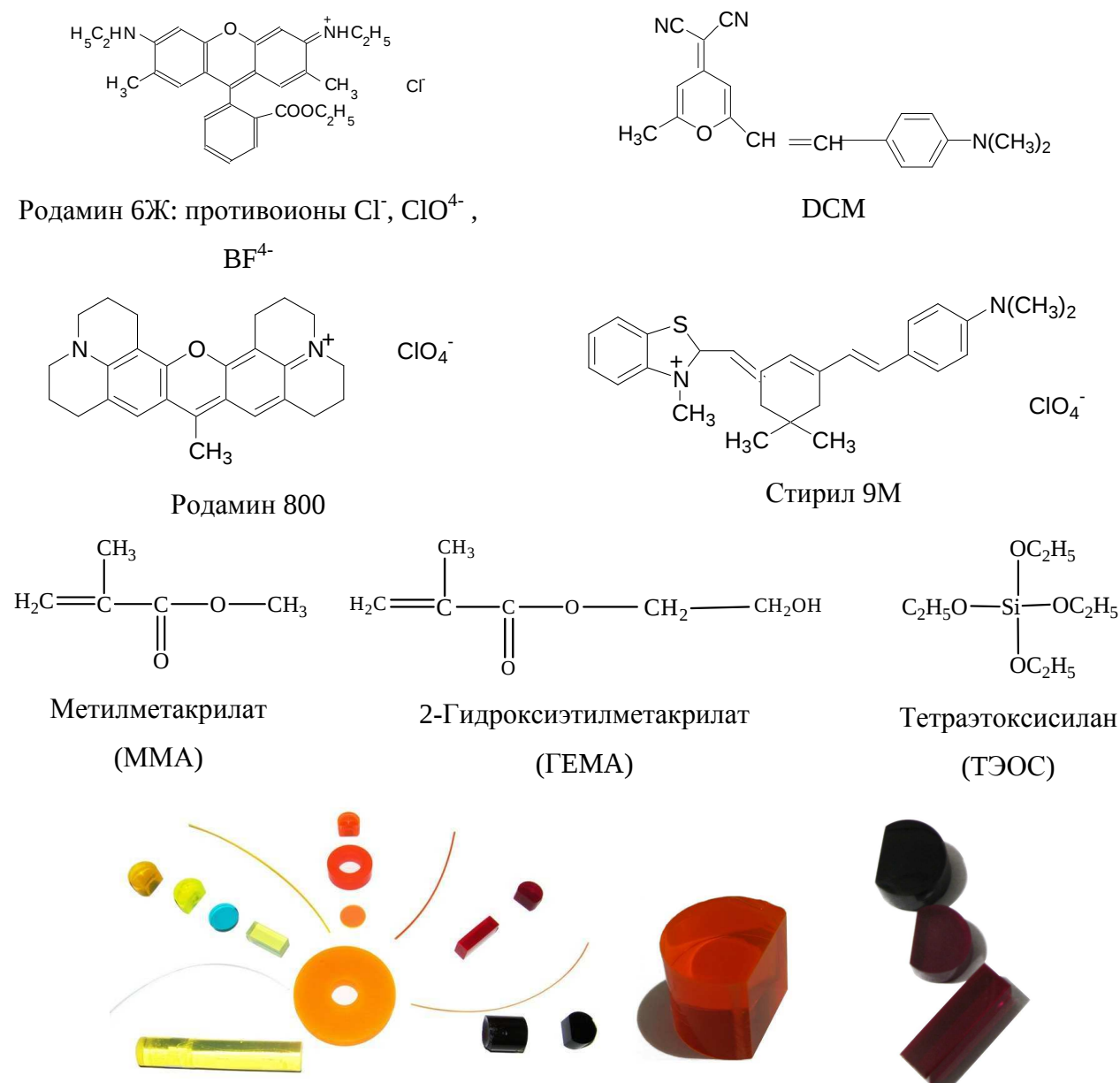


Рисунок 3.3 – Структурные формулы люминофоров и мономеров для синтеза твердотельных элементов и фото полимерных активных сред.

Из представленных данных видно (таблица 3.2), что диапазон излучения созданных твердотельных активных сред составляет 575–820 нм. Эффективность преобразования и ресурс работы твердотельных активных сред определяются оптимальной композицией - лазерный краситель: состав матрицы. Видно, что нет универсальной матрицы для создания высокоэффективных и фотостабильных активных сред перестраиваемых лазеров. Для каждой молекулы оптимальной может быть только определенная композиция. Это связано с особенностями излучения органической молекулы в той или иной среде, влиянием на нее межмолекулярных взаимодействий и т.д.

Таблица 3.2 – Генерационные характеристики активных сред твердотельного перестраиваемого лазера на основе органических соединений с накачкой $\lambda=532$ нм.

Соединение	Матрица, растворитель	$W=30 \text{ МВт/см}^2$			$W=9 \text{ МВт/см}^2$		
		λ_g , нм	КПД, %	$P_{0,5} \times 10^{-3}$ имп	λ_g , нм	КПД, %	$P_{0,5} \times 10^{-3}$ имп
Р6Ж(Cl ⁻)	"Этанол	575	52		575		
	П(ММА:ГЕМА,1:1)	583 579-576	44 31	92 25	597-590	32	22
	П(ММА:ГЕМА,1:1) +ТЭОС (15 %)	583-580	36 (41 др об)	46 (>100)	580-582	41	>100
	Аэрогель				587	21	>100
Р6Ж(ClO ₄ ⁻)	Этанол	575	61				
	П(ММА:ГЕМА,1:1)		50	>100	588-589	50	>100
	П(ММА:ГЕМА,1:1 +ТЭОС 15 %)		46	50	580-582	41	>100
Р6Ж(BF ₄ ⁻)	Этанол						
	П(ММА:ГЕМА,1:1)	582-586	32	53	583	42	90
	П(ММА:ГЕМА,1:1 +ТЭОС 15 %)	592-587	50	46	590	42	>100
DCM	Этанол	635	40				
	Этилацетат	607	32				
	ПММА	603	24	3,2	602-604	21	10
	П(ММА:ГЕМА,85:15)	605	33	10	604	33	42
	П(ММА:ГЕМА, 1:1)	608	25	18	608	26	65
	П(ММА:ГЕМА, 1:1)*	610	22	50	610	32	>100
	П(ММА:ГЕМА,1:1)	615	36	9	614	30	20

	+ТЭОС 10 %), pH=6						
	П(ММА:ГЕМА,1:1 +ТЭОС 10 %), pH=2	618	10	2,5	617	8	5
Оксазин 1	П(ММА:ГЕМА, 9:1)*	739	33	1,2			
	П(ММА:ГЕМА,1:1 +ТЭОС 15 %)	731	14	0,6			
	П(ММА:ГЕМА,1:1 +ТЭОС 15 %)*	730	30	0,75			
P800	Этанол**	788	7				
	П(ММА:ГЕМА,9:1)**	787	17				
	П(ММА:ГЕМА,1:1)**	791	20				
Стирил 9М	Этанол	812	15				
	П(ММА:ГЕМА,95:5)	820	15	25			
Примечание – Концентрация красителя $C=10^{-3}$ М, * - $C=2 \times 10^{-3}$ М; ** - $C=5 \times 10^{-3}$ М; W – плотность мощности накачки, λ_g – длина волны генерации; $P_{0,5}$, - Ресурс работы активной среды: количество импульсов накачки при котором КПД генерации падает вдвое. Аэрогель любезно предоставлен коллегой из института катализа СО РАН Данилюком А.В.							

Так, твердотельные активные среды на основе родамина 6Ж (Cl^-) генерируют с высокой эффективностью и фотостабильностью именно в гибридных материалах. В то время как для родамина 6Ж (ClO_4^-) перспективны композиции как с сополимером П(ММА:ГЕМА, 1:1), так и с гибридным нанокомпозитом. Создание оптимального соотношения эластичных и жестких мономеров в полимерном материале приводит к улучшению генерационных характеристик активной среды. Свободные объемы между полимерными цепями обеспечивают эффект «клетки» для молекулы красителя, препятствуя его распаду. К тому же наличие ГЕМА в композиции увеличивает растворимость родамина, предотвращая образование его агрегатов.

Все вышесказанное хорошо подтверждается результатами по созданию твердотельных активных сред на основе замещенного пирана (DCM). DCM в ПММА имеет довольно низкий ресурс работы (10×10^3 импульсов). При сополимеризации ММА с ГЕМА ресурс работы активной среды возрастает. Для DCM ($C=10^{-3}$ М) в П(ММА:ГЕМА, 1:1) он равен 65×10^3 импульсов. Попытка внедрить краситель в гибридную матрицу не привела к улучшению генерационных характеристик материала. Остаток кислоты, добавляемой для протекания реакции гидролиза – конденсации неорганического прекурсора

(ТЭОС), приводит к снижению рН в композиции (рН = 2) и, как следствие, к резкому падению эффективности преобразования (до 8 %) и ресурса активной среды (до 5000 импульсов). Но, впрочем, такое поведение молекулы ДСМ возможно объяснить и тем, что она обладает свойствами полиенов, поэтому легко претерпевает конформационную изомеризацию в полярных средах, ведущую к безызлучательной конверсии $S_1 - S_0$ и сопровождающуюся снижением квантового выхода флуоресценции. Возможно также диспропорционирование в молекулы красителя пиранового цикла, несмотря на его стабилизацию заместителями. Нейтрализация соляной кислоты пиридином до рН=6 также не привела к повышению качества оптического материала. При такой кислотности среды в системе при протекании гидролиза образуются крупные частицы, которые сразу агрегируют, превращаясь в гель. Процессы гидролиза и поликонденсации невозможно разделить, материал получается неоднородным, и, как следствие, падает ресурс.

Несомненный интерес представляет возможность создания твердотельной активной среды лазера на основе кварцевого аэрогеля (далее по тексту аэрогель). Аэрогель-это легкий высокопористый материал, обладающий рядом уникальных физических свойств. Структуру аэрогеля образуют сферические кластеры SiO_2 , формирующие трехмерную сетку. Типичные аэрогели имеют объем пор $3,2 \text{ см}^3/\text{г}$, площадь поверхности пор $415 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 20 нм, твердость 5,7 МПа, прозрачность на 900 нм – 40 %. Аэрогель пропитывался раствором молекулярной композиции и синтез органического полимера осуществлялся в его порах. Ресурс работы активной среды на основе аэрогеля и полимера допированной родамином 6Ж (Cl^-) высок – много более 100×10^3 импульсов, однако эффективность преобразования достигает 21 %, что может быть связано с худшей оптической прозрачностью материала из-за трудностей равномерного заполнения пор и возможного рассеяния излучения, т.к. среда является гетерогенной. Возможно, что полимеризация в объеме микропор малого размера существенно отличается от блочной полимеризации в макрообъемах: в микропорах затруднен доступ мономера к области реакции,

мономер в процессе полимеризации дает сильную усадку, что может приводить к отслаиванию полимера от поверхности пор.

На рисунке 3.4 приведены графические результаты выполненных исследований. Видно, что для родамина 6Ж в гибридном полимере ресурс работы активной среды значительно возрастает (рисунок 3.4 а, кр. 1, 2). Перспективна и матрица на основе разных мономеров (ММА+ГЕМА) (рисунок 3.4 в). Что касается активной среды на основе аэрогеля, то видно, что ресурс активной среды на его основе возрастает. Однако из-за неоднородности материала растут потери на рассеянии излучения накачки и эффективность преобразования уменьшается. Выше описанная ситуация с влиянием на лазерную активность DCM матриц различного состава также отражается на рисунке 3.4 г.

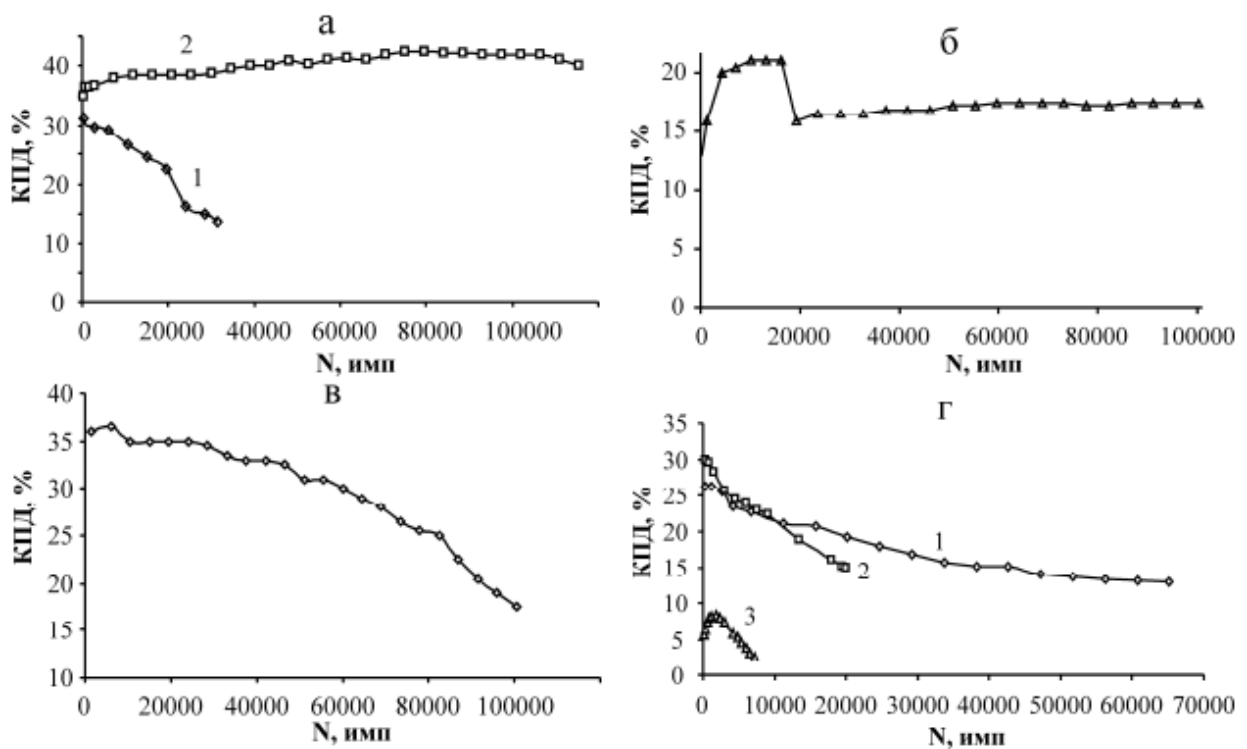


Рисунок 3.4 – Зависимость лазерной эффективности твердотельных активных сред от количества вкачанных импульсов накачки. а) Р6Ж Cl^- в П(ММА+ГЕМА 1:1) – кр.1, в П(ММА+ГЕМА 1:1)+ТЭОС 15 % - кр.2; б) Р6Ж Cl^- в аэрогеле; в) Р6Ж ClO_4^- в П(ММА+ГЕМА 1:1); г) DCM в в П(ММА+ГЕМА 1:1) –кр.1, (верхняя) в П(ММА+ГЕМА 1:1)+ТЭОС 10 % , pH = 6 - кр.2; средняя в в П(ММА+ГЕМА 1:1)+ТЭОС 10 % , pH = 2 кр.3

Особо следует остановиться на необходимости строго придерживаться технологии синтеза органо-неорганических полимеров и активных сред на их основе. В таблице 3.3 приведены результаты влияния времени синтеза и концентрации инициатора реакции полимеризации на характеристики активных сред созданных материалов.

Видно, что сокращение времени синтеза и концентрации инициатора реакции полимеризации приводят к изменению характеристик лазерных сред одного и того же лазерного красителя. Исследование структуры этих материалов показало, что кремниевая сетка с коротким временем синтеза (меньше одного месяца) не успевает образовываться, и это, несомненно сказывается на лазерных характеристиках активной среды. Кроме того, размеры ячеек сетки ("свободные объемы") должны быть оптимальными для активных органических молекул. Он зависит от типа мономеров, из которых будет формироваться полимер, степени их "сшивания". Если свободные объемы не позволят молекулам образовывать какого-либо типа ассоциаты, излучательная способность которых падает – лазерная способность активной среды растет.

Таблица 3.3 – Генерационные характеристики твердотельных активных сред на основе гибридных полимеров при накачке излучением 2-ой гармоники АИГ-Nd3+ лазера (532 нм)

Люминофор	Состав матрицы	$\lambda_{\text{ген}}$, нм	КПД, %	P_{50} , имп	P_{90} , имп	Примечание
Родамин 6Ж(Cl^-) ($C=10^{-3}$ М)	Этанол	575	52	-	-	I серия
	П(ММА:ГЕМА) (1:1)+ТЭОС 15 %	578	41	75×10^3 * 27×10^3 **	140×10^3	
	П(ММА:ГЕМА) (1:1)	573	42,5	14×10^3		
Родамин 6Ж (ClO_4^-) ($C=10^{-3}$ М)	Этанол	575	61	-	-	II серия
	П(ММА:ГЕМА) (1:1)+ТЭОС 15 %	587	53	37×10^3		
	П(ММА:ГЕМА) (1:1)	583	60	5×10^3		

Примечание – I серия – время синтеза ≥ 2 месяца; II серия – время синтеза ≤ 1 месяца; * концентрация инициатора полимерной реакции АИБН(0,1 %; **-0,2 %).

В таблице 3.2 приведены результаты для молекул, излучающих в красном диапазоне спектра (оксазин 1, Родамин 800 стирил 9М), которые свидетельствуют о том, что для них не созданы благоприятные условия в матрицах, их лазерная стабильность низка.

Исследование структуры гибридных полимеров

Не менее важным представляется всестороннее комплексное исследование структуры синтезированного материала, т.к. только при понимании механизма образования той или иной его структуры можно оптимизировать условия синтеза.

ИК-Фурье спектроскопия

На рисунке 3.5 приведены ИК-Фурье спектры, записанные на отражение, а также в таблетках с KBr исследованных гибридных полимеров и высокопористого аэрогеля кремния. Интерес к аэрогелям вызван работами [119, 120], в которых показана возможность создания гибридных материалов на их основе. Установлено, что в спектре аэрогеля кремния и гибридного полимера проявляется колебания Si-O-Si с частотой 808 см^{-1} и 806 см^{-1} соответственно. В чистой матрице П(ММА:ГЕМА 1:1) эта частота отсутствует.

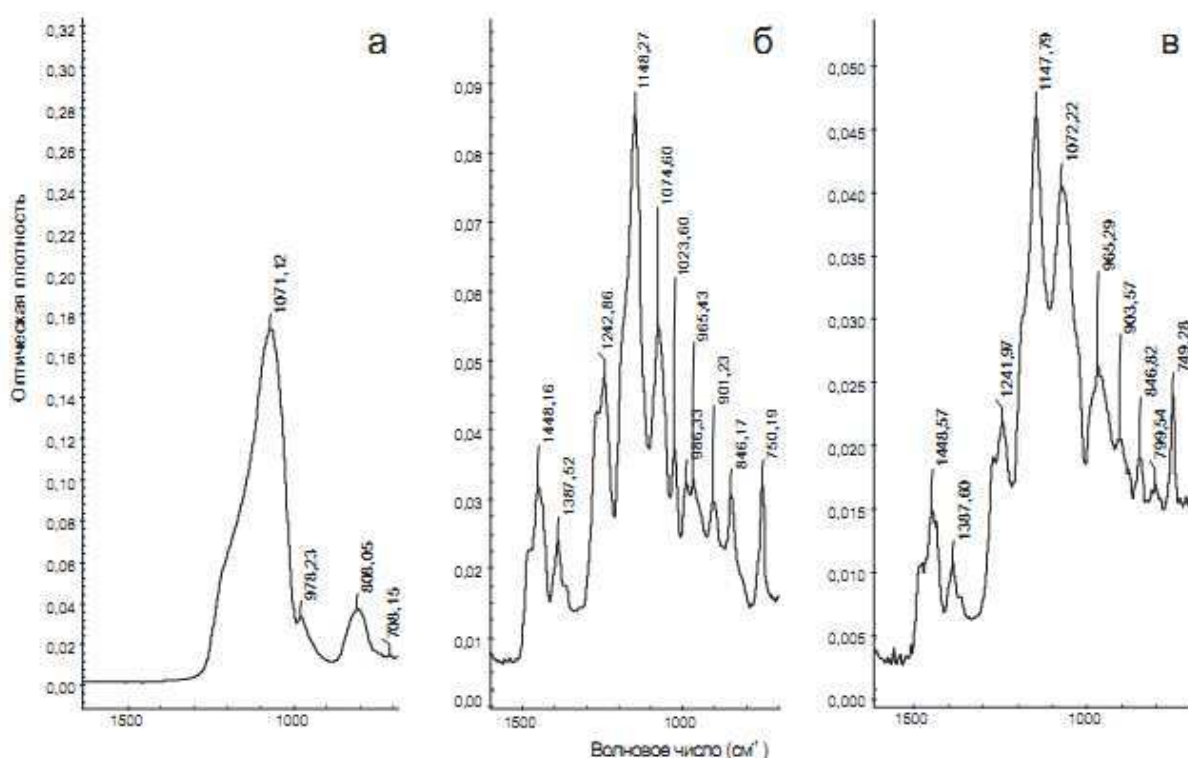


Рисунок 3.5 – ИК – спектры аэрогеля (а), органического полимера П(ММА:ГЕМА, 1:1) (б), гибридного материала П(ММА:ГЕМА, 1:1)+ ТЭОС 15 % (в).

Кроме того, в ИК-спектрах гибридных полимеров и аэрогеле кремния проявляются колебания Si-O-Si тетраэдральной структуры (1072^{-1} и 1073 см^{-1}) и колебания Si-O-Si в открытой цепи [121].

Рентгенографическое исследование.

Исследование фазового состава и структурных параметров гибридных полимеров и аэрогеля кремния проводили на дифрактометре XRD-6000 на CuK_2 – излучением, использовалась база данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.4. Результаты рентгенографического исследования структуры гибридных материалов (рисунок 3.6) показали, что для гибридных материалов I-ой серии наблюдается кристаллическая ($2\theta = 12,15^\circ$) и аморфная области ($2\theta = 20,0^\circ$; $30,0^\circ$; $42,5^\circ$). Для гибридных материалов серии II кристаллической области не наблюдается. Подобные результаты получены для гибридных материалов в работе [28].

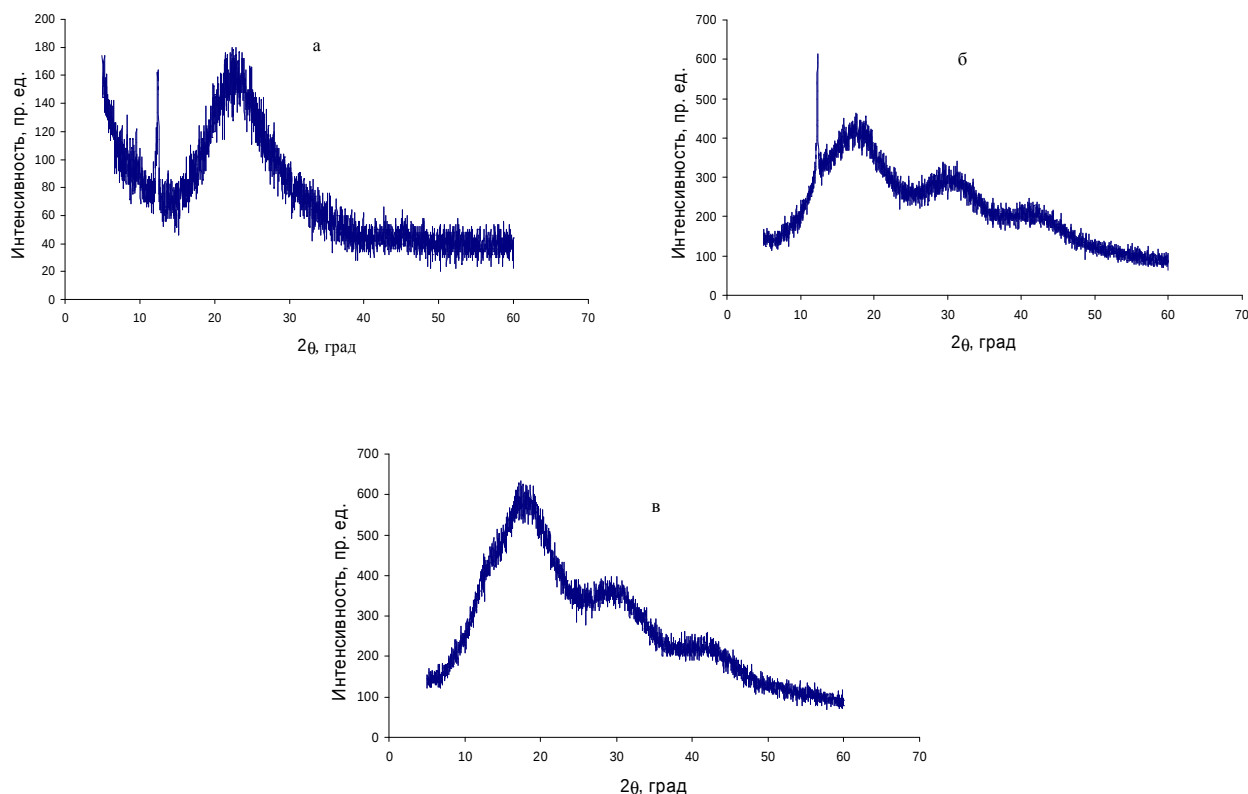


Рисунок 3.6 – Рентгенограммы аэрогеля (а) и гибридных материалов, синтезированных в течение 2-х (б) и 1-го (в) месяцев.

Подобные результаты получены для гибридных материалов на основе полиуретана в работе [28]. Проведенные авторами масс-спектроскопические исследования этого материала позволяют предположить, что кристаллические рефлекс (пики) принадлежат полиэдральным силсесквиоксанам, которые являются наноструктурированными молекулярными системами, имеющими кристаллическую ячейку и способность агрегироваться и формировать нанокристаллы. В то же время гибридные материалы не являются индивидуальными соединениями. Согласно масс-спектроскопическим исследованиям в нем содержатся также олигосилсесквиоксаны со значениями массы, не соответствующими полиэдральным структурам, вследствие чего профиль широкоугольной рентгеновской дифрактограммы содержит как кристаллические рефлекс, так и аморфное гало.

Термогравиметрические исследования

Проведенные термогравиметрические исследования показали, что гибридные полимеры серии I имеют более высокую температуру стеклования: для органического полимера П(ММА:ГЕМА 1:1), допированного родамином 6Ж(Cl⁻) $T_{ст} = 115,25\text{ }^{\circ}\text{C}$, то для гибридного полимера П(ММА:ГЕМА 1:1) + ТЕОС 15 % + родамин 6Ж(Cl⁻) (концентрация инициатора 0,1 %) $T_{ст} = 153\text{ }^{\circ}\text{C}$. Повышение $T_{ст}$ для гибридных полимеров наблюдалась и в [122]: так, для чистого полимера П(ГЕМА) $T_{ст} = 87\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время, как для гибридного полимера П(ГЕМА) + ТРИЭОС(10 %) – $T_{ст} = 99\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Процесс термического превращения гибридной матрицы проходит три стадии: первая идет в интервале температур 50-200 °С, при этом потеря массы составляет 5 % как для чистого органического сополимера, так и для гибридного сополимера (Рисунок 3.7).

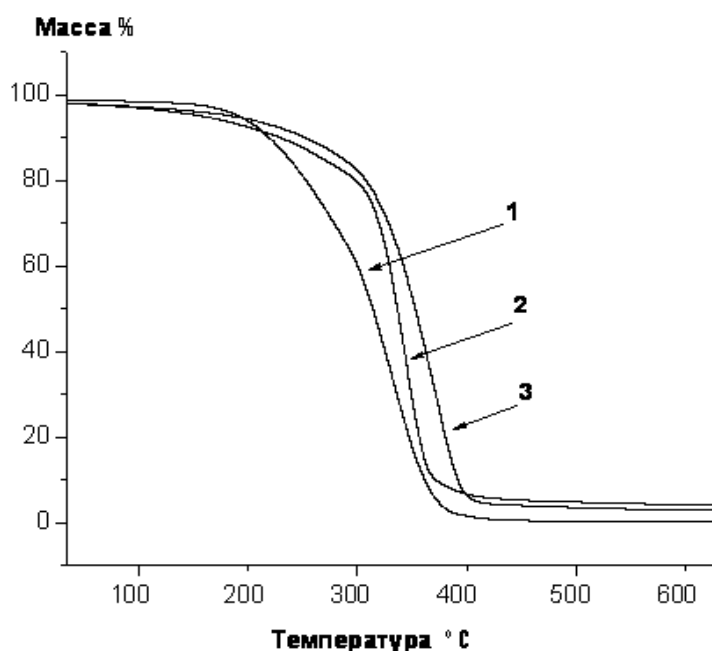
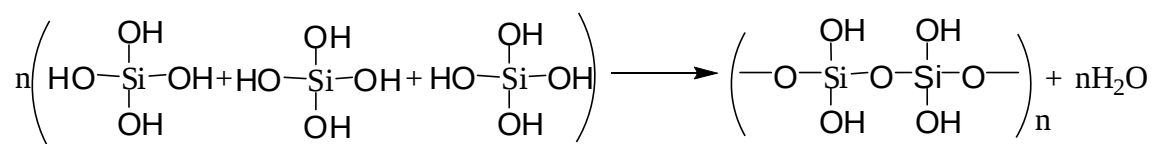
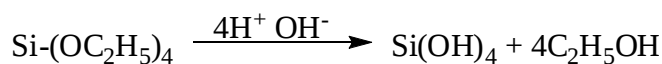


Рисунок 3.7 – Зависимость изменения массы от температуры. Скорость нагревания образцов 10 град/мин. 1- Сополимер (ММА + ГЕМА) + родамин 6Ж (Cl⁻), 2- гибридный материал ММА + ГЕМА) + 15 % ТЭОС без красителя, 3- гибридный материал – сополимер (ММА + ГЕМА) + 15 % ТЭОС + родамин 6Ж (Cl⁻)

На второй стадии в интервале температур 200-400 °С наблюдается быстрая потеря массы (90 %), соответствующая термической деструкции полиакрилатов со скоростью разрушения, зависящей от окружения полимерных цепей. Видно, что разрушение сополимера (ММА + ГЕМА) идет с более высокой скоростью, чем разрушение гибридных сополимеров. При повышении температуры до 1000 °С остается сухой остаток, состоящий из оксида кремния и по нему можно определить из термограммы реальное содержание неорганической компоненты в гибридных материалах, теоретические оценки % содержания ТЭОС и экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии.

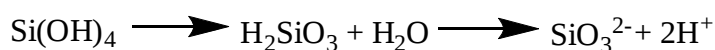
Таким образом, данные термогравиметрического исследования также подтверждают образование гибридного материала.

Анализ литературных данных [70, 123] и результатов проведенного исследования позволяет представить картину образования гибридного материала следующим образом. В процессе гидролиза ТЭОС образуется кремниевая кислота, которая может полимеризоваться следующим образом:

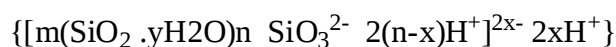


В результате образуется неорганический полимер общей формулы $n\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$.

Одновременно может идти реакция:



приводящая к образованию вязкого золя кремниевой кислоты, который состоит из мицелл такого строения:



При созревании золя такие частицы в состоянии сконденсироваться, образуя непрерывную, распространяющуюся по всей среде переплетенную

объемную сетку разветвленных цепочек. При сформировавшейся сетке из частиц аморфного SiO_2 , содержащего на поверхности силанольные группы, в процессе перераспределения тепла играет роль и состояние молекул полимера. Для переноса тепла от макромолекул необходимо, чтобы органическая часть гибридного материала была связана ковалентными, либо какими-то другими (например, водородными связями). Взаимодействие органической и неорганической фазы в таких материалах осуществляется посредством образования водородных связей между силанольной и карбонильной группами [123]. Можно предположить, что гибридная сетка состоит из очень рыхлого геля кремнезема, образованного сросшимися аморфными частицами SiO_2 и содержащего на поверхности силанольные группы, а также связанных с ним водородными связями областей полимера, в которых при возбуждении выделяется большое количество тепла.

Таким образом, нами синтезированы гибридные полимеры, допированные органическими люминофорами и перспективные для использования в качестве активных сред перестраиваемых лазеров.

Показано, что гибридные материалы имеют высокую оптическую однородность, что обуславливает высокие КПД преобразования активных сред (сравнимые с растворами).

Ресурс работы активных сред на основе гибридных материалов существенно выше, чем для активных сред на основе органических полимеров, что обусловлено формированием в гибридном полимере неорганической наноструктурной сетки, улучшением термооптических свойств материала и уменьшением процессов термоинициированного распада активных молекул.

Установлено, что формирование наноструктуры в гибридном полимере возможно только при оптимальных скоростях протекающих процессов гидролиза, конденсации и полимеризации в молекулярной композиции, при нарушении этого условия структура и свойства получаемых материалов могут быть различны (серия I и II).

Наиболее важные результаты исследований характеристик (диапазон излучения, эффективность, ресурс работы) материалов, созданных в течение 2 лет, приведены в таблице 3.4 [57]. Полученные материалы имеют высокий КПД преобразования (до 68 %) и ресурс работы до $2 \cdot 10^5$ имп. в одну и ту же зону до падения КПД на 25–30 %.

[illegible]

Анализ представленных в таблице данных показывает, что получены значительно лучшие результаты в полиметилметакрилате. Так, в образце 6 (VIII) при концентрации РМ 567 $4 \cdot 10^{-4}$ М КПД равнялся 68 %, при этом ресурс работы до падения КПД на 20 % составил 10^5 имп., в то время как А. Costela в чистом ПММА получил КПД для РМ 567 ($1,5 \cdot 10^{-3}$ М) 12 % при ресурсе работы 10^4 до падения КПД на 30 % [54]. В чистой матрице ПММА при накачке излучением 2-й гармоники АИГ- Nd^{3+} - лазера для пиррометенового красителя получен КПД 51 %.

Что касается полученных характеристик генерации РМ 567 в гибридных матрицах (ПММА+8ММА-POSS), то они также достаточно высоки: при КПД преобразования до 68 % ресурс работы активной среды достигает 10^5 имп. в одну и ту же зону (образец 8 (VIII)). Однако следует заметить, что при повышении концентрации POSS в материале возникают неоднородности, которых избежать практически невозможно так как полифункциональные мономеры, каковым является 8ММА-POSS, образуют сетчатый полимер, ограниченно совместимый с собственным мономером [124]. Заметное влияние на эффективность преобразования твердотельных активных сред с силсесквиоксаноми или без него оказывает и концентрация инициатора полимеризации. Так в композициях материала с POSS (Рисунок 3.8, кривые 1–4) КПД генерации выше при более высокой концентрации инициатора реакции полимеризации. В композициях без POSS зависимость обратная (Рисунок 3.8, кривые 5 и 6).

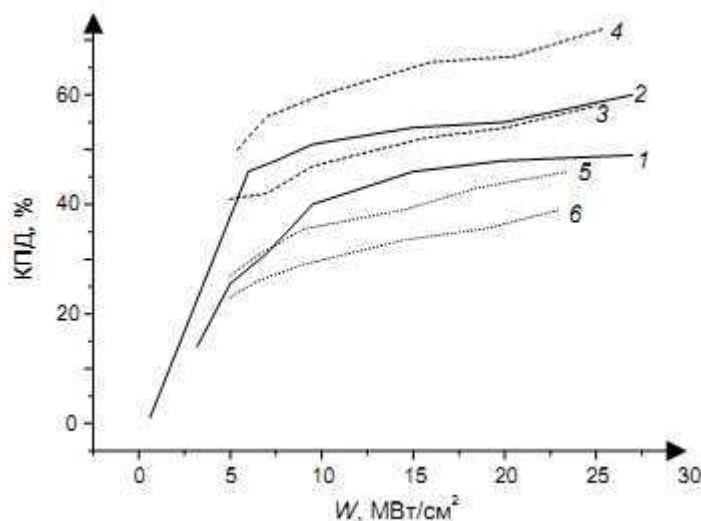


Рисунок 3.8 – Рисунок 3.8 - Зависимость КПД генерации от интенсивности накачки твердотельных образцов: кр. 1 – 8 (VIII); кр. 2 – 9 (VIII); кр. 3 – 5 (VIII); кр. 4 – 4 (VIII); кр. 5 – 6 (VIII); кр. 6 – 7 (VIII)

На рисунке 3.9 приведены зависимости КПД генерации от числа импульсов, выполненные для IV и VII партий. Измерения ресурса и КПД генерации, выполненные через 2 года, полностью повторяются, что говорит о долговременной стабильности материала, хранящегося в комнатных условиях.

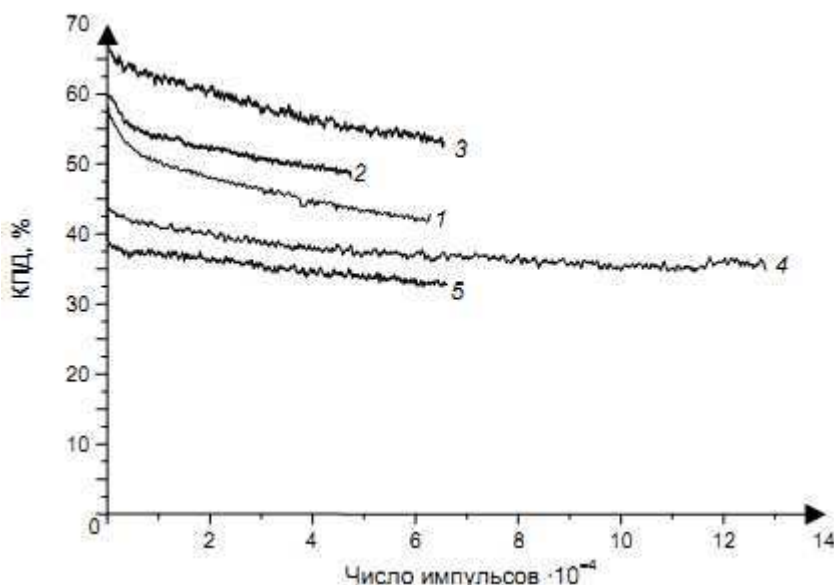


Рисунок 3.9 – Зависимость КПД генерации от числа импульсов накачки твердотельных образцов: кр. 1 – 2 (IV); кр. 2 – 4 (IV); кр. 3 – 5 (IV); кр. 4 – 2 (VII); кр. 5 – 4 (VII); $W \sim 8$ МВт/см²; $E_{\text{нак}} \sim 3$ мДж/имп.; $f = 10$ Гц

На рисунке 3.10 (кривая 4) продемонстрирована зависимость, обнаруживаемая нами ранее на других материалах с POSS: при увеличении концентрации POSS в полимере могут встречаться неоднородности, приводящие к разрушению материала и падению КПД в местах дефектов, а затем ресурс работы может быть большим, так как однородности на пути излучения уже не встречаются. Кроме того, при высоких КПД генерации (70 %) высока плотность мощности излучения самого красителя в поглощающем слое при поперечной накачке, и это тоже может быть причиной разрушения матрицы.

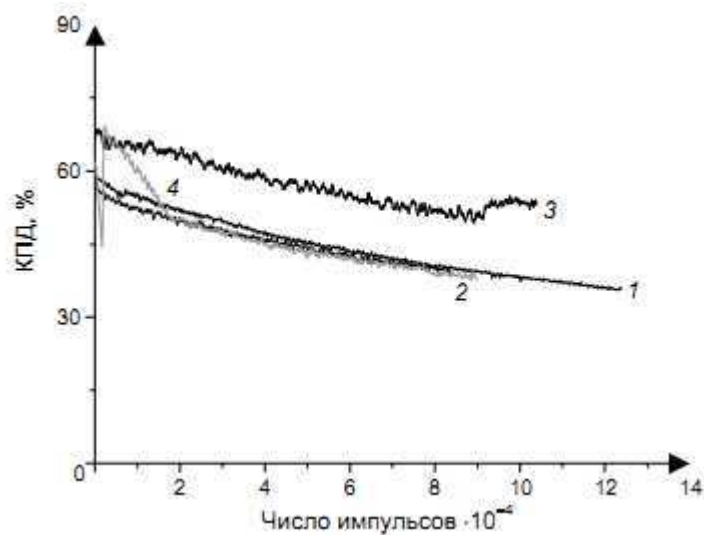


Рисунок 3.10 – Зависимость КПД генерации от числа импульсов накачки твердотельных образцов, допированных ПМ567: кр. 1 – 4 (VIII); кр. 2 – 5 (VIII); кр. 3 – 6 (VIII); кр. 4 – 8 (VIII). $W = 8 \text{ МВт/см}^2$; $E_{\text{нак}} \sim 3 \text{ мДж/имп.}$; $f = 10 \text{ Гц}$

С целью исследования возможности увеличения эффективности преобразования излучения накачки твердотельными активными средами были синтезированы активные среды по методике, защищенной «ноу-хау». Результаты исследований приведены в таблице 3.5 [58].

Таблица 3.5 – Генерационные характеристики твердотельных активных сред допированных ПМ567 (синтезированы по новой методике)

Концентрация		$\lambda_{\text{ген}}$, нм	КПД, %	W, МВт/см ²
ПМ 567, моль/л	8 ММАPOSS, %			
4×10^{-4}	0	554,5	43 27	36 11
4×10^{-4}	5	552,0	51 45	17 11
4×10^{-4}	13	552,8	85 60	54 11
10^{-3}	0	563,4	60 53	52 11
10^{-3}	5	562,5	76 62	52 11
10^{-3}	13	562,8	80 56	28 11

Из данных таблицы 3.5 видно, что при увеличении концентрации активного вещества в матрице с 4×10^{-4} до 10^{-3} моль/л происходит небольшой сдвиг длины волны генерации в область больших длин волн, что связано с перепоглощением излучения генерации. С добавками 8ММА-POSS (5 мас. % и 13 мас. %) длины волн генерации твердотельных элементов практически не изменяются, однако КПД генерации при этом возрастает. Максимальный КПД генерации получен в композиции с добавлением 13% 8ММА-POSS при концентрации пиррометена 4×10^{-4} моль/л. Он достигал 85 % при плотности мощности накачки $W=54$ МВт/см² (рисунок 3.11).

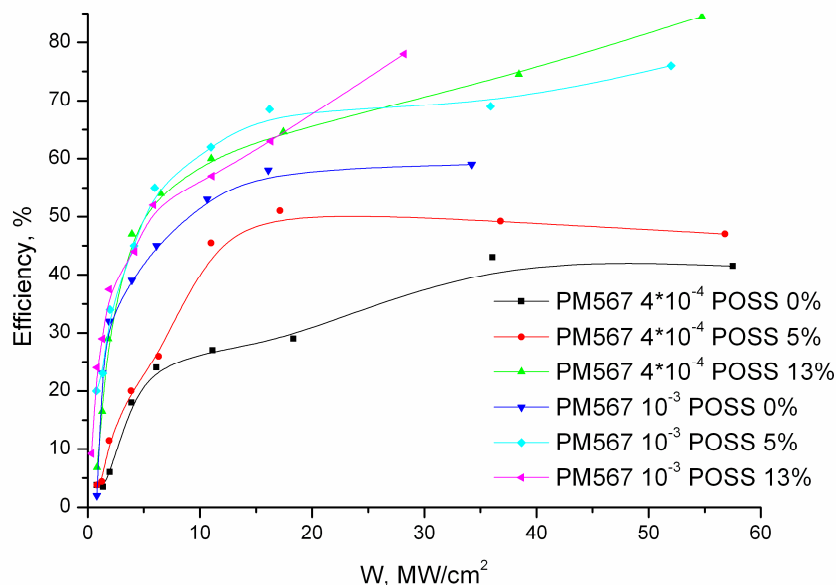


Рисунок 3.11 – Зависимость КПД генерации образцов от плотности мощности накачки

Следует обратить внимание на эффективность генерации активных сред без 8ММА-POSS, т.е. в чистом ПММА (таблица 3.5). При концентрации ПМ 567= 4×10^{-4} моль/л при $W=36$ МВт/см² эффективность преобразования достигает 43 %. При увеличении концентрации ПМ 567 до 10^{-3} моль/л и при плотности мощности накачки 52 МВт/см² КПД достигает 60 %, а при $W=10,6$ МВт/см² КПД = 53 %. При оптимальных условиях ресурс работы и эффективность излучения твердотельных активных сред не уступают раствору (больше 10^5 импульсов в одну область до падения КПД на 30% процентов).

На рисунке 3.12 приведены кривые распада ПМ 567 разных концентраций (4×10^{-4} и 10^{-3} моль/л) в матрицах разного состава (чистый ПММА, гибридные полимеры с добавками 8ММА-POSS 5 % и 13 %).

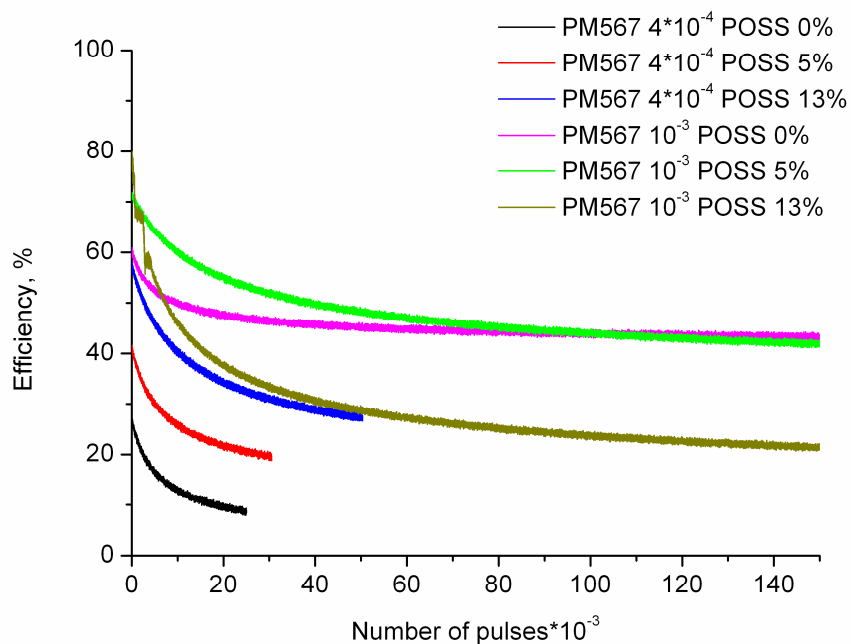


Рисунок 3.12 – Ресурс работы твердотельных активных сред

Из приведенных кривых видно, что матрицы с низкой концентрацией красителя имеют КПД и ресурс работы ниже, чем образцы с концентрацией красителя 10^{-3} моль. Увеличение концентрации 8ММА-POSS повышает КПД материала, однако, ход кривой распада остается таким же, как и в отсутствие силсесквиоксана. При концентрации ПМ 567 10^{-3} моль/л повышается не только КПД, но и существенно улучшается стабильность матриц. Обращает на себя внимание тот факт, что при добавке 8ММА-POSS 13 % в первые минуты облучения наблюдается раскол матрицы вследствие высокого КПД генерации и плотности мощности излучения активной среды. Далее условия стабилизируются, и наблюдается высокий ресурс работы активной среды, но при уменьшенном КПД. Раскол матрицы, по-видимому, связан с тем, что 8ММАPOSS, улучшая теплофизические характеристики, в то же время, делает матрицу более неоднородной. Представляется перспективным не доходить до этой ситуации: лучше проиграть в КПД, зато ресурс работы активной среды будет высоким, достаточным для ее практического использования.

Таким образом, показано, что эффективность преобразования полученных твердотельных элементов зависит от концентрации ПМ 567

(10^{-4} - $1,5 \times 10^{-3}$ моль/л), концентрации инициатора реакции полимеризации, состава композиции и условий возбуждения. Активные среды на основе чистого ПММА при тщательной очистке исходных метилметакрилата и инициатора реакции АИБН по энергетическим и ресурсным характеристикам мало уступают матрицам с добавками 8ММА-POSS.

3.5 Твердотельные активные полимерные среды допированные хроменом 3 и 13 (производные кумарина)

В настоящее время в красном диапазоне спектра в матрицах излучают сульфородамин ($\lambda_{\text{ген}}=608$ нм, КПД 46 %), перилен красный ($\lambda_{\text{ген}}=618$ нм, КПД 21 %), родамин 640 ($\lambda_{\text{ген}}=640$ нм, КПД 36 %), LDS698 ($\lambda_{\text{ген}}=660$ нм, КПД 21 %), с ($\lambda_{\text{ген}}=730$ нм, КПД 20 %), LDS722 ($\lambda_{\text{ген}}=674$ нм, КПД 23 %). Ресурс работы твердотельных активных сред на их основе и эффективность преобразования требуют повышения для успешных практических применений.

В работе [25] исследованы производные кумарина 7 – хромен 3 (3-диэтиламино-7-имино-7Н-хромен[3',2'-3,4]пиридо[1,2-а]-бензимидазол-6-карбонитрил) и хромен 13 (3-диэтиламино-7-оксо-7Н-хромено[3',2'-3,4]-пиридо[1,2а]бензимидазол-6-карбонитрил) (Рисунок 3.13).

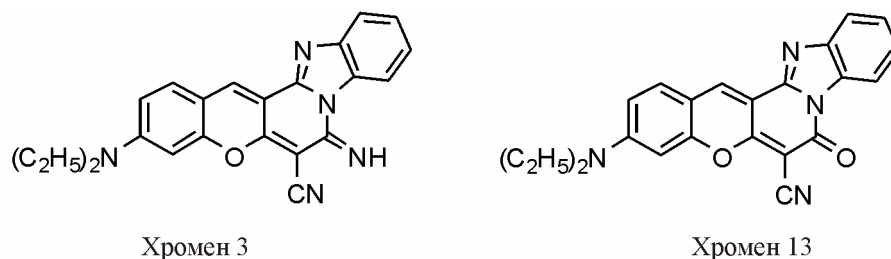


Рисунок 3.13 – Структурные формулы исследованных соединений

Их коммерческие названия Solvent Red 197 и Solvent Red 196 (CAS 52372-39-1 и 52372-36-8), соответственно, и эти красители используются в технологии окрашивания пластиков [125] и в качестве люминесцентных зондов [126]. В работе [127] указанные красители исследовались в качестве активных сред

лазеров на красителях в метаноле, где было показано, что достижимый диапазон перестройки длины волны генерации составляет 70 нм. Результаты этих исследований дают основание предположить, что хроменные красители перспективны для создания твердотельных активных сред. Однако, авторам работы [128] не удалось получить генерацию хромена-3 в твердотельной золь-гельной матрице.

Были исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные свойства хромена-3 и хромена-13 в растворах и твердотельных матрицах. Соединения излучают в красном диапазоне спектра в растворах и матрицах ПММА (>600 нм), а также в полимерных пленках.

На рисунке 3.14 приведены спектры поглощения, флуоресценции и генерации исследованных соединений.

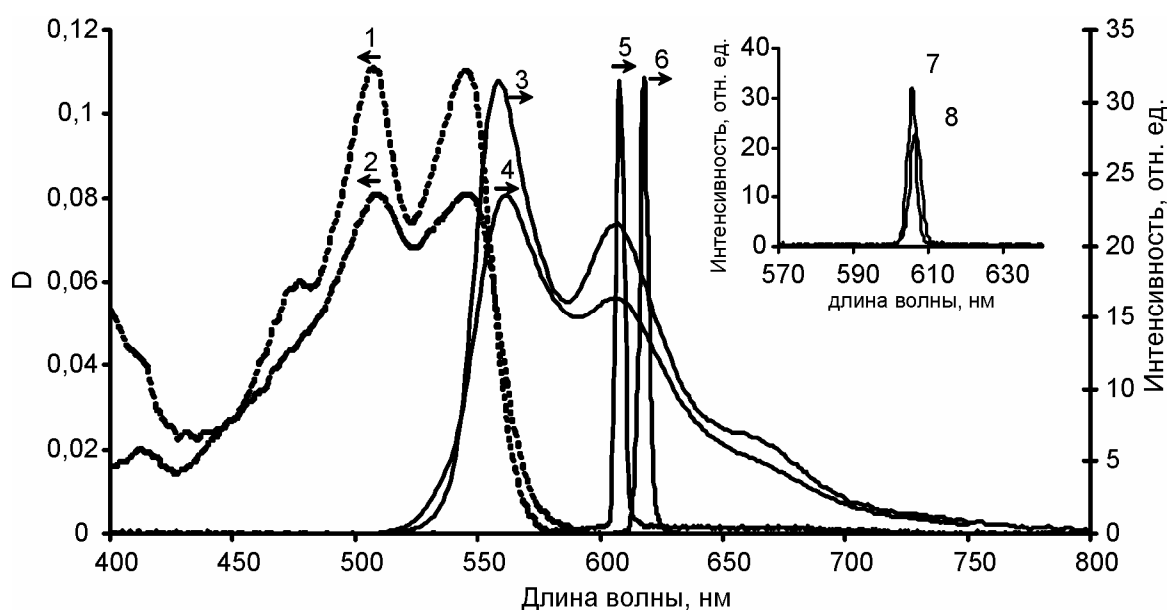


Рисунок 3.14 – Спектры поглощения (1, 2), флуоресценции (3, 4) и генерации (5,6) исследованных соединений: 1, 3, 5 – Хромен 3 в толуоле, 2, 4, 6 – Хромен 13 в толуоле. На вставке генерация Хромена 3 (7) и Хромена 13 (8) в матрице ПММА

В таблице 3.6 приведены спектрально-люминесцентные характеристики хромена 3 и хромена 13 в различных растворителях.

Таблица 3.6 - Спектрально-люминесцентные характеристики хромена 3 и хромена 13 в разных растворителях

Краситель	Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм	ФП
Хромен 3	Этанол	514, 551	573	0,99
	Толуол	507, 546	561, 606	0,95
	Хлорбензол	512, 551	566, 612	0,93
	Тетрагидрофуран	509, 545	568	0,89
	Диметилсульфоксид	516, 554	583	0,97
	Ацетонитрил	509, 545	572	0,96
Хромен 13	Этанол	516, 550	573	0,75
	Толуол	510, 547	562, 607	0,78
	Хлорбензол	512, 552	566, 608	0,43
	Тетрагидрофуран	512, 541	567	0,98
	Диметилсульфоксид	520, 553	577	0,49
	Ацетонитрил	511, 545	571	0,8

Оба хромена эффективно излучают в растворителях разной полярности. Длина волны излучения обоих соединений сдвигается при увеличении полярности растворителя в длинноволновую область спектра. Квантовый выход флуоресценции хромена 3 изменяется в диапазоне 0,89-0,99, а для хромена 13 – в диапазоне 0,43-0,98.

Спектры для хромена 3 и 13 близки по форме. Они имеют сложную электронно-колебательную структуры как в полосе флуоресценции, так и в поглощении. Генерационные характеристики хроменов в растворах, пленках и в ПММА сведены в таблице.

Для получения пленок использовался сополимер поли(пропилметакроил-гептаизобутил-POSS)-со-(трет-бутилметакрилат), где содержание POSS в сополимере - 15 мас.%. Пленки возбуждались в поперечном варианте, их

пропускание составляло примерно 40 % излучения накачки. Вследствие больших потерь на пропускание, нам не удалось измерить КПД генерации. Тем не менее исследования в этом направлении будут продолжены в связи актуальностью создания фотовозбуждаемых органических тонкопленочных лазеров.

Таблица 3.7 - Генерационные характеристики хроменов

Краситель	Среда	Генерационные характеристики, $C_{кр} = 10^{-3}$ моль/л			
		Порог генерации, МВт/см ²	КПД, %	$\lambda_{ген}$, нм	$\tau_{1/2}$, нс
Хромен 3	Толуол	<0,01	40	609	11
	пленка сополимера		-	606	10
	Этанол		40	580	11
	матрица ПММА		45	605,5	10
Хромен 13	Толуол	0,2	20	618	10
	пленка сополимера		-	605	9
	Этанол		20	588	10
	матрица ПММА		16	606,5	10

Генерация хроменов 3 и 13 как в растворах, так и в матрицах ПММА наблюдается на втором колебательном максимуме полосы флуоресценции ($\lambda_{ген} = 605-607$ нм) (рисунок 3.14). Развитие генерации на втором, а не на первом колебательном максимуме связано с тем, что в поперечном варианте накачки имеется большое перекрывание полос поглощения и флуоресценции и реабсорбция вносит большие потери в коэффициент усиления на первом колебательном максимуме. В толуоле длина волны генерации не зависит от концентрации раствора в достаточно большом интервале концентраций (10^{-4} - 10^{-3} Моль/л).

Однако для этанольных растворов картина несколько иная, поскольку второй колебательный максимум явно не выражен и в спектре представлен лишь плечом. Здесь положение полосы генерации сильно зависит от концентрации активного вещества. При больших концентрациях красителя полоса генерации сдвигается в более длинноволновую область.

Эффективность генерации хромена 3 в растворах и матрицах ПММА близка и составляет 40-45 %. В хромене 13 эффективность преобразования

ниже (20 и 16 % для раствора и матрицы ПММА соответственно). На рисунке 3.15 представлена зависимость КПД от плотности мощности возбуждающего излучения. Видно, что в растворе кривая эффективности проходит через максимум в области 8-10 МВт/см², а затем, при дальнейшем увеличении плотности мощности накачки эффективность падает. В твердотельных образцах после 15-20 МВт/см² кривая эффективности выходит на насыщение и не меняется. Это расхождение объясняется образованием термических линз в растворе, которые появляются из-за изменения показателя преломления при изменении температуры в зоне накачки. После окончания импульса раствор перемешивается благодаря конвекции. В матрице ПММА этот эффект не наблюдается потому что температурный коэффициент показателя преломления для ПММА составляет - $1,13 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [129], что в 4 раза меньше, чем для этанола - $4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [130]. Понятно, что появление термолинзы приводит к дефокусировке лазерного излучения и, как следствие, падению КПД генерации в растворе.

КПД преобразования в матрицах меняется незначительно при повышении плотности мощности возбуждающего излучения до 80 МВт/см², что говорит о высокой прочности хромонов.

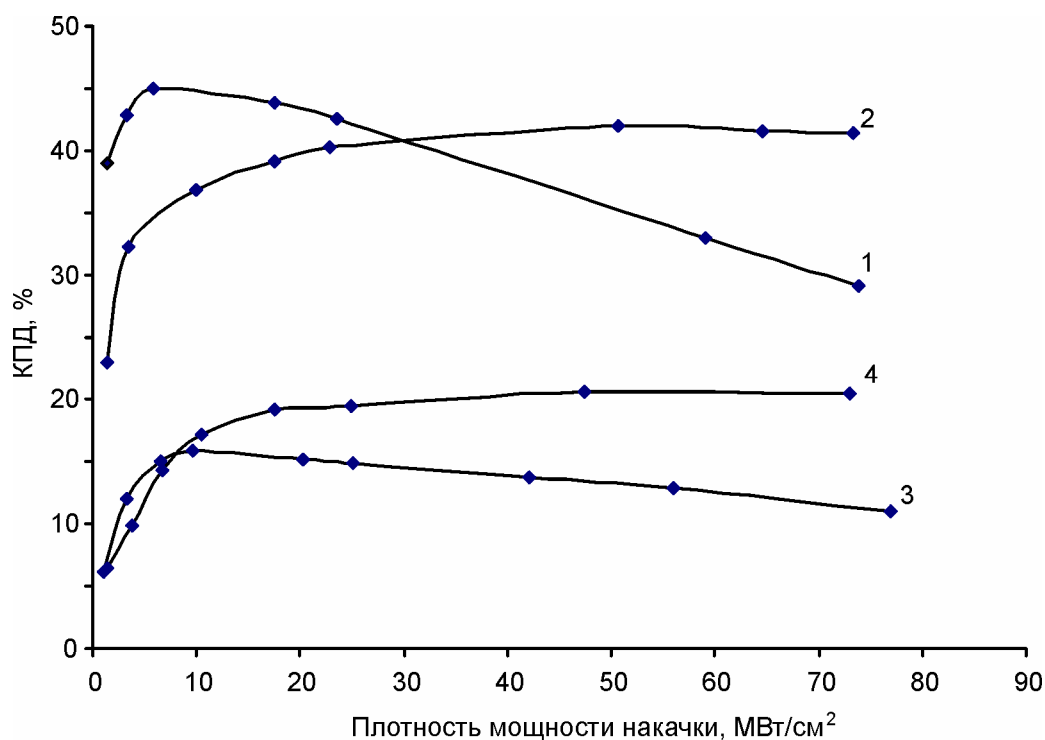


Рисунок 3.15 – Зависимости КПД генерации от плотности мощности накачки хромена 3 (кривые 1 и 2) и хромена 13 (кривые 3 и 4) в растворах (кривые 1 и 3) и в матрицах ПММА (кривые 2 и 4)

Твердотельные активные среды, допированные хроменами обладают высокой фотостабильностью. На рисунке 3.16 приведена зависимость КПД от числа импульсов накачки в одну зону активной среды. Видно, что число импульсов, при которых наблюдается падение КПД на 38 % от первоначального значения, для хромена 3 составляет 80 000 импульсов. Эти результаты сравнимы с лучшими результатами по фотостабильности, полученными А. Costela для активных сред красного диапазона спектра [17, 18]. Для хромена 13 фотостабильность ниже (40000 импульсов до падения КПД на 50 %). Эффективность же преобразования твердотельной активной среды с хроменом 3 выше достигнутых в этом диапазоне спектра. Эффективность преобразования хромонов не была оптимизированна по добротности резонатора и будет скорректирована в дальнейших исследованиях. Так, замена неселективного алюминиевого зеркала на диэлектрическое с коэффициентом отражения на длине волны генерации близком к 100 % приводит к повышению КПД генерации хромена 13 в растворе толуола с 20 % до 28 %.

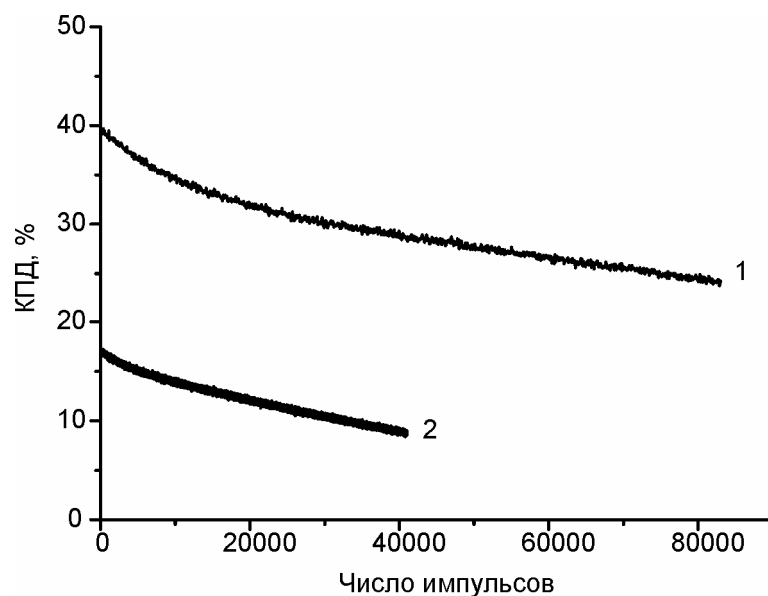


Рисунок 3.16 – зависимость КПД генерации от числа возбуждающих импульсов в одну зону активной среды: 1 – хром 3; 2 – хром 13

Таким образом, впервые получена генерация замещенных кумаринов (хроменов) в твердотельной матрице. Эффективность преобразования (КПД) твердотельных активных сред на основе хрома 3 при накачке излучением 2^{ой} гармоники АИГ-Nd³⁺ в поперечном варианте достигает 45 %. Ресурс работы сравним с лучшими известными люминофорами, излучающими в красном диапазоне спектра (более 30 000 импульсов в одну точку при падении КПД на 5-10 %). Для хрома-13 КПД преобразования в растворах и матрицах несколько ниже (28 % и 21 %), ресурс работы твердотельной активной среды остается достаточно высоким. Исследована возможность получения генерации изученных соединений в тонких пленках.

3.6 Исследование возможности создания фотовозбуждаемого тонкопленочного лазера на основе органических полимеров

Лазерное излучение в пленках 9,10-бис[(триизопропилсилил)этинил]антрацена и 1,4-дистирилбензола

В работе проведено исследование генерации органических соединений 9,10-бис[(триизопропилсилил)этинил]антрацена и 1,4-дистирилбензола, структурные формулы которых приведены ниже (Рисунок 3.17). Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики исследовались в растворах и пленках при возбуждении 2-й и 3-й гармоникой $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазером. Для приготовления пленок органические молекулы были введены в полимеры.

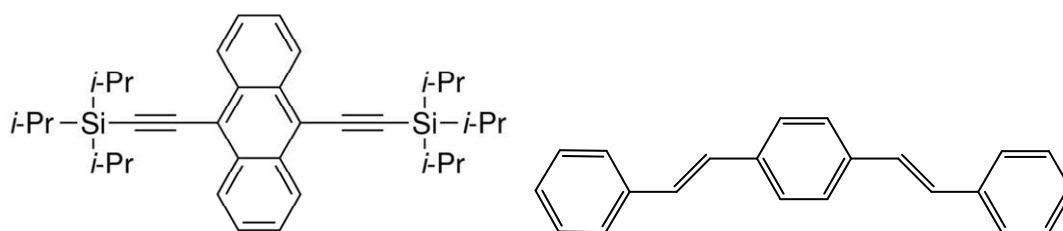


Рисунок 3.17 – Структурные формулы органических соединений

9,10-бис[(триизопропилсилил)этинил]антрацен (антрацен) был допирован в полиметилметакрилат ($M_w=25\,000$ г/моль) растворенный в тетрагидрофуране (ТГФ) (концентрация 10^{-3} моль/л). 1,4-дистирилбензол (DSB) вводился в полиметилметакрилат ($M_w=25\,000$) растворенный в тетрагидрофуране (концентрация 2×10^{-3} моль/л) и в сополимер поли(пропилметакроил-гептаизобутил-POSS)-со-(трет-бутилметакрилат), где содержание POSS в сополимере - 15 мас. %. (ПММА–15 %POSS).

Были подготовлены 5 растворов с одинаковой концентрацией 1,4-дистирилбензола, но с разными вариациями пленкообразующих полимеров с целью варьирования толщины пленки:

- 1) DSB 2×10^{-3} моль/л ТГФ + ПММА-15 % POSS 100 мг;

- 2) DSB 2×10^{-3} моль/л ТГФ + ПММА-15 % POSS 200 мг;
- 3) DSB 2×10^{-3} моль/л ТГФ + ПММА-15 % POSS 300 мг;
- 4) DSB 2×10^{-3} моль/л ТГФ + ПММА 100 мг;
- 5) DSB 2×10^{-3} моль/л ТГФ + ПММА 150 мг.

Пленки DSB были приготовлены методом центрифугирования. На стеклянную подложку наносился слой приготовленного раствора. Каждый слой раскатывался на центрифуге в течении 30 секунд с частотой вращения 1500 оборотов в минуту и сушился при температуре 30-45 °С в течение часа.

Для антрацена пленки были приготовлены методом полива. Для этого на кварцевые подложки был нанесен раствор красителя в полимере, высушивание которого проводилось в эксикаторе в парах растворителя для медленного и равномерного высыхания пленки. Толщина пленок при этом составляла от 1 до 4 мкм.

Ниже (Таблица 3.8, Рисунок 3.18 и Рисунок 3.19) приведены спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики исследованных молекул в растворах.

Таблица 3.8 – Спектрально-люминесцентные свойства исследованных веществ

Вещество	Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\lambda_{\text{ген}}$, нм
9,10-бис[(три-изопропилсилил)этинил]антрацен	ТГФ	274 394 416 442	448 472 504	473
1,4-дистирилбензол	Толуол	359	393 412	414

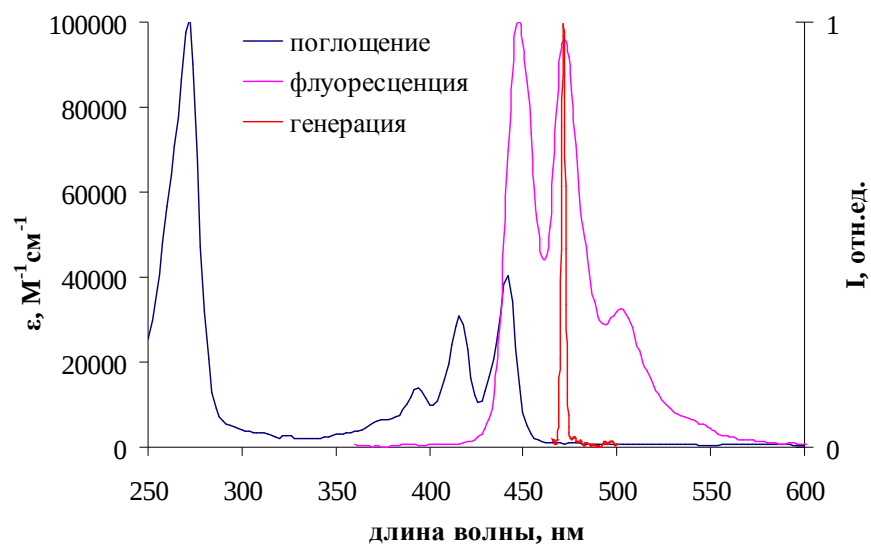


Рисунок 3.18 – Спектры поглощения, флуоресценции и генерации 9,10-бис[(триизопропилсилил)этинил]антрацена в растворе ТГФ

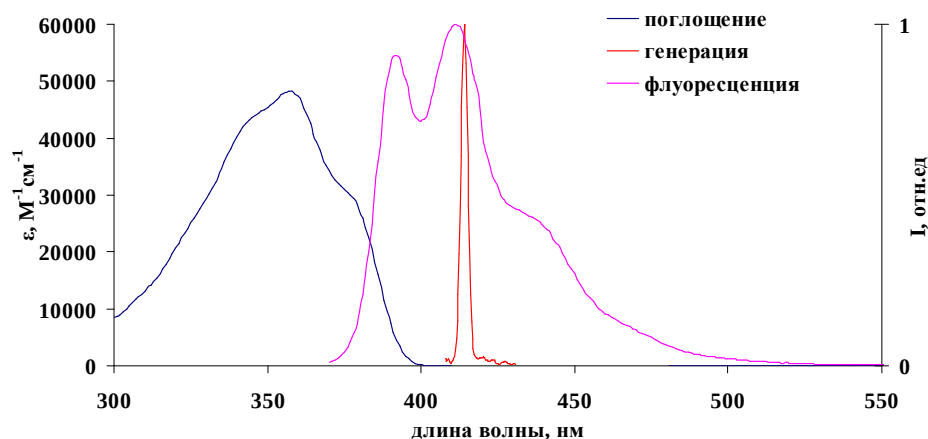


Рисунок 3.19 – Спектр поглощения, флуоресценции и генерации 1,4-дистирилбензола в толуольном растворе

Генерация и в растворе и в пленке развивается на втором максимуме 471–473 нм. Это может быть объяснено перекрытием спектров поглощения и флуоресценции, что критично при поперечном варианте накачки. В продольном варианте накачки или/и при использовании селективного резонатора генерация может развиваться и на других электронно-колебательных переходах.

В пленках исследованных соединений генерация развивается также на втором колебательном максимуме. Формирование генерации в пленке

приведено ниже (Рисунок 3.20 и Рисунок 3.21). Видно, что в случае 9,10-бис[(триизопропилсилил)этинил]антрацена при увеличении плотности мощности накачки первая и третья электронно-колебательные полосы уменьшаются по отношению ко второй полосе, которая переходит из режима флуоресценции в усиленное излучение при плотности мощности $2,0 \text{ МВт/см}^2$.

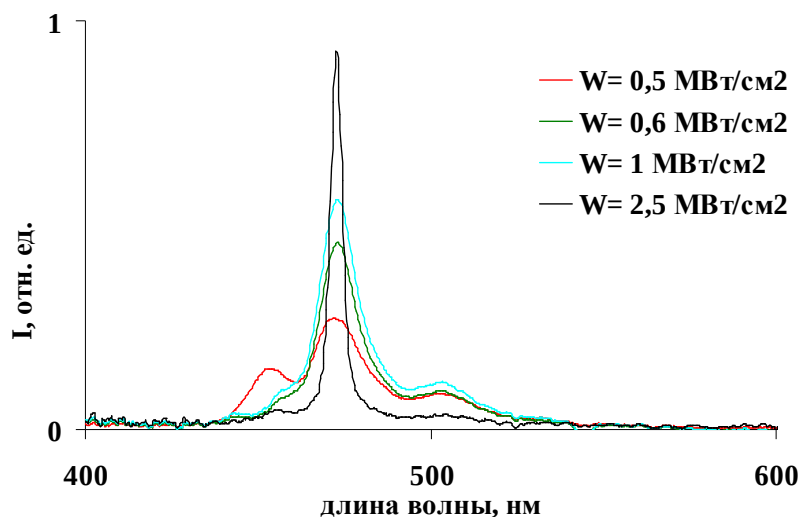


Рисунок 3.20 – Спектр генерации 9,10-бис[(триизопропилсилил)этинил]антрацена в пленке ПММА из тетрагидрафурана

Для DSB ситуация аналогична, однако порог генерации существенно выше ($\sim 20 \text{ МВт/см}^2$). Генерация пленок DSB с разным содержанием MMA-15% POSS развивается в той же области спектра (410-412 нм).

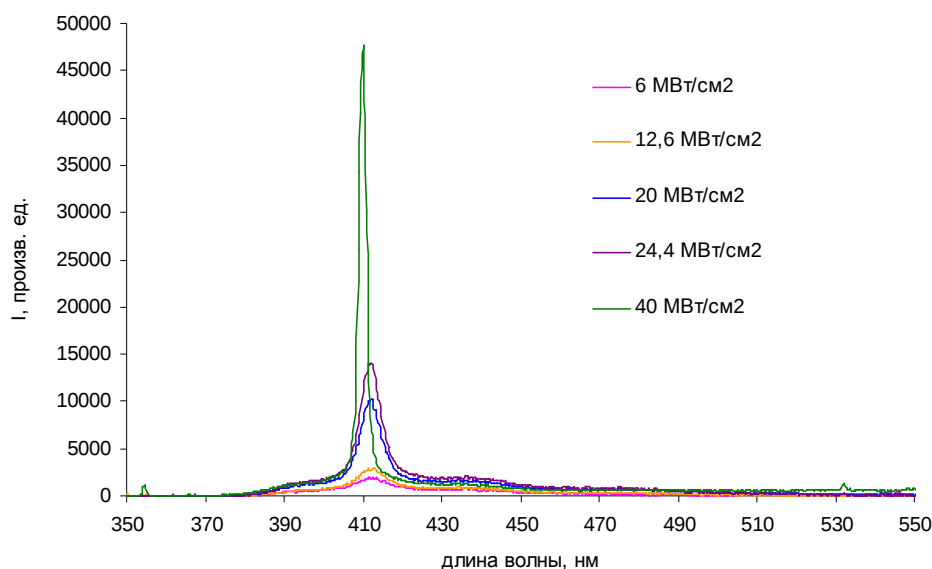


Рисунок 3.21 – Спектры генерации пленки DSB в MMA-15% POSS 100 мг

Лазерное излучение в пленках полифлуорена

В последние годы уделяют повышенное внимание изучению полисопряженных полимерных систем, обладающих одновременно интенсивной фотолюминесценцией, электронно-дырочным транспортом и являющихся эффективными электролюминофорами. Материалы с такими свойствами необходимы для создания твердотельных источников освещения нового поколения на основе органических материалов, а также на их основе возможно создание органического полупроводникового источника излучения, который откроет новые горизонты для практического применения лазерной физики. Поскольку подавляющее большинство известных полимерных систем имеют дырочную проводимость, поиск новых структур с одновременно электронным и дырочным транспортом особенно важен для практики. Кроме эффективного транспорта полимеры должны обладать также и люминесценцией в заданной области. Полифлуорен (PFO) и его производные известны как одни из наиболее эффективных полимерных фото- и электролюминофоров с голубым спектром излучения [131 - 135]. Они обладают высокой дырочной проводимостью, но обнаруживают слабые электрон-транспортные свойства.

В работе исследованы растворы и тонкие пленки полифлуорена с разными концевыми звеньями (PFO, ADS129, ADS229) и его сополимер с МЕНППВ (Рисунок 3.22).

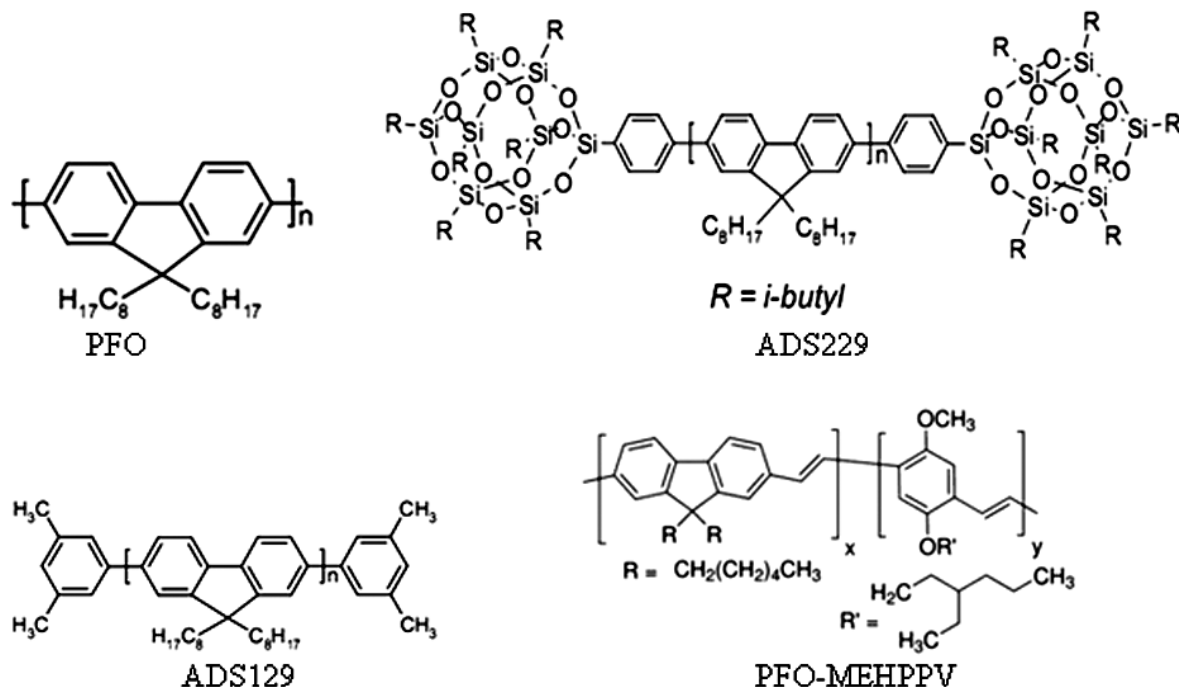


Рисунок 3.22 – Структурные формулы исследованных полимеров

На рисунке 3.23 приведены спектры поглощения и флуоресценции PFO в ТГФ. Видно, что полоса флуоресценции лежит в фиолетовой-ультрафиолетовой области спектра. Полоса широкая и бесструктурная. Однако полоса флуоресценции имеет выраженную колебательную структуру. Это может говорить о том, что в растворе в основном состоянии отдельные участки молекулы PFO неориентированы относительно друг друга, однако, при возбуждении, за время жизни возбужденного состояния успевает произойти взаимная ориентация фрагментов. Также возможна переориентация молекул растворителя относительно цепей полимера. В результате такой ориентации спектр флуоресценции проявляет выраженную колебательную структуру.

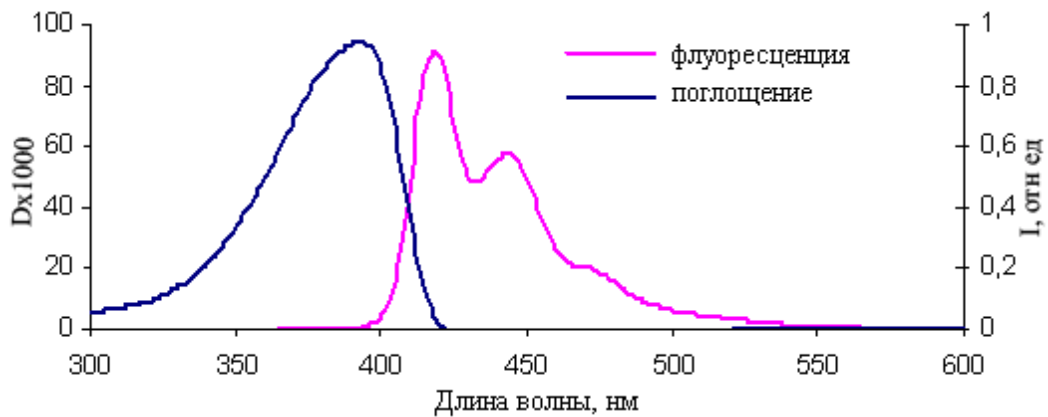


Рисунок 3.23 – Спектры поглощения и флуоресценции PFO в ТГФ

На рисунке 3.24 изображена зависимость энергии генерации ($E_{\text{ген}}$) от энергии накачки ($E_{\text{нак}}$) для PFO растворенного в тетрагидрофуране (ТГФ) при концентрации активного вещества 2×10^{-3} моль/л. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что при увеличении энергии накачки возрастает энергия генерации, но данный рост ограничен, до момента, когда лазерная система уходит в насыщение. На основании этих данных построена зависимость КПД генерации от плотности мощности накачки (Рисунок 3.25), из которой видно, что существует оптимальное значение плотности мощности, при котором, достигается максимальное значение КПД (в области 8 МВт/см^2).

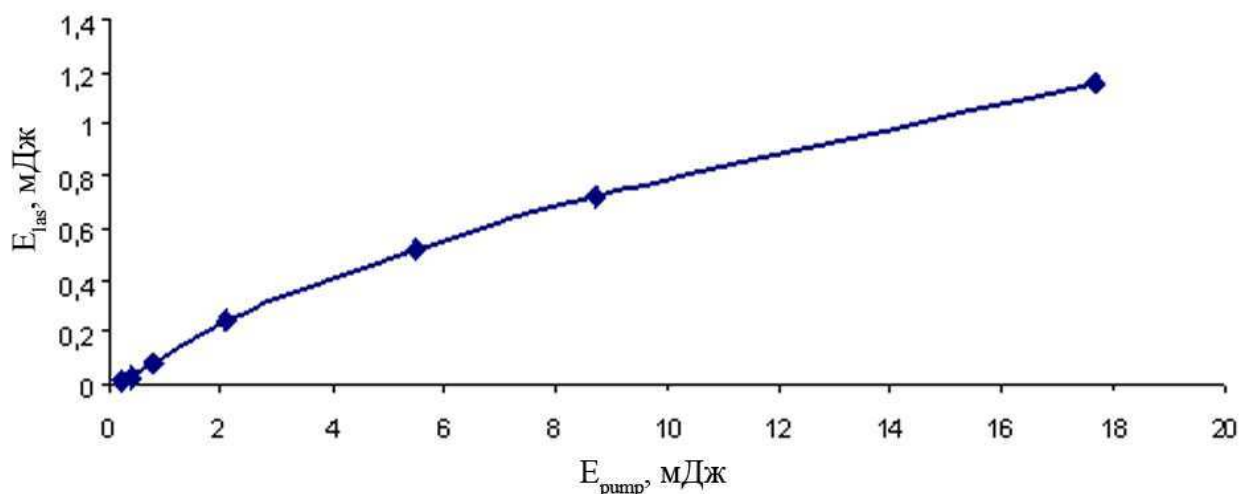


Рисунок 3.24 – Зависимость энергии генерации($E_{\text{ген}}$) от энергии накачки($E_{\text{нак}}$) PFO в ТГФ

Причиной этого может быть насыщение, в результате чего наблюдается просветление среды, т.е. излучение не идет на инверсию населенности, а просто проходит через активное вещество. Другой причиной может быть образование термолинзы в области возбуждения. В результате нагрева среды при высоких плотностях мощности происходит изменение показателя преломления, что приводит к дефокусировке излучения генерации, в результате чего КПД начинает падать. Кроме того, возможны изменение конформации полимерной цепи в растворе, образования продуктов распада и так далее.

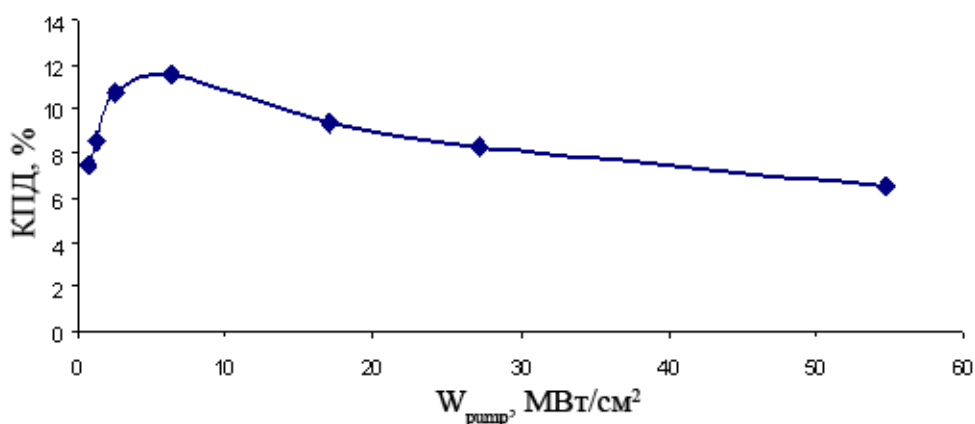


Рисунок 3.25 – Зависимость КПД от плотности мощности накачки(W) PFO в ТГФ

Исходя из вида и длительности импульсов накачки и генерации (Рисунок 3.26), можно судить о том, что в PFO наблюдаются малые внутримолекулярные потери. Спектральная зависимость PFO в ТГФ приведена на рисунке 3.27. Полуширина линии излучения $\Delta\lambda=2$ нм; максимум излучения 432 нм, что говорит, о полноценной генерации этого соединения в растворе.

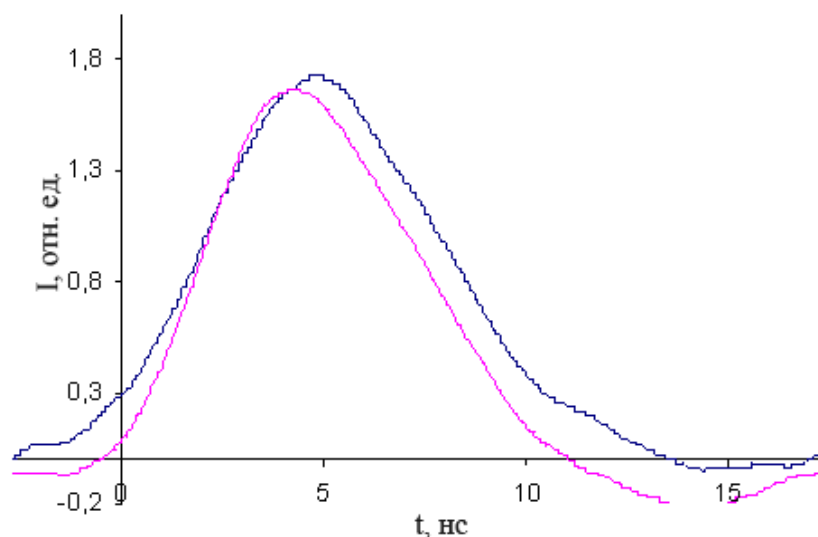


Рисунок 3.26 – Динамика импульсов накачки и генерации PFO в ТГФ

Из раствора PFO в ТГФ была приготовлена пленка методом центрифугирования. Ниже (Рисунок 3.28) приведен спектр излучения пленки при накачке 12 МВт/см^2 . Максимум излучения приходится на 432 нм.

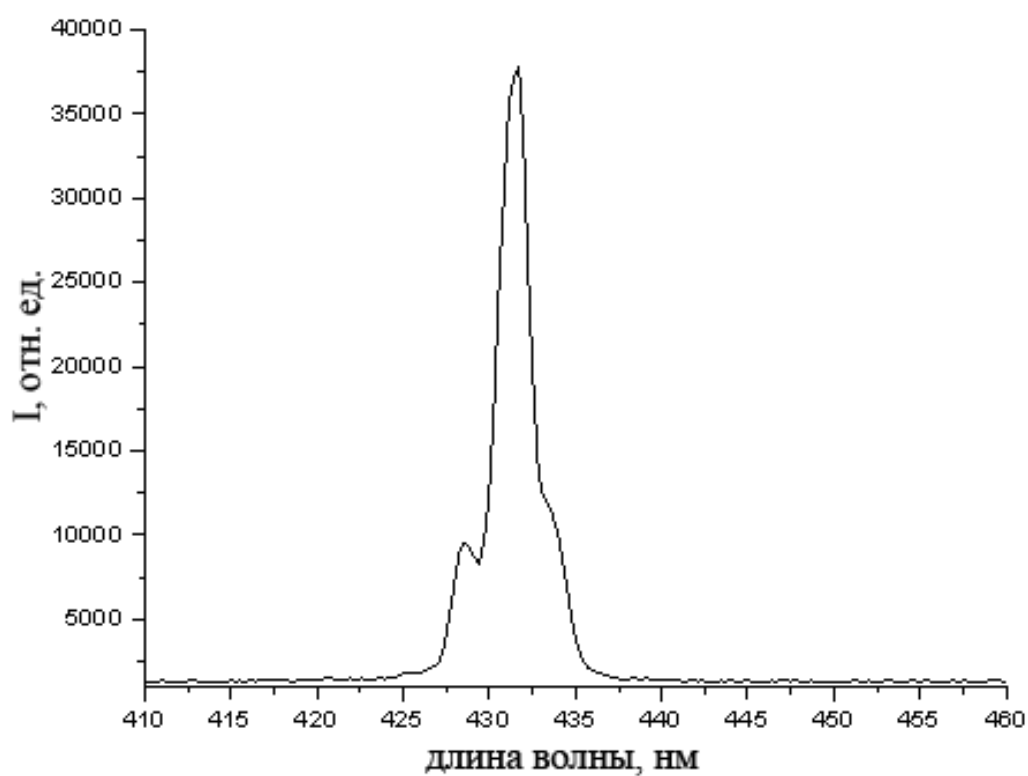


Рисунок 3.27 – Спектр генерации PFO в растворе ТГФ

Поскольку при измерениях пленки отсутствовал внешний резонатор, то нельзя однозначно сказать, что полученное излучение является генерацией. Однако сама пленка за счет явления полного внутреннего отражения ведет себя как тонкопленочный волноводный резонатор с низкой добротностью. Поэтому можно говорить о том, что полученное излучение является усиленным. Важно отметить, что как в пленке, так и в растворе, усиление наблюдается на одной длине волны 432 нм, вблизи первого колебательного максимума полосы флуоресценции (Рисунок 3.23).

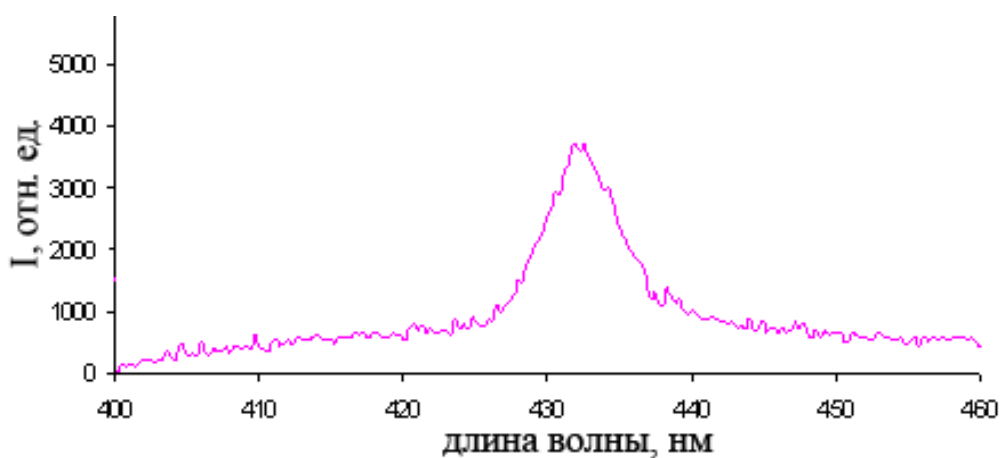


Рисунок 3.28 – Спектр излучения пленки PFO ($W_{\text{pump}}=12 \text{ МВт/см}^2$)

Схожим образом ведет себя сополимер полифлуорена с МЕНРРV. Ниже (Рисунок 3.29) приведен спектр генерации раствора PFO-МЕНРРV в ТГФ, при концентрации активного вещества 1×10^{-2} моль/л; при плотности мощности накачки 2 МВт/см^2 . Полуширина линии излучения $\Delta\lambda=5 \text{ нм}$; максимум излучения 537 нм

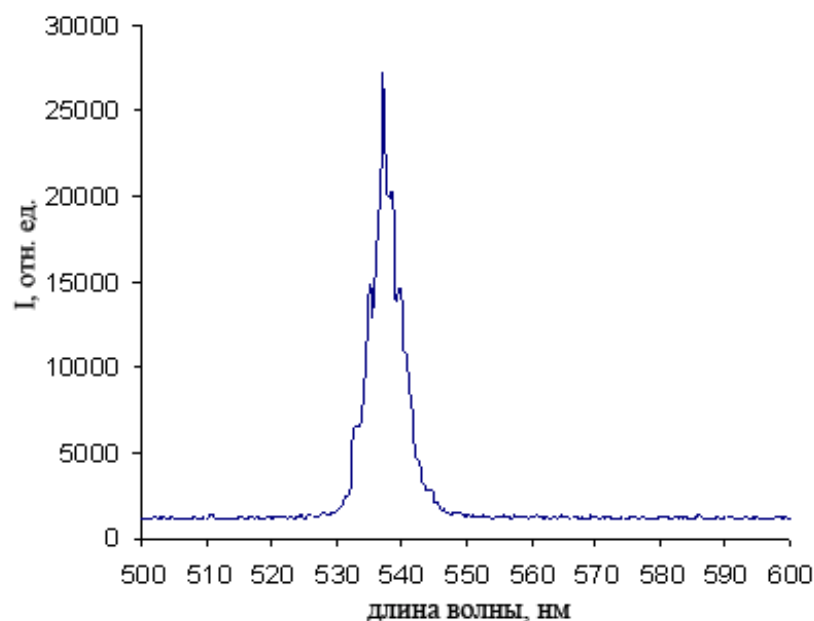


Рисунок 3.29 – Спектр генерации PFO-МЕН-PPV в ТГФ (10^{-2} М)

Концентрация указанного сополимера достаточно высокая, поскольку при концентрации 2×10^{-3} моль/л генерация не проявлялась. При снижении концентрации сополимера в растворе происходит уширение полосы генерации (Рисунок 3.30), что, по всей видимости, связано с тем, что МЕНPPV имеет полосу поглощения в области флуоресценции PFO.

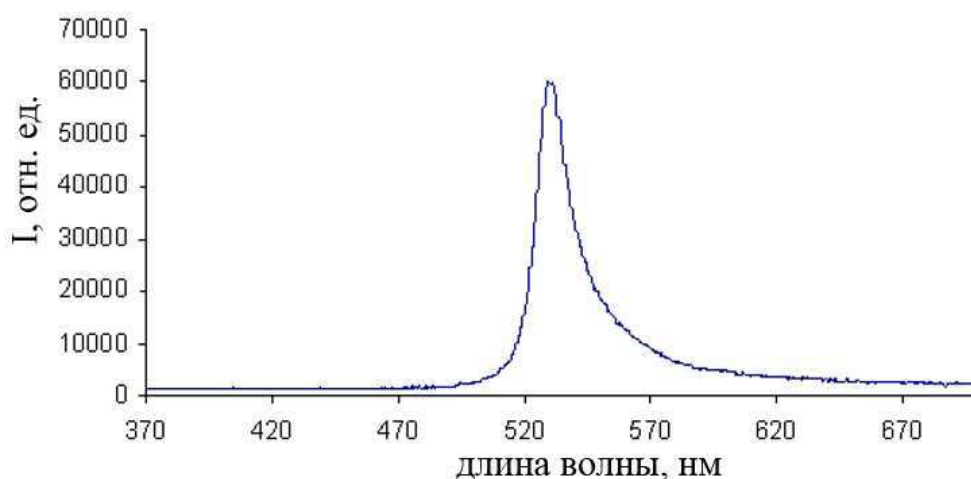


Рисунок 3.30 – Спектр излучения PFO-МЕНPPV в ТГФ (2×10^{-3} М)

На рисунке 3.31 изображена длительность импульса накачки и генерации для PFO-МЕНPPV, в ТГФ при концентрации активного вещества 1×10^{-2} моль/л. Длительность импульса накачки $\tau_{\text{нак}} = 10$ нс, а генерации $\tau_{\text{ген}} = 3,12$ нс. Исходя

из того, что длительности импульсов накачки и генерации отличаются практически в 3 раза, можно судить о наличии больших внутримолекулярных потерь в этом соединении.

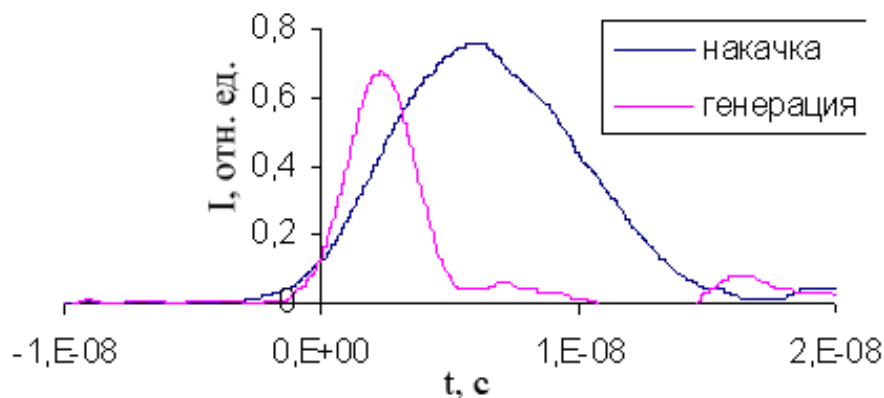


Рисунок 3.31 – Динамика накачки и генерации PFO-MENPPV (10^{-2} М)

При снижении концентрации активного вещества в 5 раз (2×10^{-3} М) длительность импульса генерации начинает повторять импульс накачки (Рисунок 3.32). Таким образом, повышение концентрации сополимера PFO-MENPPV приводит к увеличению потерь, что связано, по-видимому, с повышением оптической плотности в области накачки, за счет фрагментов MENPPV.

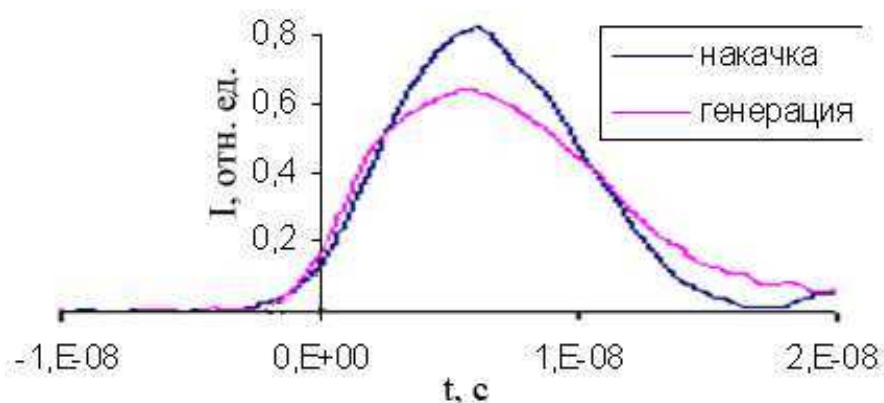


Рисунок 3.32 – Динамика накачки и генерации PFO-MENPPV (2×10^{-3} М)

В то же время, пленка PFO-MENPPV проявляет усиленное спонтанное излучение (ASE) на 554 нм при плотности мощности накачки 2 МВт/см^2 (Рисунок 3.33). Развитие усиления на самом длинноволновом краю полосы

люминесценции полифлуорена подтверждает гипотезу о наличии канала внутренних потерь, связанных с фрагментом МЕНРРV.

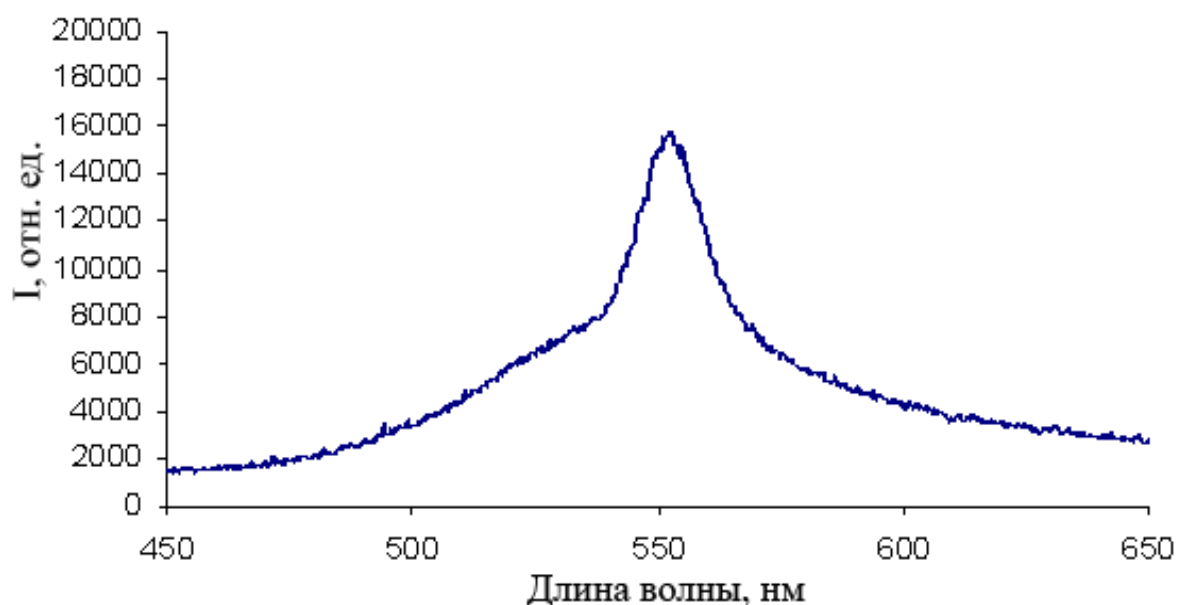


Рисунок 3.33 – Спектр излучения PFO-МЕНРРV в пленке

На рисунках 3.34 и 3.35 приведены зависимости энергии генерации от энергии накачки и КПД генерации от плотности мощности накачки ADS129 с различными добавками POSS в растворе ТГФ. Известно [80], что POSS обладает достаточно высокой теплопроводностью и его добавление в твердотельные активные элементы на основе ПММА повышает ресурс работы ЛАС за счет увеличения рассеяния тепла, выделяющегося в результате безызлучательных процессов.

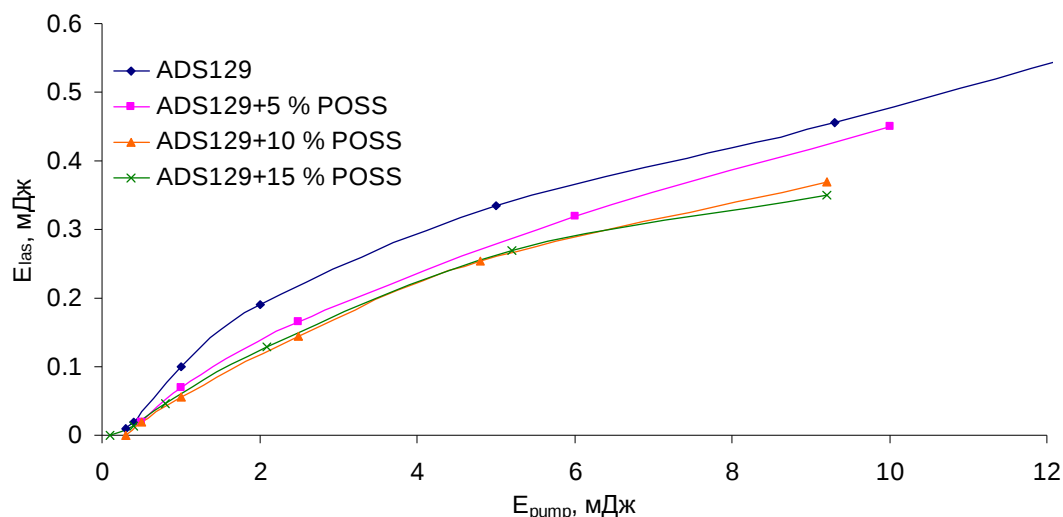


Рисунок 3.34 – Зависимость энергии генерации от энергии накачки

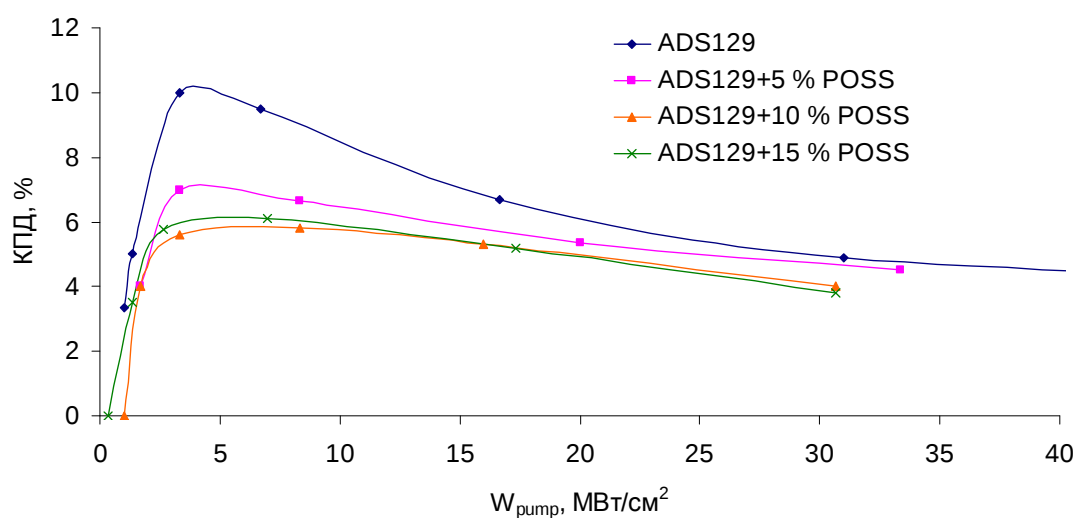


Рисунок 3.35 – Зависимость КПД генерации от плотности мощности накачки

Из приведенных зависимостей видно, что аналогичная добавка POSS к полифлуорену ADS129 немного снижает максимальный КПД генерации, по-видимому, за счет увеличения оптического рассеяния, однако зависимость КПД генерации от плотности мощности накачки в области выше 5 МВт/см² становится более ровной, без ярко выраженного максимума, что может быть свидетельством уменьшения термических искажений.

На рисунках 3.36 и 3.37 приведены зависимости энергии генерации от энергии накачки и КПД от плотности мощности накачки для ADS229 в

растворе ТГФ при концентрации 2×10^{-3} моль/л. Интересно отметить, что фрагменты POSS пришитые к полифлуорену в качестве концевых групп приводит к снижению КПД генерации (7 % по сравнению с 10 % у ADS129), но не к увеличению теплоотвода, о чем свидетельствует наличие ярко выраженного максимума на кривой зависимости КПД от плотности мощности накачки. Это, по всей видимости, связано с тем, что отдельные добавки POSS в полимере распределены равномерно во всем объеме активной среды и способствуют равномерному теплоотводу и немного увеличивает оптическое рассеяние. Если же молекулы POSS химически пришиты только на краях цепей полимера, то теплоотвод не осуществляется, однако рассеяние присутствует. Возможно, снижение КПД генерации связано и с изменением размеров молекулярных клубков. Об этом свидетельствует тот факт, что добавки POSS к раствору ADS229, как и в случае ADS129 (Рисунок 3.35), приводит к небольшому снижению КПД, однако положительно сказывается на форме зависимости КПД от плотности мощности накачки.

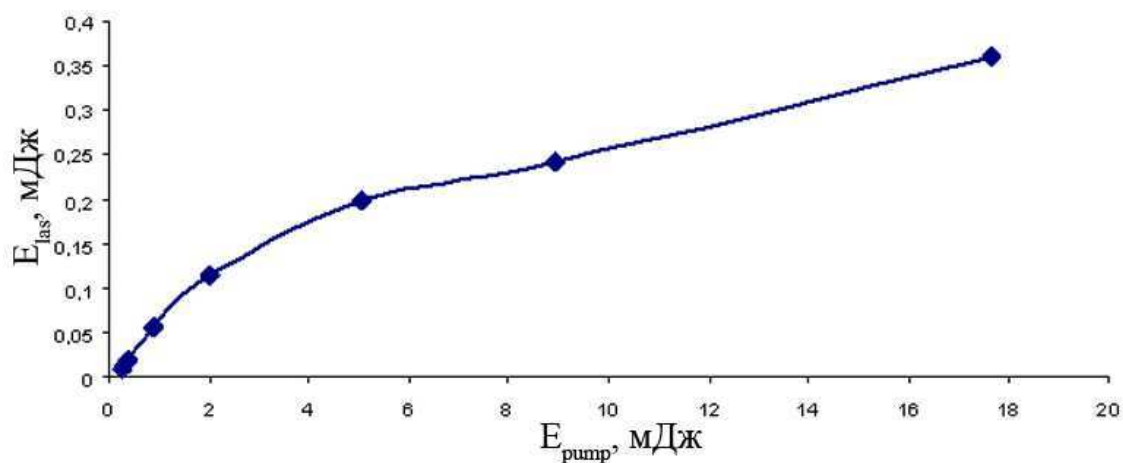


Рисунок 3.36 – Зависимость энергии генерации от энергии накачки ADS229

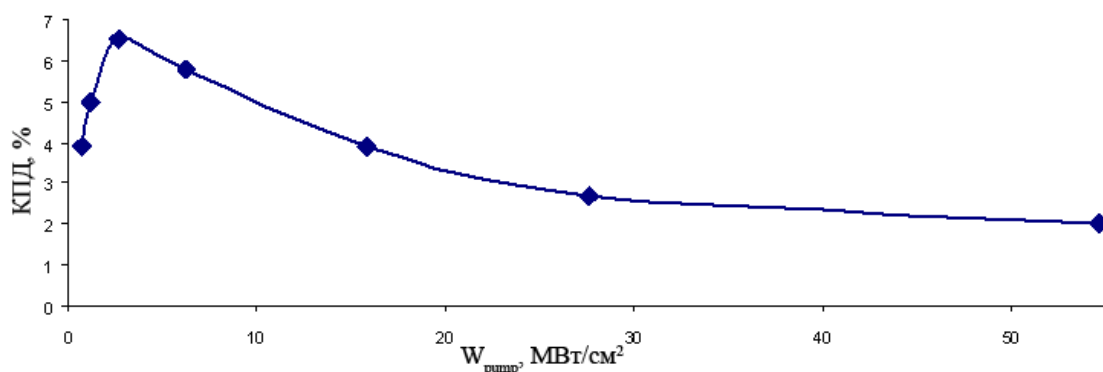


Рисунок 3.37 – Зависимость КПД от плотности мощности накачки ADS229

Длины волн генерации ADS129 и ADS229 в ТГФ с добавками и без добавок POSS находятся в области 445 нм, т.е. в области второго электронно-колебательного максимума (Рисунок 3.23). Длительности импульсов генерации для всей серии растворов составляют ~8 нс.

Ниже (Рисунок 3.38) приведены спектры генерации пленок ADS129 с различными добавками POSS. Видно, что генерация двухполосная (450 и 470 нм) на втором и третьем колебательных максимумах полосы флуоресценции. При этом от импульса к импульсу соотношение интенсивностей этих полос меняется, что говорит о конкуренции переходов. Аналогичная картина наблюдается и для ADS229. Достаточно интенсивная полоса генерации в области 470 нм по отношению к полосе 450 нм (хотя в спектре флуоресценции электронно-колебательный переход на 450 нм в 3 раза интенсивнее, чем на 470 нм) говорит о том, что имеются большие внутренние потери. На это же указывают и измерения КПД в растворах: эффективность генерации полифлуоренов достаточно низкая (на уровне 10 %), хотя квантовый выход флуоресценции полифлуорена высокий (~90 %).

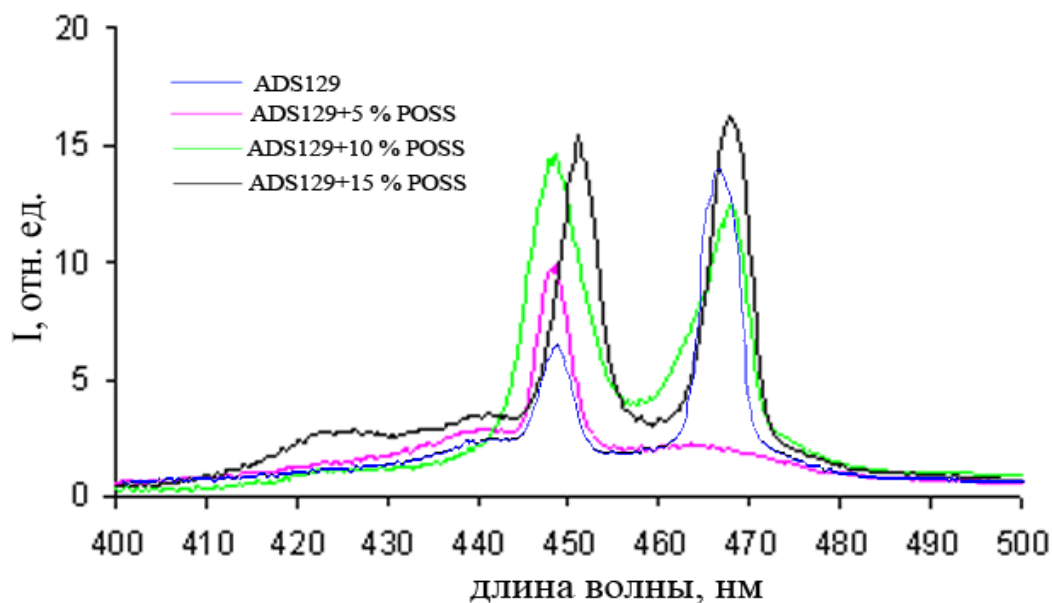


Рисунок 3.38 – Спектры генерации ADS129 с различными добавками POSS

Таким образом, проведенное исследование показало, что, несмотря на то, что полифлуорен является хорошим полупроводниковым полимером с высоким квантовым выходом флуоресценции, в нем проявляются вредные для генерации процессы, о чем говорят достаточно низкие значения КПД генерации этих полимеров в растворах. Тем не менее исследования тонких пленок полифлуоренов перспективно с точки зрения создания на их основе органических светодиодов, поскольку полифлуорены и их сополимеры практически не имеют альтернатив для создания OLED мокрыми методами, такими как струйная принтерная печать.

Заключение

Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

- в твердотельной активной среде, содержащий 13% POSS и допированной пиррометеном РМ 567, впервые получена генерация с эффективностью преобразования 85%;
- тщательная очистка мономера и инициатора полимеризации позволяет синтезировать материал, который по генерационным характеристикам мало уступает гибридному материалу с POSS;
- отработана технология создания высокоэффективных полимерных матриц, допированных лазерными красителями; показано, что для каждого лазерного красителя возможна только своя оптимальная матрица;
- при создании гибридных полимеров допированных родамином 6Ж (рентгенографическое исследование) показано, что формирование наноструктуры в них возможно только при оптимальных скоростях процессов гидролиза, конденсации и полимеризации, протекающих в системе;
- ресурс работы активной среды на основе гибридного полимера существенно выше, чем активных сред на основе органических сополимеров вследствие формирования в гибридном полимере неорганической наноструктурной сетки, наличие которой приводит к улучшению термооптических свойств материала и, как следствие, к замедлению процесса термоиндуцированного распада активных молекул;
- впервые получена генерации в твердотельной матрице допированной Хроменом-3 или Хроменом-13 (производных кумарина) При этом эффективность преобразования излучения 45% или 16% с ресурсом работы не менее 105 или 4×10^4 импульсов в одну область.

– возможность получения генерации хроменов в тонких пленках позволяет надеяться на создание на их основе органических тонкопленочных лазеров перспективных для использования в молекулярной сенсорике, оптических системах связи и т.д.;

– на основе низко- и высокомолекулярных органических полупроводниковых соединений получена генерация в растворах и в пленках при фотовозбуждении.

– показано, что, несмотря на то, что полифлуорен является хорошим полупроводниковым полимером с высоким квантовым выходом флуоресценции, в нем проявляются вредные для генерации процессы, о чем говорят достаточно низкие значения КПД генерации этих полимеров в растворах и пленках.

– установлено, что низкомолекулярные полупроводниковые молекулы 9,10-бис[(триизопропилсилил)этинил]антрацен и дистирилбензол более перспективны для получения генерации в пленке поскольку такие соединения имеют высокий квантовый выход флуоресценции, высокий КПД генерации в растворе.

Перечень сокращений

- АИБН – 2,2'-азобис(изобутиронитрил)
- АИГ-Nd³⁺ – алюмо-итриевый гранат с примесью неодима
- ГЕМА – 2-гидроксиэтилметакрилат
- КПД – коэффициент полезного действия
- ЛАС – лазерный активный элемент
- ММА – метилметакрилат
- ПММА – полиметилметакрилат
- ТЭОС – тетраэтоксисилан
- POSS – полиэдральный олигомерный силсеквиоксан
- РМ 597 – пиррометен 597
- РМ 567 – пиррометен 567
- УФ – ультрафиолетовый
- ИК – инфракрасный
- СОР(MMA-8MMAPOSS) – сополимер метилметакрилата и октофункционального полиэдрального олигомерного силсеквиоксана
- ТРИЭОС - метил триэтоксисилан
- ДЭОС – диметилдиэтоксисилан
- ТГФ – тетрагидрофуран
- DSB – дистирилбензол
- PFO – полифлуорен

Список используемой литературы

1 Costela, A. Polymeric solid-state dye lasers: Recent developments / A. Costela, I. Garcia-Moreno, R. Sastre // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 5. – P. 4745-4763.

2 Costela, A. Highly efficient and stable doped hybrid organic–inorganic materials for solid-state dye lasers / A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gomez, O. Garcia, L. Garrido, R. Sastre // *Chemical Physics letters*. – 2004. – Vol. 387. – P. 496-501.

3 Ortiz, M. J. Red-edge-wavelength finely-tunable laser action from new BODIPY dyes / M. J.Ortiz, I. Garcia-Moreno, A. R. Agarrabeitia, G. Duran-Sampedro, A. Costela, R. Sastre, F. Lo´pez Arbeloa, J. Ban˜uelos Prieto, I. Lo´pez Arbeloa // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12 – P. 7804-7811.

4 Allik, T. Tunable UV source based on solid-state dye laser technology / T. Allik, S. Chandre, I Fox, C. Swim // *Proceedings Int. Conf. of laser'95*. – Quebec (Canada): STS Press., 1996. – VA. – P. 391-396.

5 Алдэг, Г.Р. Композит микропористое стекло - полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях. I. Свойства материала / Г. Р Алдэг, С.М Долотов, М. Ф. Колдунов, Я.В. Кравченко, А. А. Маненков и др. // *Квантовая электроника*. – 2000. – Т. 30. – С. 954-958.

6 Алдэг, Г.Р. Композит микропористое стекло - полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях. II. Лазерные характеристики / Г. Р Алдэг, С.М Долотов, М. Ф. Колдунов, Я.В. Кравченко, А. А. Маненков и др. // *Квантовая электроника*. – 2000. – Т. 30. – С. 1055-1059.

7 Ануфрик, С.С. Эффективность генерации красителей, внедренных в композит нанопористое стекло-полимер / С. С. Ануфрик, М.Ф. Колдунов,

A.A. Маненков, В.В. Тарковский // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75. – № 5. – С. 708-716.

8 Anufrik, S.S. Lasing characteristics of phenolemine 512 and pyrromethene 580 dyes, impregnated to polymer-filled nanoporous glass, at various excitation wavelengths / S.S. Anufrik, M.F. Koldunov, Yu. M. Kuznetsov, A. A. Manenkov; E. P. Ponomarenko, V. V. Tarkovsky // Proc. SPIE 6054, International Conference on Lasers, Applications, and Technologies 2005: Advanced Lasers and Systems, 60540V (9 June 2006) – 2005. - V-1 – C. 60540

9 Takovsky, V., et al / Procced by SPIE. – 2007. – 6731. – P.673137

10 Anufrik S. S., M.I. Ihnatouski et.al / Proc SPIE. – 2007. – P. 673551

11 Costela, A. Silicon-containing organic matrices as hosts for highly photostable solid-state dye lasers / A. Costela, I. García-Moreno, D. del Agua, O. García, R. Sastre // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85. – P. 2160-2162.

12 Tyagia, A. Photophysical characterization of pyrromethene 597 laser dye in cross-linked silicon-containing organic copolymers / A. Tyagia, D. del Aguaa, A. Penzkofer, O. García, R. Sastre, A. Costela, I. García-Moreno // Chemical Physics. – 2007. – Vol. 342. – Is. 1-3. – P. 201–214.

13 García, O. Synthetic strategies for hybrid materials to improve properties for optoelectronic applications / O. García, L. Garrido, R. Sastre, A. Costela, I. García-Moreno // Adv. Funct. Mater. – 2008. – V. 18. – P. 2017-2025.

14 García, O. New laser hybrid materials based on POSS copolymers / O. García, R. Sastre, I. García-Moreno, A. Costela // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 14710-14713.

15 Sastre, R. Dye-Doped Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Modified Polymeric Matrices for Highly Efficient and Photostable Solid-State Lasers / R. Sastre, V. Martín, L. Garrido, J. L. Chiara, B. Trastoy, O. García, A. Costela, I. García-Moreno // Advanced Functional Materials. 2009, – Vol. 19. – Is. 20. – P. 3307–3316.

16 Garcìa-Moreno, I. Enhanced laser action of perylene-red doped polymeric materials / I. Garcìa-Moreno, A. Costela, M. Pintado-Sierra, V. Martín, R. Sastre // Optics Express. – 2009. – V. 17. – № 15. – P. 12777–12784.

17 Garcìa-Moreno, I. Efficient red-edge materials photosensitized by rhodamine 640 / I. Garcìa-Moreno, A. Costela, M. Pintado-Sierra, V. Martin, R. Sastre // J. Phys. Chem. B. – 2009. – V. 113. – P. 10611-10618.

18 Garcìa-Moreno, I. Materials for a reliable solid-state dye laser at the red spectral edge / I. Garcìa-Moreno, A. Costela, V. Martin, M. Pintado-Sierra, R. Sastre // Adv. Funct. Mater. – 2009. – V. 19. – P. 2547-2552.

19 Duran-Sampedro, First Highly Efficient and Photostable E and C Derivatives of 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) as Dye Lasers in the Liquid Phase, Thin Films, and Solid-State Rods / G. Duran-Sampedro, G. I. Esnal, A.R. Agarrabeitia, J. Bañuelos Prieto, L. Cerdán, I. Garcìa-Moreno, A. Costela, I. Lopez-Arbeloa, M.J Ortiz, // Chemistry - A European Journal. – 2014. – Vol. 20. – Is. (9). – P. 2646-2653.

20 Gartzia-Rivero, Y. Photophysical and Laser Properties of Cassettes based on a BODIPY and Rhodamine Pair / Y. Gartzia-Rivero, J. Bañuelos, I. López-Arbeloa, A. Costela, I. Garcia-Moreno, Y. Xiao. // Chemistry – An Asian Journal. – 2013. – Vol. 8. – Is. 12. – P. 3133–3141.

21 Durán-Sampedro, G. Carboxylates versus Fluorines: Boosting the Emission Properties of Commercial BODIPYs in Liquid and Solid Media / G. Durán-Sampedro, A.R. Agarrabeitia, L. Cerdán, M.E. Pérez-Ojeda, A. Costela, I. Garcìa-Moreno, I. Esnal, J. Bañuelos, I.L. Arbeloa, M.J Ortiz. // Advanced Functional Materials. – 2013. – Vol. 23. – Is. 34. – P. 4195–4205.

22 Duran-Sampedro, G. Chlorinated BODIPYs: Surprisingly Efficient and Highly Photostable Laser Dyes / G. Durán-Sampedro, A.R. Agarrabeitia, I. Garcia-Moreno, A. Costela, J. Bañuelos, T. Arbeloa, I. López Arbeloa, J.L. Chiara,

M.J Ortiz. // European Journal of Organic Chemistry. – 2012. – Is. 32. – p. 6335-6350.

23 Treibs, A. Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen / A. Treibs, F. H. Kreuzer // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1968. – Vol. 718. – P. 208-223.

24 Shah, M. Pyrromethene–BF₂ complexes as laser dyes:1 / M. Shah, K. Thangaraj, Mou-Ling Soong, L. T. Wolford, J. H. Boyer, I. R. Politzer, T. G. Pavlopoulos // Heteroatom Chemistry. – 1990. – Vol. 1. – Is. 5. – P. 389–399.

25 Аймуханов А.К. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства органических люминофоров красного диапазона спектра / А.К. Аймуханов, Н.Х. Ибраев, Е.В. Селиверстова, Т.Н. Копылова, Р.М. Гадиров, Е.Н. Тельминов, Т.А. Солодова, К.М. Дегтяренко, Д.С. Табакаев, Е.Н. Понявина, В.И. Алексеева, Л.Е. Маринина, Л.П. Савина // Оптика атмосферы и океана. – 2013. – Т. 26. – № 10. – С. 871-876.

26 Minaev, B. F. Computational and Experimental Investigation of the Optical Properties of the Chromene Dyes / B. F. Minaev, R. R. Valiev, E. N. Nikonova, R. M. Gadirov, T. A. Solodova, T. N. Kopylova, E. N. Tel'minov // DOI: 10.1021/acs.jpca.5b00394

27 Yariv, E. Efficiency and photostability of dye doped solid-state lasers in different hosts / E. Yariv, S. Schulthneiss, T. Saraidarov, R. Reisfeld // Opt. Mat. – 2001. – Vol. 16. – № 1–2. – P. 29–38.

28 Терещенко, Т.А. Алкоксисилильные производные полиэдральных олигосилсесквиоксанов, содержащих амино- и гидроксильные группы, и гибридные материалы на их основе, полученные золь-гель методом / Т. А. Терещенко, А.В. Шевчук, В.В. Шевченко, С.В. Снегир, В.А. Покровский // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2006. – Т.48. – №12. – С. 2111-2121.

29 Кравченко, Я.В. Высокоэффективные полимерные лазеры на красителях ксантенового ряда / Я.В. Кравченко, А.А. Маненков, А.А. Матюшин // Квантовая электроника. – 1996. – Т. 23. – №12. – Р. 1075-1077.

30 Баленко, В.Г. Твердотельные активные элементы на красителях, изготовленных золь-гельным методом / В. Г. Баленко, А.В. Ковтун, А.Н. Киркин, В.М. Мизин // Журн. прикл. спектр. – 2002. – Т.69. – № 2. – С. 276-278.

31 Рубинов, А.Н. Исследование однородности и морфологии поверхности лазерных элементов на основе гибридных полимеров / Рубинов А.Н., Ануфрик С.С., Ляликов А.М., Тарковский В.В., Сазонко Г.Г., Копылова Т.Н., Солодова Т.А., Дегтяренко К.М., Гадиров Р.М., Тельминов Е.Н. // Лазерная физика и оптические технологии: материалы IX междунар. науч. конф. (Гродно, 30 мая – 2 июня 2012 г.). В 2 ч. Ч. 1 / НАН Беларуси [и др.] ; редкол.: С.А. Маскевич (гл. ред.), С.С. Ануфрик (зам. гл. ред.) [и др.]. – Гродно : ГрГУ. – 2012. – С.176-182.

32 Громов, Д.А. Активные полимерные элементы лазеров на красителях / Д.А. Громов, К.М. Дюмаев, А.А. Маненков и др. // Изв. АН СССР. – Сер. физ. – 1982. – Т. 46. – № 10. – С. 1956-1958.

33 Безродный, В.И. Полимерные активные и пассивные лазерные элементы на основе органических красителей / В.И. Безродный, О.В. Пржонская, Е.А. Тихонов и др. // Квантовая электроника. – 1982. – Т. 9. – № 12. – С. 2455 – 2464.

34 Дюмаев К.М. Прозрачные полимеры – новый класс оптических материалов для лазеров / К. М. Дюмаев, А. А. Маненков, А. П. Маслюков, Г. А. Матюшин, В. С. Нечитайло, А. М. Прохоров // Квантовая электроника. – 1983. – Т. 10. – № 4. – С. 810–818.

35 Маненков А.А. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел / А.А. Маненков, А.М. Прохоров // Успехи физических наук. –1986. – Т. 148. – В. 1. – С. 170–211.

36 Penzkofer A. Recent advances in tunable femtosecond lasers // Proceeding of the international conference on laser'95, STS press, McLean, V.A., 1996. p.335-341. (Penzkofer A. Recent Advances in Tunable Femtosecond Lasers // Proceedings of the International Conference on Lasers '95, December 4-8, 1995, Charleston, South Carolina, edited by V. J. Corcoran. STS Press, McLean. – VA. - P. 335-342.

37 Costela A., Garcia-Moreno I., Figuera J.M., Sastre R. Coumarin doped PMMA gain media // Proceedings of the international conference on lasers- society for optical and quantum electronics. – 1995. – P. 351-356.

38 Popov S., Kaivola M., Nyholm K. Laser Efficiency Degradation In Dye-Doped MPMMA Gain Media // Proceedings of the international conference on lasers- society for optical and quantum electronics. – 1995. – P. 357-361.

39 Pacheco D.G., Burke J.G., Aldag H.R., Ehrlich J.J. Efficient laser pumped solid state dye lasers of microsecond duration // Proceedings of the international conference on lasers- society for optical and quantum electronics. – 1995. – P. 791-801.

40 Ehrlich, J.J. Transverse-mode structure in solid-state zig-zag dye lasers / J. J. Ehrlich, T.S. Taylor, F.J. Duarte // Proceedings of the international conference on lasers- society for optical and quantum electronics. – 1995. – P. 373-374.

41 Duarte, F.J. Compact narrow line width solid state plastic dye lasers // Proceedings of the international conference on lasers- society for optical and quantum electronics. - 1995. - P. 329-334.

42 Mandl, A. Zig-Zag solid state plastic dye laser studies / A. Mandl, A. Zavriyev, D. Klimek // Proceedings of the international conference on lasers- society for optical and quantum electronics. – 1995. – P. 362-365.

43 Allik, T.H. Tunable UV Source Based On Solid-State Dye Laser Technology / T. H. Allik, S. Chandra, J. Fox, C. Swim // Proceedings of the international conference on lasers- society for optical and quantum electronics. – 1995. – P. 391-396.

44 Pavlopoulos, T.G. Laser action from 2,6,8-position trisubstituted 1,3,5,7-tetramethylpyrromethene-BF₂ complexes: part 1 / T.G. Pavlopoulos, J.H. Boyer, M. Shah, K. Thangaraj, M.L. Soong // Applied Optics. – 1990. – Vol. 29. – P. 3885-3886.

45 Pavlopoulos, T.G. Laser dye spectroscopy of some pyrromethene-BF₂ complexes / T.G. Pavlopoulos, J.H. Boyer, K. Thangaraj, G. Sathyamoorthi, M.P. Shah, M.L. Soong // Applied Optics. – 1992. – Vol. 31. – P. 7089-7094.

46 Boyer, J.H. Pyrromethene-BF₂ complexes as laser dyes: 2 / J.H. Boyer, A.M. Haag, G. Sathyamoorthi, M.L. Soong, K. Thangaraj, T.G. Pavlopoulos // Heteroatom Chemistry. – 2004. – Vol. 4. – P. 39-49.

47 Guggenheimer, S.C. Efficient laser action from two cw laser-pumped pyrromethene-BF₂ complexes / S.C. Guggenheimer, J.H. Boyer, K. Thangaraj, M.P. Shah, M.L. Soong, T.G. Pavlopoulos // Applied Optics. – 1993. – Vol. 32. – P. 3942-3943.

48 Allik, T.H. Laser Performance and Material Properties of a High Temperature Plastic Doped with Pyrromethene-BF₂ Dyes / T.H. Allik, S. Chandra, T.R. Robinson, J.A. Hutchinson, G. Sathyamoorthi, J.H. Boyer // Materials research society symposium proceedings. – 1994. – Vol. 329. – P. 291.

49 Costela, A. Laser performance of pyrromethene 567 dye in solid matrices of methyl methacrylate with different comonomers / A. Costela, I. Garcia-Moreno, J. Barroso, R. Sastre // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 2000. – Vol. 70. – P. 367-373.

50 Garcìa, O. Efficient optical materials based on fluorinated-polymeric silica aerogels / O. Garcìa, R. Sastre, D. del Agua, A. Costela, I. Garcìa-Moreno, A. Roig // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 427. – P. 375-378.

51 Garcia, O. Laser and physical properties of BODIPY chromophores on new fluorinated polymeric materials / O. Garcìa, R. Sastre, D. del Agua, A. Costela, I. Garcia-Moreno, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, I. López Arbeloa // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – P. 1508-1516.

52 Duarte, F.J. Tunable solid-state lasers incorporating dye-doped, polymer-nanoparticle gain media / F.J. Duarte, R.O. James // Opt. Lett. – 2003. – Vol. 28. – P. 2088-2090.

53 Garcìa, O. Synthetic strategies for hybrid materials to improve properties for optoelectronic applicationc / O. Garcìa, L. Garrido, R. Sastre, A. Costela, I. Garcìa-Moreno // Adv. Funct. Mater. – 2008. – Vol. 18. – P. 2017-2025.

54 Costela, A. Efficient and highly photostable solid-state dye lasers based on modified dipyrromethene.BF₂ complexes incorporated into solid matrices of poly(methyl methacrylate) / A. Costela, I. Garcia-moreno, C. Gomez, F. Amat-Guerri, M. Liras, R. Sastre

55 Costela, A. Environment effects on the lasing photostability of Rhodamine 6G incorporated into organic-inorganic hybrid materials / A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. García, R. Sastre // Applied Physics B. – 2004. – Vol. 78. - Is.5. – P. 629-634

56 Копылова, Т.Н. Разработка и создание новых активных сред перестраиваемых лазеров на основе органических соединений / Т.Н. Копылова, В.Я. Артюхов, Г.В. Майер, С.Ю. Никонов, Е.Н. Тельминов, Р.М. Гадиров, Т.А. Солодова // В кн. Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул / под ред. В.Ф. Тарасенко. – Томск: STT, 2014. – С. 169–224.

57 Копылова, Т.Н. Твердотельные активные среды перестраиваемых лазеров на основе органических соединений / Т.Н. Копылова, Г.В. Майер,

Л.Г. Самсонова, Т.А. Солодова, К.М. Дегтяренко, Н.А. Зулина, Е.Н. Тельминов, Р.М. Гадиров, С.Ю. Никонов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – № 5/2. – С. 66-74.

58 Копылова, Т.Н. Исследование характеристик твердотельных активных сред на основе пиррометена 567 / Т.Н. Копылова, С.С. Ануфрик, Г.В. Майер, Т.А. Солодова, Е.Н. Тельминов, К.М. Дегтяренко и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 10. – С. 66-74.

59 Valiev, R.R. Lasing of pyrromethene 567 in solid matrices / R.R. Valiev , E.N. Telminov, T.A. Solodova, E.N. Ponyavina et all // Chemical Physics Letters. – 2013. – Vol. 588. – P. 184-187.

60 Mayer, G.V. Investigation of characteristics of solid-state active media based on pyrromethene 567 / G.V. Mayer, T.A. Solodova, E.N. Tel'minov et all. // Russian Physics Journal. – 2013. – Т. 55. – № 10. – С. 1137-1142.

61 Табакаев, Д.С. Твердотельные активные среды перестраиваемых лазеров оранжевого диапазона спектра / Д.С. Табакаев, Е.Н. Тельминов, Т.А. Солодова, Е.Н. Понявина // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 9-2. – С. 73-74.

62 Копылова, Т.Н. Активные среды перестраиваемых лазеров на основе гибридных полимеров / Т.Н. Копылова, Г.В. Майер, Т.А. Солодова, Е.Н. Тельминов и др. // Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38. – № 2. – С. 109-114.

63 Копылова, Т.Н. Структура и свойства органических нанокомпозитов для квантовой электроники / Т.Н. Копылова, Г.В. Майер, Т.А. Солодова, Е.А. Вайтулевич, В.А. Светличный, А.Ф. Данилюк, Н.С. Еремина, Л.Г. Самсонова, Е.Н. Тельминов // Химия высоких энергий. – 2008. – Т. 42. – № 7. – С. 98-101.

64 Копылова, Т.Н. Разработка и создание новых активных сред перестраиваемых лазеров на основе органических соединений / Т.Н. Копылова,

В.Я. Артюхов, Г.В. Майер, С.Ю. Никонов, Е.Н. Тельминов, Р.М. Гадиров, Т.А. Солодова // В кн. Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул под ред. В.Ф. Тарасенко. – Томск: STT, 2014. – С. 169–224.

65 Chan, C.-K. Phase behavior and molecular chain environment of organic–inorganic hybrid materials based on poly(n-butyl methacrylate-co-(3-(methacryloxypropyl)) trimethoxysilane) / C.-K. Chan, I-M. Chu. // Polymer. – 2001. – Vol. 42 (16). – P. 6823–6831.

66 Castelvetro, V. Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions / V. Castelvetro, C. De Vita // Advances in Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 108–109. – P. 167–185.

67 Пахомов, Н.А. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов / Н.А. Пахомов, Р. А. Буянов // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 711-727.

68 Miller, J. B. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method / J. B. Miller, E. I. Ko // Catalysis Today. – 1997. – Vol. 35 (3). – P. 269–292.

69 Schneider, M. Titania-based aerogels / M. Schneider, A. Baiker // Catalysis Today. – 1997. – Vol. 35 (3). – P. 339–365.

70 Айлер, Р. Химия кремнезема / Р. Айлер // М.: Мир, 1982. – С. 416.

71 Chan, C.-K. Effects of heat treatment on the properties of poly(methyl methacrylate)/silica hybrid materials prepared by sol–gel process / C.-K. Chan, S.-L. Peng, I-M. Chu, S.-C. Ni. // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – P. 4189-4196.

72 Андрианов, К.А. Кремнийорганические соединения / К. А. Андрианов // М.: ГХИ, 1955. – С. 520.

73 Costela, A. Structural influence of the inorganic network in the laser performance of dye-doped hybrid materials / A. Costela, I. García-moreno,

O. García, D. Del Agua, R. Sastre // *Applied Physics B*. – 2005. – Vol. 80 (6). – P. 749-755.

74 Garcia-Moreno, I. Synthesis, structure and Physical properties of hybrid nanocomposites for solid-state dye lasers / I. Garcia-Moreno, A. Costela, A. Cuesta, O. Garsia, D. del Agua, R. Sastre // *J. Phys. Chem B*. – 2005.– Vol. 109. – P. 21618-21626.

75 Yang-Yen, Yu. Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica / Yang-Yen Yua, Ching-Yi Chena, Wen-Chang Chena // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 593-601.

76 Saegusa, T. Organic Polymer-Silica Gel Hybrid: A Precursor of Highly Porous Silica Gel / T. Saegusa // *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*. – 1991. – Vol. 28. – Is. 9. – P. 817-829.

77 Павлюченко, В. Н. Органо-неорганические полимерные сетки на основе реакционноспособных сополимеров н-бутилметакрилата и 3-(триметоксилил)пропилметакрилата / В.Н. Павлюченко, О.В. Сорочинская, С.Я. Хайкин, С.П. Федоров, Е.А. Соснов, С.С. Песецкий, С.С. Иванчев // *Журнал прикладной химии*. – 2007. – Т. 80. – С. 94-102.

78 Costela, A. Dye-Doped POSS Solutions: Random Nanomaterials for Laser Emission / A. Costela, I. García-Moreno, L. Cerdan, V. Martin, O. Garcia, R. Sastre // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – V. 21. – P. 4163-4166.

79 Markovic, E. Synthesis of POSS–Methyl Methacrylate-Based Cross-Linked Hybrid Materials / E. Markovic, S. Clarke, G. P. Simon // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41. – P. 1685–1692.

80 Hartmann-Thompson, C. Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes / C. Hartmann-Thompson / *Series: Advances in Silicon Science* (Hartmann-Thompson, Claire – editor), 2011. – Vol. 3. – XXVII. – P. 420.

81 Choi, J. Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes. epoxy resins of octa(dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxy) silsesquioxane / J. Choi, A.F. Yee, R.M. Laine // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36 (15). – P. 5666–5682.

82 Mhibik, O. Broadly tunable (440–670 nm) solid-state organic laser with disposable capsules / O. Mhibik, T. Leang et al. // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 102. – P. 041112.

83 Rabbani-Haghighi, H. Highly efficient, diffraction-limited laser emission from a vertical external-cavity surface-emitting organic laser / H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, et al. // *Optics Letters*. – 2010. – V. 35, No. 12. – P. 1968-1970.

84 Forget, S. Tunable ultraviolet vertically-emitting organic laser / S. Forget, H. Rabbani-Haghighi et al. // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 98. – P. 131102.

85 Rabbani-Haghighi, H. . Analytical study of vertical external-cavity surface-emitting organic lasers / H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, et al // *The European Physical Journal Applied Physics*. – 2011. – V. 56. – P. 34108.

86 Yang, Y. Hybrid optoelectronics: A polymer laser pumped by a nitride light-emitting diode /Y. Yang, G.A. Turnbull , I.D.W. Samuel // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – № 16. – P. 163306/1-163306/3.

87 Vasdekis, A.E. Diode pumped distributed Bragg reflector lasers based on a dye-to-polymer energy transfer blend / A.E. Vasdekis, G. Tsiminis, et al. // *Optics Express*. – 2006. – V. 14, № 20. – P. 9211-9216.

88 Riedl, T. Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser / T. Riedl, T. Rabe, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88. – № 24. – P. 241116/1-241116/3.

89 Virgili, T. An ultrafast spectroscopy study of stimulated emission in poly(9,9-dioctylfluorene) films and microcavities / T. Virgili, D.G. Lidzey, et al. // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 74. – № 19. – P. 2767-2769.

90 Xia, R. Fluorene-based conjugated polymer optical gain media / R. Xia, G. Heliotis , et al. // *Organic Electronics*. – 2003. – V. 4. – № 2-3. – P. 165-177.

91 Heliotis, G. Emission Characteristics and Performance Comparison of Polyfluorene Lasers with One- and Two-Dimensional Distributed Feedback / G. Heliotis, R. Xia , et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2004. – V. 14. – № 1. – P. 91-97.

92 Yap, B.K. Simultaneous optimization of charge-carrier mobility and optical gain in semiconducting polymer films / B.K. Yap, R. Xia, et al. // *Nature Mater.* – 2008. – V. 7. – № 5. – P. 376-378.

93 Schneider, D. Deep blue widely tunable organic solid-state laser based on a spirobifluorene derivative / D. Schneider, T. Rabe, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84. – № 23. – P. 4693-4695.

94 Reufer, M. Low-threshold polymeric distributed feedback lasers with metallic contacts / M. Reufer, S. Riechel , et al. // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84. – № 17. – P. 3262-3264.

95 Vannahme, C. Plastic lab-on-a-chip for fluorescence excitation with integrated organic semiconductor lasers / C. Vannahme, S. Klinkhammer , et al. // *Optics Express*. – 2011. – V. 19. – № 9. – P. 8179-8186.

96 Herrnsdorf, J. Flexible blue-emitting encapsulated organic semiconductor DFB laser / J. Herrnsdorf, B. Guilhabert , et al. // *Optics Express*. – 2010. – V. 18. – № 25. – P. 25535-25545.

97 Takahashi, H. Amplified spontaneous emission from fluorene-based copolymer wave guides / H. Takahashi, H. Naito // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 477. – № 1-2. – P. 53-56.

98 Yoshioka, H. Fundamental characteristics of degradation- recoverable solid-state DFB polymer laser / H. Yoshioka, Y. Yang, et al. // *Optics Express*. – 2012. – V. 20. – № 4. – P. 4690-4696.

99 Rabbani-Haghighi H., Forget S., et al. Laser operation in nondoped thin films made of a small-molecule organic red-emitter // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 95, № 3. – P. 033305/1-033305/3

100 Mhibik O., Leang T., et al. Broadly tunable (440–670nm) solid-state organic laser with disposable capsules // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 102, № 4. – P. 041112/1-041112/4.

101 Riechel S., Lemmer U., et al. Very compact tunable solid-state laser utilizing a thin-film organic semiconductor // *Optics Letters*. – 2001. – V. 26, № 9. – P. 593-595.

102 Turnbull G.A., Andrew P., et al. Operating characteristics of a semiconducting polymer laser pumped by a microchip laser // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82, № 3. – P. 313-315.

103 Rabbani-Haghighi H., Forget S., et al. Highly efficient, diffraction-limited laser emission from a vertical external-cavity surface-emitting organic laser // *Optics Letters*. – 2010. – V. 35, № 12. – P. 1968-1970.

104 Forget S., Rabbani-Haghighi H., et al. Tunable ultraviolet vertically-emitting organic laser // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 98, № 13. – P. 131102/1-131102/3.

105 McGehee M.D., Heeger A.J. Semiconducting (Conjugated) Polymers as Materials for Solid-State Lasers // *Advanced Materials*. – 2000. – V. 12, № 22. – P. 1655-1658.

106 Ozerin S.A., Zav'yalov S.A., Chvalun S.N. // *Pol.Science, series A*. – 2001. – V. 43, № 11. – P. 1171.

107 Scheblykin I.G., Lepnev L.S., Vitukhnovsky A.G., Van der Auweraer M. Electroluminescence and Optical properties of poly(phenylvinylene)/ J-aggregate composites // *Jour. Lum.* – 2001. – V. 94-95 – P. 461-464.

108 Maltsev E., Vannikov A. Electroluminescence of molecular aggregates in polymers // «*Polymer 2005*».

109 Tameev A.R., Kozlov A.A., Maltsev E. Charge carrier transport in atomic polyimides // Organic Light-Emitting Materials and Devices IV, Zakya H. Kafafi, Editor, Proceeding of SPIE. – 2001. – V. 4105.

110 Zakhidov A.A., Baughman R.H., Vardeny Z.V., Frolov S.V. Laser-like emission in opal photonic crystals // Opt. Commun. – 1999. – V. 162, 4-6. – P. 241-246.

111 Frolov S.V., Ozaki M., Gellerman W. Spectral narrowing in DOO-PPV films: Superradiance or amplified spontaneous emission? // Synthetic Metals. – 1997. – V. 84, 1-3. – P. 475-476.

112 Bulovic V., Bose E., Thompson M.E., et al. Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts // Chem. Phys. Lett. – 1998. – V. 287, 3-4. – P. 455-460.

113 Arbeloa F. L. Intramolecular Charge Transfer in Pyrromethene Laser Dyes: Photophysical Behaviour of PM650 / Arbeloa F. L., Prieto J.B., Martinez V.M., Lopez T.A., Arbeloa I. L.

114 Benniston A. C. Exciplex Formation and Excited State Deactivation of Difluoroborondipyrromethene (Bodipy) Dyads / Copley G., Lemmetyinen H., Tkachenko N.V. // ChemPhysChem. – 2010. – Vol.-11. – Is.- 8. – P. 1685–1692.

115 Wood T.E. Advances in the Chemistry of Dipyrins and Their Complexes / Wood T.E., Thompson A. // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 1831–1861

116 Ziessel R. The chemistry of Bodipy: A new El Dorado for fluorescence tools / Ziessel R., Ulricha G., Harriman A. // New J. Chem. – 2007. – Vol. 31. – P. 496–501

117 Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C, Garcia O., Sastre R. New organic-inorganic hybrid matrices doped with rhodamine 6G as solid-state dye lasers // Applied Physics B. – 2002. – V. 75. – P. 827-833.

118 Алексеева В.И., Калия О.Л., Лукьянец Е.А., Маринина Л.Е., Саввина Л.П., Ткач И.И. Способ получения 3-(бензазолил-)замещенных-7-диэтиламинокумаринов // Патент РФ № 2095384

119 Garcia, O. Efficient optical materials based on fluorinated-polymeric silica aerogels / O. Garcia, R. Sastre, D. del Agua, A. Costela, I. García-Moreno, A. Roig // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 427. – Is. 4–6. – P. 375–378.

120 Смирнов Б. М. Аэрогели / Смирнов Б. М. // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 152. – в. 1. – С. 133-156

121 Белами Л. Инфракрасные спектры молекул. – Иностр. Лит-ра, 1957. – с. 385.

122 I. Garcia-Moreno, A. Costela, O. Garcia, D.del Auga, R. Sastre. Synthesis, structure and physical properties of hybrid nanocomposites for solid-state dye lasers // J.Phys.Chem. – 2005. – V.109, № 46. – P.21618-21626.

123 Brinker C.J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. – London, Academic Press, 1990. – p. 910.

124 Королев, Г.В. Современные тенденции в развитии исследований микрогетерогенного механизма трехмерной радикальной полимеризации / В. Г. Королев // Усп. хим.– 2003.– Т. 72. – в. 3. – С. 222–244.

125 R. Ismael, H. Schwander, P. Hendrix. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fluorescent Dyes and Pigments. - 2013. P. 1–22.

126 W. Wang, L. Xu, et al. Synthesis of isocyanate microcapsules and micromechanical behavior improvement of microcapsule shells by oxygen plasma treated carbon nanotubes // Journal of Material Chemistry A. – 2013. – V. 1. – P. 776-782.

127 V.V. Maslov, V.M. Nikitchenko Dual-band lasing of benzopyran dyes in the red region of the spectrum // Journal of Applied Spectroscopy. – 2006. – V. 73. – P. 454-457.

128 Pritula, I. M. Silica matrices doped with red laser dyes / I. M. Pritula, O. N. Bezkrovnyaya, V.M. Puzikov, V.V. Maslov, A.G. Plaksiy, A.V. Lopin, Yu. A. Gurkalenko // *Functional Materials*. – 2012. – Vol. 19. – № 3. – P. 378–383.

129 E.-S. Kang, J.Y. Bae, B.-S. Bae Measurement of Thermo-Optic Coefficients in Sol-Gel Hybrid Glass Films // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2003. – V. 26. – P. 981–984.

130 R.J. Jimenez Rioboo, M. Philipp, et al. Concentration and temperature dependence of the refractive index of ethanol-water mixtures: Influence of intermolecular interactions // *The European Physical Journal E*. – 2009. – V. 30. – P. 19–26.

131 Babel A., Jenekhe S.A. Charge carrier mobility in blends of poly (9, 9-dioctylfluorene) and poly (3-hexylthiophene) // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36, No 20. – P. 7759–7764.

132 Cho N.S., Hwang D.H., Jung B.J., et al. Synthesis, characterization, and electroluminescence of new conjugated polyfluorene derivatives containing various dyes as comonomers // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37, No 14. – P. 5265–5273.

133 Кештов М.Л., Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А. и др. Новые фотолюминесцентные фенилзамещенные полифлуорены // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2010. – Т. 52, № 12. – С. 2203–2208.

134 Кештов М.Л., Мальцев Е.И., и др. Новые электролюминесцентные фенилзамещенные полифлуорены, синтезированные в сверхкритическом диоксиде углерода // *ДАН*. – 2010. – Т. 432, № 40. – С. 490–495.

135 Chen S.H., Chen Y. Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives Containing Electron-transporting Aromatic Triazole or Oxadiazole Segments // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38, №1. – P. 53–60.