

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**PIRANILIDENA ATVASINĀJUMU OPTISKĀS UN PASTIPRINĀTAS
SPONTĀNĀS EMISIJAS ĪPAŠĪBAS PVK MATRICĀ**

MAĢISTRA DARBS

Darba autors: Mārtiņš Narels

Studenta apliecības numurs: mn10019

Darba vadītājs: Dr. phys. Aivars Vembris

Rīga 2015

ANOTĀCIJA

Organiskie materiāli ir daudzsološi dažādiem moderniem pielietojumiem, tai skaitā optiski ierosinātiem organiskajiem cietvielu lāzeriem, kuriem vajadzīgi materiāli ar augstu pastiprināšanās koeficientu un zemām ierosmes enerģijām. Vairumā organisko sistēmu šie parametri ir limitēti krāsvielu molekulu kristalizācijas dēļ. Tādēļ savienojumi ar samazinātu kristalizēšanos būtu ļoti noderīgi.

Šajā darbā tika pētītas plānās kārtiņas ar jauniem plaši zināmās krāsvielas DCM atvasinājumiem PVK polimēra matricā dažādās koncentrācijās. Kārtiņām tika uzņemti fotoluminiscences spektri un veikti pastiprinātas spontānās emisijas (PSE) mērījumi. Tika novērota spēcīga koncentrācijas ietekme uz emisijas spektriem, kā arī PSE sliekšņa vērtībām, kuras DCM atvasinājumiem bija ievērojami zemākas nekā oriģinālās molekulas gadījumā.

Atslēgvārdi: *organiskie cietvielu lāzeri, pastiprināta spontānā emisija, plānās kārtiņas*

ABSTRACT

Organic materials are promising for wide variety of modern applications, one of such is optically pumped organic solid-state lasers. This requires materials with high light amplification coefficient and low threshold values, which in most of the cases in organic systems is limited by crystallization of dye molecules. Compounds with reduced crystallization would be very beneficial.

In the work we investigate thin films with newly synthesized derivatives of widely-known laser dye DCM doped in PVK polymer matrix. Thin-films were made with various dopant concentrations. For these films photoluminescence spectrum and amplified spontaneous emission measurements (ASE) were performed. Strong dependence on concentration was observed for emission spectrum and also for ASE threshold values, which were noticeably smaller in case of derivatives.

Keywords: *organic solid-state lasers, amplified spontaneous emission, thin-films*

SATURS

| | |
|---|----|
| Ievads..... | 7 |
| 1. Teorētiskā daļa | 9 |
| 1.1. Organiskās molekulas un to enerģētiskie līmeņi | 9 |
| 1.2. Organiskie pusvadītāji un to iedalījums..... | 11 |
| 1.3. Organisko materiālu optiskās īpašības..... | 12 |
| 1.3.1. Absorbcija..... | 13 |
| 1.3.2. Fluorescence | 14 |
| 1.3.3. Absorbcijas un emisijas spektri | 16 |
| 1.4. Gaismas pastiprināšana | 17 |
| 1.4.1. Gaismas pastiprināšanās mērījumi | 19 |
| 1.4.2. Organiskie pusvadītāju lāzeri | 20 |
| 1.5. Darbā izmantoto un pēfīto vielu apraksts | 21 |
| 1.5.1. Lāzeru krāsviela DCM..... | 21 |
| 1.5.2. DCM krāsvielas atvasinājumi DWK-1, DWK-2 un DWK-1TB..... | 22 |
| 1.5.3. Polivinilkarbazols PVK..... | 24 |
| 2. Eksperimentālā daļa | 25 |
| 2.1. Rotējošā diska metode un paraugu pagatavošana..... | 25 |
| 2.2. Paraugu biezuma mērījumi | 26 |
| 2.3. Paraugu optisko attēlu uzņemšana..... | 27 |
| 2.4. Absorbcijas spektru mērījumi | 27 |
| 2.5. Fotoluminiscences spektru mērījumi | 28 |
| 2.6. Fotoluminiscences kvantu iznākuma mērījumi | 28 |
| 2.7. Pastiprinātas spontānās emisijas mērījumi | 29 |
| 2.7.1. Pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtības mērījumi..... | 31 |
| 2.7.2. Zudumu koeficienta mērījumi | 31 |
| 2.7.3. Pastiprinājuma koeficienta mērījumi..... | 32 |
| 3. Rezultāti un datu analīze | 33 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.1. | Paraugu optiskie attēli un biezumi..... | 33 |
| 3.2. | Paraugu absorbcijas spektri | 34 |
| 3.3. | Paraugu fotoluminiscences spektri | 35 |
| 3.4. | Fotoluminiscences kvantu iznākums | 37 |
| 3.5. | Plāno kārtiņu pastiprināta spontānā emisija..... | 39 |
| 3.5.1. | Pastiprinātas spontānās emisijas spektri..... | 39 |
| 3.5.2. | Pastiprinātas spontānās emisijas ierosmes sliekšņa vērtības | 40 |
| 3.5.3. | Zuduma koeficienti..... | 44 |
| 3.5.4. | Pastiprinājuma koeficients..... | 45 |
| | Secinājumi | 47 |
| | Darba autora ieguldījums..... | 48 |
| | Pateicības..... | 49 |
| | Izmantotā literatūra un avoti..... | 50 |

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

| | |
|----------|--|
| α | zudumu koeficients; |
| g | pastiprinājuma koeficients; |
| Φ | fotoluminiscences kvantu iznākums; |
| PSE | pastiprināta spontānā emisija; |
| HOMO | augstākā aizņemtā molekulārā orbitāle; |
| LUMO | zemākā neaizņemtā molekulārā orbitāle; |
| wt% | svara procenti; |
| Alq3 | alumīnija tri-(8-hidroksi-hinolīns); |
| DCM | 4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H-pirāns; |
| DCM2 | 4-dicianometilēn-2-metil-6-(julolidīn-4-il-vinil)-4H-pirāns; |
| DWK-1 | 4-dicianometilēn-2-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-6-metil-4H-pirāns; |
| DWK-2 | 4-dicianometilēn-2,6-di-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-4H-pirāns; |
| DWK-1TB | 4-dicianometilēn-2-tercbutil-6-(4-N,N-ditritiloksietilamino)-stiril-4H-pirāns; |
| PVK | polivinilkarbazols; |
| PMMA | polimetilmetakrilāts. |

IEVADS

Materiālzinātnēs vienmēr liela uzmanība ir tikusi pievērsta jaunu perspektīvu materiālu izpētei. Pēdējās desmitgadēs šī izpēte ir arvien vairāk tikusi vērsta alternatīvu organisko materiālu piemeklēšanai, kā aizvietošanu daudzām dārgām un grūti iegūstamām neorganiskajām sistēmām. Lai gan vairumā gadījumu organiskās sistēmas uzrāda zemākas efektivitātes un zemāku noturību pret atmosfēras un gaismas ietekmi, šie trūkumi tiek līdzsvaroti ar vairākām organiskajiem materiāliem raksturīgām priekšrocībām – to īpašības ir iespējams mainīt plašā spektrā, mainot molekulu struktūru; to ražošanas izmaksas ir relatīvi zemas; ir iespējams veidot ļoti mazas sistēmas, jo makroskopiskās īpašības ir tuvas atsevišķu molekulu īpašībām.

Viens no potenciālajiem organisko materiālu pielietojumiem, kur šīs priekšrocības ir svarīgas, ir organiskie cietvielu lāzeri. Ja grib iegūt mazus un viegli izgatavojamus cietvielu lāzerus, ir nepieciešami organiskie materiāli, kas spēj veidot amorfas kārtiņas no šķīduma. Šādas kārtiņas tipiski spēj veidot polimēri, tomēr to sintēze ir sarežģīta un gala rezultāts var atšķirties katrā sintēzes reizē. Perspektīvāki kandidāti būtu mazmolekulārie savienojumi, kuru sintēze ir vieglāk atkārtojama, tomēr tikai maza daļa mazmolekulāro savienojumu spēj veidot amorfas kārtiņas no šķīduma. Mazmolekulāro sistēmu gadījumos to optiskās īpašības arī krasi pasliktinās, palielinot molekulu koncentrāciju sistēmā [1]. Līdz ar to pētījumi, kuros tiktu apskatīti amorfas kārtiņas veidojoši mazmolekulārie savienojumi atkarībā no to koncentrācijas sistēmā, būtu ļoti noderīgi.

Šie pētījumi ir veikti ar oriģināliem piranilidena atvasinājumiem, kuri sintezēti Rīgas Tehniskās universitātes Lietišķās ķīmijas institūtā. Salīdzinājumam parādīti arī rezultāti, kas iegūti plaši izmantotai [2,3] lāzerkrāsvielai **DCM**.

Darbs ir sadalīts trijās daļās: pirmajā daļā tiek apskatīta literatūra, kā arī teorijas pamati, uz kuriem ir balstīts veiktais pētījums; otrajā daļā tiek apskatītas eksperimentālās sistēmas un tajā izmantoto ierīču darbības principi; trešajā daļā ir koncentrēti visi iegūtie rezultāti un veikta to analīze.

Darba mērķis:

- Izpētīt oriģinālu piraniliden atvasinājumu optiskās un pastiprinātas spontānās emisijas īpašības atkarībā no molekulu koncentrācijas polimēra matricā un noteikt to iespējamo pielietojumu organiskajos cietvielu lāzeros.

Darba uzdevumi:

- Izgatavot plānu kārtiņu paraugus, kuriem iespējami pastiprinātas spontānās emisijas mērījumi;
- Iegūtajām kārtiņām veikt optiskos un pastiprinātas spontānās emisijas mērījumus;
- Noteikt molekulu koncentrācijas ietekmi uz plāno kārtiņu optiskajām, kā arī pastiprinātas spontānās emisijas īpašībām;
- Novērtēt oriģinālo piraniliden atvasinājumu potenciālo pielietojumu organiskajos cietvielu lāzeros.

1. TEORĒTISKĀ DAĻA

1.1. Organiskās molekulas un to enerģētiskie līmeņi

Organiskās molekulas pamatelements ir oglekļa (C) atoms. Tas ir pamatbloks, kas veido visus organiskos materiālus - sākot no visvienkāršākajām organiskajām molekulām līdz pat sarežģītiem polimēriem un citiem lielmolekulāriem savienojumiem. Pateicoties lielajam skaitam dažādo iespējamo konfigurāciju, kādās ogleklis var veidot saites ar citiem atomiem, organiskie materiāli ietver milzīgu skaitu dažādu savienojumu.

Katrs oglekļa atoms sastāv no sešiem elektroniem, kuri aizņem dažādas ap kodolu novietotas orbitāles. Pamatstāvoklī esošam oglekļa atomam elektroni ir novietoti $1s^2 2s^2 2p^2$ konfigurācijā (skatīt 1.1 attēlu a). Divi iekšējās čaulas elektroni, kas atrodas 1s orbitālē, nepiedalās saišu veidošanā. Atlikušie četri ārējo čaulu elektroni tiek saukti par valances elektroniem – divi sapāroti 2s orbitālē un divi nesapāroti 2p orbitālē – tie ir spējīgi piedalīties saišu veidošanā.

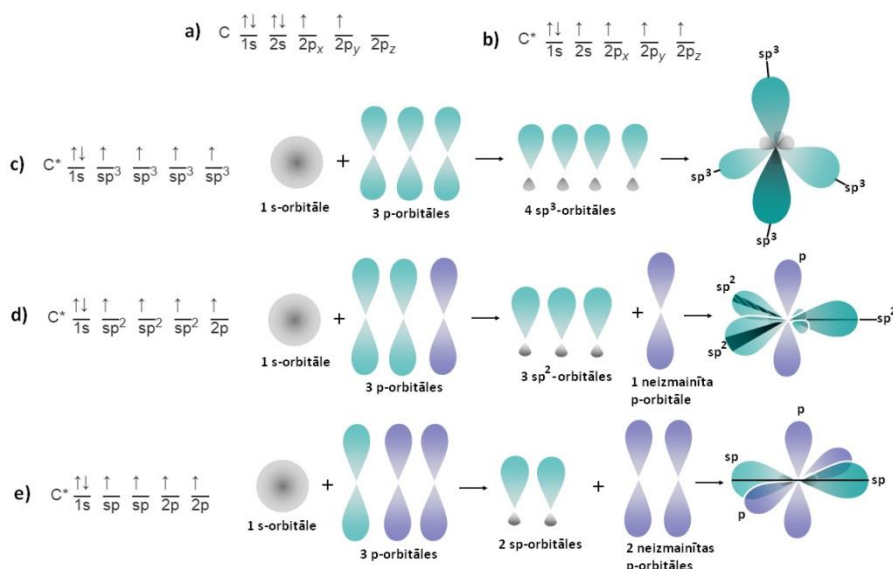
Ierosinātā stāvoklī viens no 2s orbitāles elektroniem pāriet uz tukšu 2p orbitāli, rezultātā radot četrus nesapārotus elektronus, no kuriem katrs ir spējīgs veidot saiti (skatīt 1.1 attēlu b). Tātad ierosinātā stāvoklī oglekļa atoma elektronu konfigurācija ir $1s^2 2s^1 2p^3$.

Kad oglekļa atoms veidu saiti ar citu atomu, notiek s un p orbitāļu hibridizācija dažādās ģeometrijās. Konkrētā hibridizācija ir atkarīga no tā, kādā veidā atomi savā starpā sasaistās. Piemēram, ja mēs skatāmies uz oglekļa atomu metāna (CH_4) molekulā, tiek novērota sp^3 hibridizācija (skatīt 1.1 attēlu c). Piepildītā 2s orbitāle savienojas ar divām daļēji aizpildītajām 2p orbitālēm, radot četras daļēji aizpildītas sp^3 hibridizētas orbitāles. Metāna molekulā, četras hibridizētās sp^3 orbitāles ir vērstas ūdeņraža atomu virzienā. Ūdeņraža atoma orbitāles pārklājas ar hibridizētajām oglekļa orbitālēm veidojot C-H saiti. Šādas vienkāršās saites sauc par σ saitēm un tās veido visu organisko molekulu mugurkaulu. Organiskās molekulas, kuras sastāv tikai no σ saitēm parasti ir labi izolatori (piemēram, alkēni).[4]

Ja tiek runāts par optiskajām īpašībām, tad daudz interesantākas ir organiskās molekulas ar divkāršajām un trīskāršajām saitēm. Par piemēru ņemsim dubultsaiti etilēnā ($CH_2=CH_2$). Šajā gadījumā 2s orbitāles, savienojoties ar divām daļēji aizpildītajām 2p orbitālēm, veido 3 daļēji aizpildītas sp^2 hibridizētas orbitāles un ceturtais elektrons aizņem vienu nehibridizētu 2p orbitāli (skatīt 1.1 attēlu d). Divas sp^2 orbitāles, kas ir vērstas pretēji, pārklājas, veidojot σ saiti, bet divas paralēlās 2p orbitāles veido π saiti. Etilēna gadījumā atlikušās četras sp^2 orbitāles aizņem ūdeņraža atomi. σ saite ir atbildīga par C=C saites

izturību. Salīdzinot ar σ saiti, π saite ir vāja un rada delokalizētus elektronus. Citos vārdos, π saites atļauj elektroniem kustēties no viena oglekļa atoma uz otru. [5]

Trīskāršo saišu veidošanās alkēnos tiek skaidrota ar sp hibridizāciju (skatīt 1.1 attēlu e). Par piemēru ņemsim acetilēnu ($\text{CH}\equiv\text{CH}$). Šajā gadījumā $2s$ orbitāle savienojas tikai ar vienu no p orbitālēm, radot divas sp orbitāles un divas nehibridizētas p orbitāles. sp orbitālēm pārklājoties rodas σ saite un atlikušajām p orbitālēm pārklājoties rodas divas π saites.[4]



1.1 attēls Oglekļa atoma elektronu konfigurācijas un orbitāļu hibridizācija. a) pamatstāvoklis; b) ierosinātais stāvoklis; c) sp^3 hibridizācija; d) sp^2 hibridizācija; e) sp hibridizācija [6]

Kad divi oglekļa atomi tuvojās viens otram un veido saiti, ir iespējams arī tas, ka to p orbitāles elektroni mijiedarbojas destruktīvi veidojot π^* orbitāles. Kad šīs orbitāles tiek aizpildītas, molekulas enerģija ir lielāka, nekā tas būtu gadījumā, kad aizpildīta π orbitāle. Enerģiju starpība starp π - π^* orbitālēm ir aizliegtā enerģijas sprauga. π orbitāle ar augstāko enerģiju ir aizpildīta ar diviem elektroniem un tā tiek dēvēta par HOMO (highest occupied molecular orbital). Zemākā neaizpildītā π^* orbitāle, savukārt tiek dēvēta par LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Elektrons var pāriet no π uz π^* molekulāro orbitāli, ja molekula tiek ierosināta (piem., absorbējot fotonu), veidojot eksitonu.

Tā kā divi elektroni var aizņemt gan π , gan π^* enerģijas līmeni, ir jāņem vērā to spini. Molekulas pamatstāvoklī katrā enerģijas līmenī ir divi elektroni ar pretēji vēršiem spiniem. Tas ir singleta stāvoklis ar kopējo spina momentu $s=0$. Molekulai ierosinātā stāvoklī papildus vienam singleta stāvoklim ir iespējami vēl trīs divu elektronu spinu stāvokļi, kur spini vērši vienā virzienā. Tripleta gadījumā $s=1$. Izstarojuma elektronu pārejas uz singleta vai tripleta stāvokļiem ierobežo izvēles likumi. Izstarojuma pārejas ir atļautas tikai starp stāvokļiem ar

vienādu spinu, tas nozīmē, ka atļautas, ir tikai singleta-singleta vai tripleta-tripleta pārejas, kamēr singleta-tripleta pārejas ir aizliegtas.[7] Singleta-tripleta pāreja var notikt beizistarojuma ceļā caur spinu konversijas mehānismu.

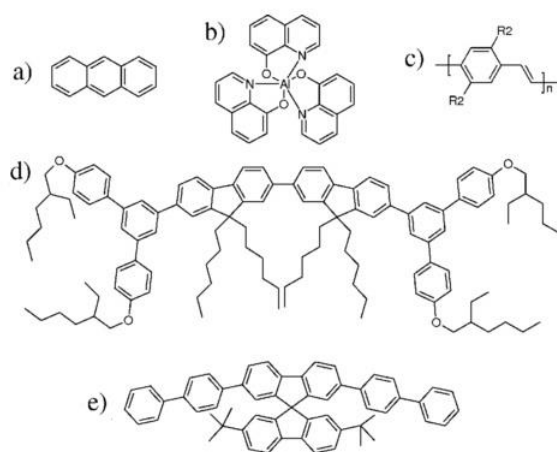
Kā jau tika minēts iepriekš, organiskās molekulas ar vienkāršajām jeb $\sigma - \sigma^*$ saitēm ir mazāk interesantas optisko īpašību kontekstā, jo to ierosmes enerģijas (>7 eV) ir tuvas enerģijai, kas nepieciešama ķīmisko saišu sašķelšanai. Būtiskākas ir elektronu $\pi - \pi^*$ pārejas, kuras ir atbildīgas par fotonu absorbciju un emisiju redzamās gaismas diapazonā.

1.2. Organiskie pusvadītāji un to iedalījums [8], [9]

Organiskajiem pusvadītājiem ir raksturīgs plašs emisijas spektrs, kuru var regulēt lielā diapazonā, mainot molekulas ķīmisko struktūru. Šī īpašība ir nodrošinājusi organisko pusvadītāju pielietojumu krāsvielu lāzeros, kā arī ir interesanta gaismas diožu un cietvielu lāzeru kontekstā.

Salīdzinot organiskos pusvadītājus ar neorganiskajiem, var redzēt, ka tiem ir kopīgas labas gaismas emitēšanas īpašības cietā stāvoklī, kā arī tajos abos ir iespējams lādiņnesēju transports. Galvenās atšķirības, savukārt ir tajā, ka eksitonu enerģijas organiskajos pusvadītājos ir daudz lielākas, kas nozīmē, ka to eksitoni ir spēcīgi saistīti pat istabas temperatūrā (tos daudz mazāk ietekmē temperatūras izmaiņas). Tomēr svarīgākā atšķirība galu galā ir saistīta ar ražošanas tehnoloģijām – organisko pusvadītāju gadījumā, tās ir daudz vienkāršākas un lētākas.

Ir vairāki organisko pusvadītāju tipi, kurus ir vērts aplūkot no lāzeru viedokļa un tos var iedalīt gan pēc struktūras, gan pēc tā, ka tie tiek iegūti. Pirmais tips ir mazmolekulārie savienojumi (piem., attēls 1.2 a un b). Agrākos darbos uzmanība tika vērsta uz kristālus veidojošiem materiāliem, kā antracēns (skatīt 1.2 a attēlu). Kad antracēna kristālam tika pielikts pietiekami augsts spriegums, tas izstaroja gaismu, bet, tā kā kristālu audzēšana bija sarežģīta, tie neguva lielu popularitāti. Tikai pēc tam, kad tika atklāta efektīva elektroluminiscence mazmolekulāru savienojumu putinātās kārtiņās, organiskajiem pusvadītājiem sāka pievērst plašāku uzmanību [10].

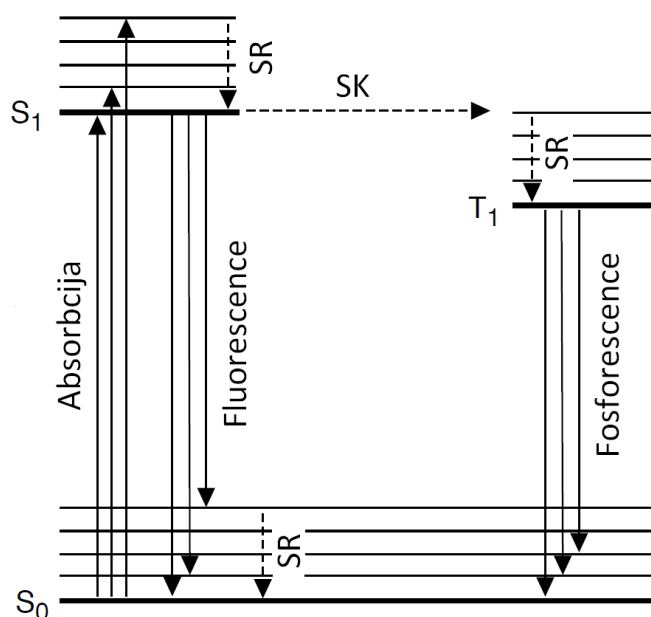


1.2 attēls Tipisku organisko pusvadītāju struktūras. a) antracēns; b) alumīnija tri(8-hidroksi-hinolāts); c) poli(para-fenilēn vinilēna) atvasinājums; d) dendrimērs ar bisfluorēnu centrā; e) ar spirosaiti saistīts oligomērs.[8]

Nākamais no tiem – polimēri (skatīt 1.2 c attēlu). Šīs molekulas ir garas un ķēdēm līdzīgas, kuras posms vairākkārtīgi atkārtojas. Polimēru galvenā atšķirība no mazmolekulārajiem savienojumiem ir tajā, ka tos var viegli uzklāt uz virsmām ar rotējošā diska vai printēšanas metodēm, padarot potenciālo ierīču pagatavošanu daudzkārt vienkāršāku. Divi nākamie organisko pusvadītāju tipi ir vairāk izmantoti lāzeros un diodēs. Pirmais tips ir tā sauktie dendrimēri, kuru pamatā ir kāds hromofors, kuram klāt pievienoti atvasinājumu zari (dendroni) un ārējās virsmas grupas (skatīt 1.2 d attēlu). Kodolā esošais hromofors nosaka elektroniskās īpašības, piemēram, emitētās gaismas viļņa garumu, bet virsmas grupas nosaka šķīdību. Otrs tips ir spiro savienojumi (skatīt 1.2 e attēlu), kuri sastāv no diviem oligomēriem, kuri savienoti caru spiro saiti.

1.3. Organisko materiālu optiskās īpašības

Visas organiskās cietvielas sastāv no organiskām molekulām, kuras kopā satur vājie van der Vālsa mijiedarbības spēki. Tā kā starpmolekulārie spēki ir vāji, makroskopiskā materiāla optiskās īpašības ir ļoti līdzīgas izolētu molekulu optiskajām īpašībām. Organisko molekulu absorbcijas un fotoluminiscences īpašības nosaka elektronu pārejas starp HOMO un LUMO līmeņiem. Elektroniskos procesus vienkāršoti var attēlot ar Jablonski diagrammas palīdzību (skatīt 1.3 attēlu).


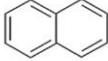
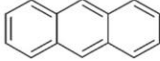
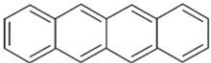
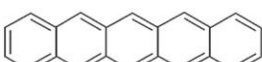


1.3 attēls Svarīgāko elektronisko pāreju Jablonski diagramma. Raustītās līnijas norāda bezizstarojuma pārejas, kur SR – svārstību relaksācija un SK – spina konversija.[11]

1.3.1. Absorbncija

Elektrons pamatstāvoklī S_0 ir spējīgs absorbēt fotonu ar noteiktu enerģiju $E = h\nu$ un ieņemt vietu enerģētiski augstākā stāvoklī S_n . Minimālā fotona enerģija, kuru ir iespējams absorbēt, ir enerģijas starpība starp S_0 un S_1 un to dēvē par optiskās spraugas enerģiju (skatīt 1.3 attēlā “Absorbncija”). $S_0 \rightarrow S_1$ pāreja notiek ļoti īsā laikā $< 10^{-15}$ s (daudz ātrāk nekā kodola kustības laiki $\sim 10^{-13}$ s). Atkarībā no krītošā fotona enerģijas, ir iespējams ierosināt arī augstākus svārstību līmeņus. Bezizstarojuma pāreju ceļā molekula relaksē uz zemāko svārstību līmeni un nonāk līdzsvara stāvoklī (skatīt 1.3 attēlā “SR”). Elektronu pārejas, kas notiek laika periodos, kas ir mazāki par kodolu pārkārtošanās laikiem, tiek sauktas par Franka-Kondona pārejām (vertikālām pārejām).[11]

Tā kā absorbētā fotona enerģija ir vienāda ar enerģijas spraugu starp π un π^* stāvokļiem, šo spraugu ir iespējams mainīt, mainot molekulas struktūru. Viena no vieglākajām metodēm ir konjugācijas attāluma mainīšana. Konjugācijas attālumam palielinoties, HOMO-LUMO sprauga samazinās, līdz ar to enerģija, kas ir nepieciešama elektronu pārejai, samazinās, t.i., absorbncijas viļņa garums kļūst lielāks. Tas ir demonstrēts poliacēnu sērijai, kur palielinot benzola gredzenu skaitu no benzēna līdz pentacēnam, tiek novērota absorbncijas maksimuma sarkanā nobīde (skatīt 1.4 attēlu) [12].

| Molekula | Struktūra | Absorbcijas maksimums |
|-----------|---|-----------------------|
| Benzēns |  | 255 nm |
| Naftelēns |  | 315 nm |
| Antracēns |  | 380 nm |
| Tetracēns |  | 480 nm |
| Pentacēns |  | 580 nm |

1.4 attēls Absorbcijas maksimuma sarkanā nobīde palielinot elektronu skaitu molekulā[5]

Cita metode ietver elektronu akceptoru grupu pievienošanu (piemēram keto vai ciān grupas), kuras samazina LUMO enerģiju. Tāpat var pievienot arī elektronu donoru grupas (piemēram alkil vai alkoksi grupas), kuras palielina HOMO līmeņa enerģiju. [13]

Gaismas un materiāla mijiedarbību makroskopiskā mērogā var izteikt ar Bēra Lambērtā vienādojumu:

$$I = I_0 \exp(-\alpha z), \quad (1.1)$$

kur α ir absorbcijas koeficients, z ir gaismas ceļa garums materiālā, I ir cauri paraugam (vielai) izgājušās gaismas intensitāte un I_0 ir uz paraugu (vielu) krītošās gaismas intensitāte.

1.3.2. Fluorescence

Fluorescence ir gaisma, kas tiek izstarota, kad pēc $\sim 10^{-9} - 10^{-8}$ s elektrons nonāk atpakaļ no ierosinātā stāvokļa uz pamatstāvokli, emitējot fotonu. Vairums gadījumos relaksācija notiek no ierosinātā stāvokļa S_1 zemākā svārstību līmeņa uz kādu no augstākajiem S_0 svārstību līmeņiem (skatīt 1.3 attēlā “Fluorescence”), no kura bezizstarojuma pārejas ceļā elektrons relaksē uz zemāko svārstību līmeni (skatīt 1.3 attēlā “SR”). Ja tiek runāts par lāzeriem, tad biežāk fluorescences vietā tiek lietots termins „spontānā emisija”. [11]

Reālā situācijā ir daudz vairāk sarežģītu pārejas procesu (skatīt 1.3 attēlu). Kad fotoierosinātais elektrons bezizstarojuma ceļā relaksē uz zemāku svārstību līmeni stāvoklī S_1 , enerģija var tikt pārnesta uz tripleta stāvokli T_1 (skatīt 1.3 attēlā “SK”), tomēr tam ir nepieciešama elektrona spina virziena maiņa. Tripleta stāvokļa dzīves laiks parasti ir vairākas kārtas lielāks nekā singleta stāvoklī, tādēļ elektroni var ievērojami uzkrāties šajā līmenī. Lai elektrons starojuma ceļā atgrieztos pamatstāvoklī, tam jāveic vēl viena spina virziena maiņa. Lielākajā daļā gadījumu tas notiek bezizstarojumu ceļā. Bet ir gadījumi, kad var novērot

fosforescenci (skatīt 1.3 attēlā “Fosforescence”), tomēr – ar daudz mazāku varbūtību (citos vārdos – ar zemāku intensitāti un garākiem izstarojuma dzīves laikiem, salīdzinot ar fluorescenci pārejai starp S_0 un S_1). Lielākajā daļā organisko pusvadītāju, fosforescence ir ļoti neefektīvs process un tā netiek novērota [14]. Efektīva fosforescence ir novērota tikai tā sauktajos organiskajos metālos [15].

Fluorescences efektivitāti ir iespējams raksturot ar fotoluminescences kvantu iznākumu (PLQY), kas tiek definēts kā fotonu skaits, kas tiek emitēti N_{em} , dalīts ar fotonu skaitu, kas tiek absorbēti N_{abs} :

$$\Phi = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (1.2)$$

Tā kā var notikt bezizstarojuma pārejas, PLQY organiskos pusvadītājos vairums gadījumos nesasniedz 100%.

Organisko materiālu plānajām kārtiņām fotoluminescences kvantu iznākumu var nomērīt, ievietojot plāno kārtiņu integrējošajā sfērā, kurā paraugs tiek nepārtraukti apgaismots un tiek savākta visa emitētā gaisma visos virzienos. Tad kvantu iznākumu var aprēķināt šādi:

$$\Phi = \frac{I_{FL}}{\alpha z I_0}, \quad (1.3)$$

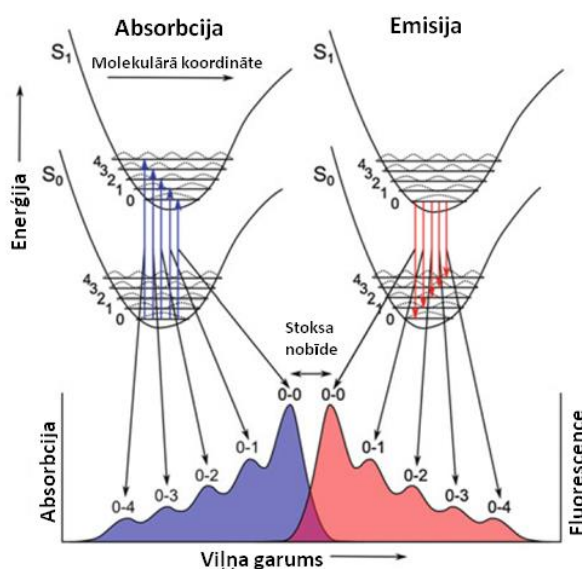
kur I_{FL} – fotoluminescences intensitāte, α – absorbcijas koeficients, z – optiskā ceļa garums un I_0 – krītošās gaismas intensitāte.

Ir veikts liels darbs, lai uzlabotu fotoluminescences efektivitāti plānās kārtiņās. Precīzāk, ir attīstītas vairākas metodes, kā regulēt starpmolekulāro mijiedarbību. Lielās koncentrācijās, organiskie savienojumi var viegli mijiedarboties ar kaimiņu molekulām, radot dimērus, agregātus vai ekzimērus, kuri var dzēst fotoluminescenci. [8] Tas ir viens no galvenajiem iemesliem, kāpēc vairums krāsvielu, kuras labi emitē gaismu šķīdumā, gandrīz neemitē to cietā stāvoklī.

Lai vielu varētu izmantot par gaismas starotāju, tai jāpiemīt augstam fotoluminescences kvantu iznākumam cietā stāvoklī. Lai novērstu fotoluminescences dzēšanos, galvenokārt tiek strādāts pie tā, lai palielinātu attālumus starp hromoforiem jeb krāsvielu molekulām. Mazu molekulu gadījumā tas visbiežāk tiek darīts, iejaucot tās, kādā „saimnieka” materiālā. Polimēru gadījumā tiem tiek pievienotas telpiskās grupas, kas ierobežo ķēžu satuvošanos. Dendrimēru gadījumā to zari jeb dendroni darbojas kā atdalītāji, bet spiro savienojumos spiro saite veido ģeometriju, kas ierobežo tuvu sakārtošanos, samazinot starpmolekulāro mijiedarbību.[8]

1.3.3. Absorbcijas un emisijas spektri

Gan absorbcijas, gan fluorescences spektrs organiskajos pusvadītājos ir plats, un tas ir regulējums plašā diapazonā, mainot savienojuma ķīmisko struktūru. Organiskajās molekulās atstarpe starp absorbcijas un fluorescences spektriem (Stoksa nobīde) rodas, jo ierosmes enerģija vienmēr ir lielāka par fluorescences enerģiju (skatīt 1.5 attēlu). Tas seko no Franka-Kondona principa. Kad molekulas tiek ierosinātas, molekulu kodoli nepaspēj ieņemt jaunās līdzsvara pozīcijas. Tas nozīmē, ka pāreja nenotiek uz ierosinātā stāvokļa zemāko svārstību līmeni, bet gan uz augstākiem svārstību līmeņiem. Pirms molekula relaksē izstarojuma ceļā uz pamatstāvokļa augstāku svārstību līmeni, tai bezizstarojuma ceļā jānonāk uz ierosinātā stāvokļa zemāko svārstību līmeni, zaudējot daļu enerģijas. Tāpat absorbcijas un luminiscences spektros tiek novērota spoguļsimetrija (skatīt 1.5 attēlu).



1.5 attēls Absorbcijas un fluorescences spektru veidošanās[5]

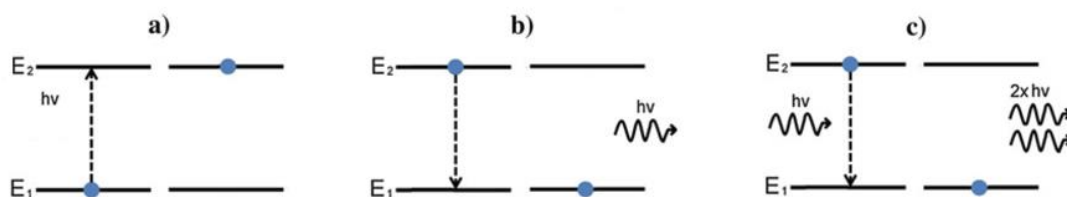
Šo nobīdi ietekmē arī citi faktori. Organiskā pusvadītāja plānajā kārtiņā, tiek novērots dažāds vides sadalījums un līdz ar to dažāds enerģijas līmeņu sadalījums. Ļoti izteikti tas ir polimēru gadījumā, kuriem var novērot diezgan augstu ar konformāciju saistītu nekārtību, radot dažādus segmentus ar dažādiem enerģijas līmeņiem. To var aplūkot no šāda skatupunkta – mēs sākumā ierosinām paraugu, kuram eksistē plašs enerģiju loks, bet enerģija strauji nonāk uz molekulām vai apgabaliem ar zemāko enerģijas spraugu caur Forstera enerģijas pārnese mehānismu. Tas noved pie emitētās gaismas sarkanās nobīdes. Šis enerģijas pārnese process nozīmē to, ka emisija notiek no zemākas enerģijas apgabaliem, tādejādi palielinot Stoksa

nobīdi. Stoksa nobīde organisko cietvielu lāzeru darbībā ir ļoti noderīga, jo tā samazina iespēju notikt pašabsorbijai.

Tālāku absorbcijas un fluorescences spektru attālināšanu var panākt, sajaucot vairākus polimērus kopā vai arī iejaucot tajos krāsvielu molekulas. Viens no populārākajiem piemēriem ir saimnieks-viesis sistēma, kura sastāv no krāsvielas 4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H-pirāna (**DCM**) un alumīnija tri-(8-hidroksi-hinolīna) (**Alq₃**) (skatīt 1.2 b attēlu). Šajā gadījumā tiek izmantoti divi materiāli ar atšķirīgām optiskajām spraugām. Notiek enerģijas pārnese no materiāla ar lielāku uz materiālu ar zemāku optisko spraugu, nobīdot emitētās gaismas spektru uz sarkano pusi. [13,14]

1.4. Gaismas pastiprināšana

Lāzers pamatā sastāv no aktīvās vides, kura ir spējīga pastiprināt gaismu, ierosmes avota un rezonatora. Šajā nodaļā tiks apskatīti iemesli, kāpēc tiek novērots gaismas pastiprinājums organiskajos pusvadītājos. Kad fotons krīt uz materiālu, tas var ierosināt molekulu, pārceļot elektronu no zemāka enerģijas līmeņa uz augstāku, procesā, ko dēvē par absorbciju. Divi enerģijas līmeņi E_1 un E_2 ($E_1 < E_2$) ir ilustrēti 1.6 attēlā, lai izskaidrotu spontānās un stimulētās emisijas fenomenus. Izstarotā gaismas viļņa frekvence var tikt aprēķināta ar labi zināmo vienādojumu $\nu = (E_2 - E_1)/h$, kur h ir Planka konstante. Spontāno emisiju var raksturot kā fotona ar enerģiju $h\nu$ emisiju ar gadījuma fāzi. Kad fotons krīt uz molekulu, kas jau ir bijusi ierosināta, tas var likt elektronam pāriet no augstāka līmeņa uz zemāku, radot jaunu fononu. Šo procesu sauc par stimulēto emisiju, ko no termodinamiskiem apsvērumiem bija paredzējis jau Einšteins. Nozīmīgākais ir tas, ka fotons, kurš tiek radīts, ir ar tādu pašu fāzi, frekvenci un virzienu, kā mijiedarbojošais fotons.



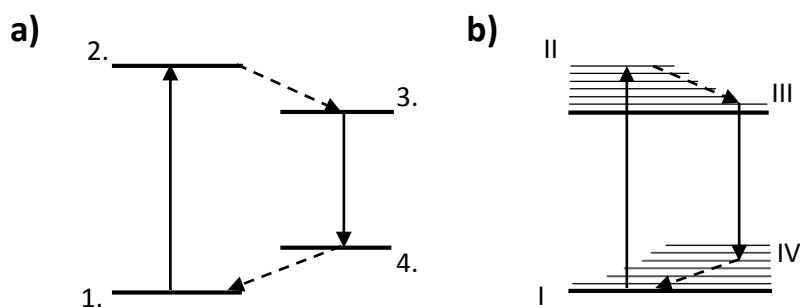
1.6 attēls Shematisks a) absorbcijas, b) spontānās emisijas un c) stimulētās emisijas atainojums.[5]

Tas, ka tiek radīts jauns fotons, nozīmē, ka ir notikusi gaismas pastiprināšana. Šādi gaismai ceļojot caur aktīvo vidi, tā stimulē arvien lielāka skaita fononu emisiju un rezultējošā intensitāte palielinās eksponenciāli atkarībā no attāluma, kuru veic gaisma:

$$I(z) = I \exp(gz), \quad (1.4)$$

kur g no viļņa garuma atkarīgs pastiprinājuma koeficients, kas raksturo aktīvo vidi. Einšteins norādīja uz to, ka šādai pārejai stimulētās emisijas un absorbcijas šķērsgriezums ir vienāds. Tas nozīmē, ka, lai iegūtu lielāku stimulēto emisiju par absorbciju tajā pašā viļņa garumā, mums ir nepieciešamas vairāk molekulas, kas ir ierosinātas augstākā enerģijas līmenī kā pamatstāvoklī – šādu stāvokli sauc par inverso apdzīvotību. Pastiprinājuma koeficients ir stimulētās emisijas šķērsgriezuma σ un inversās apdzīvotības blīvuma N reizinājums: $g = \sigma N$. Inverso apdzīvotību nevar panākt tikai ar diviem enerģijas līmeņiem, jo fotona absorbcijas un spontānās emisijas varbūtības ir vienādas. Visas praktiski izmantotās sistēmas, tajā skaitā organisko pusvadītāju lāzeri, darbojas uz trīs vai četrus līmeņu shēmu.

Četrus līmeņu shēmas gadījumā (skatīt 1.7 attēlu) gaisma pirmkārt ierosina molekulu no pamatstāvokļa **I** uz ierosinātā stāvokļa augstāku svārstību līmeni **II**. No šī ierosinātā stāvokļa molekula ātri (ar kārtu ps) bezizstarojuma ceļā relaksē uz ierosinātā stāvokļa zemāko svārstību līmeni **III**. Fotona izstarošana notiek tad, kad no šī līmeņa molekula relaksē (ar kārtu ns) uz pamatstāvokļa augstāku svārstību līmeni **IV**. Tad atkal molekula bezizstarojuma ceļā ātri (ar kārtu ps) relaksē uz pamatstāvokli **I**. Šādas sistēmas priekšrocība ir tajā, ka ir viegli panākt inverso apdzīvotību starp **III** un **IV** enerģijas līmeni, pat gadījumos, kad vairums molekulas ir pamatstāvoklī. Tas nozīmē, ka ir nepieciešams mazs ierosmes ātrums jeb lāzera ierosmes sliekšņa enerģijas ir mazas.



1.7 attēls Četrus līmeņu shēma a) vispārīgā gadījumā un b) organiskās molekulas gadījumā.

Tomēr organiskajos pusvadītājos ir vairāki mehānismi, kas var iztukšot ierosināto stāvokli bezizstarojuma ceļā. Viens no mehānismiem ir ķīmisku defektu un piemaisījumu klātbūtne polimērā, kas var radīt fotoluminiscences dzēšanos (ang. val. - photoluminescence quenching). Vēl viens iespējams mehānisms ir eksitona-eksitona annihilācija eksitoniem mijiedarbojoties [18].

Neskaitot jau minētos mehānismus, organiskajos pusvadītājos tiek novēroti arī citi optiskie zudumi, tai skaitā absorbcijas un fluorescences spektru pārklāšanās radītā

pašabsorbcija, singletu ierosināto stāvokļu absorbcija, singleta uz tripletu pāreja un arī tripleta-tripleta ierosināto stāvokļu absorbcija [19].

Tā kā izstarojuma pārejas ir aizliegtas tripleta stāvokļos, tad šo stāvokļu dzīves laiki ir ilgi, kas noved pie ievērojamas šo līmeņu aizpildīšanās. Šī tripleta eksitonu uzkrāšanās ierobežo vairums organisko molekulu pielietojumu nepārtrauktas darbības lāzeros, jo tā samazina singletu blīvumu, kas galu galā noved pie lāzera darbības beigšanās. Tāpat tiek novērota arī pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtības palielināšanās, kas saistīta ar tripleta stāvokļu ierosināšanu[19]. Lai novērstu ar tripleta stāvokļiem radušos zudumus, organiskos pusvadītājus ierosina ar impulsa lāzeriem, kuri darbojas ar zemām frekvencēm (10Hz-10kHz), lai dotu laiku tripleta stāvokļu izžušanai starp impulsiem. Praksē, lai panāktu gaismas pastiprināšanos, nepieciešams pietiekami liels pastiprinājums, lai pārvarētu gan absorbciju materiālā, gan cita veida zudumus.

1.4.1. Gaismas pastiprināšanās mērījumi

Kā jau tika minēts, lai materiālu varētu izmantot cietvielu lāzeros, tam nepieciešams uzrādīt gaismas pastiprināšanos. Ir divas galvenās metodes, kā pētīt pastiprinājumu dažādos potenciālos organisko pusvadītāju materiālos. Viena no tām ir laikā mainīgās absorbcijas mērījumi (transient absorption measurements). Laikā mainīgās absorbcijas mērījumi ir optiska metode, kas izmanto liela ātruma fotoierosināto stāvokļu mērījumus. Paraugu tiek ierosināts ar īsu lāzera impulsu, kas ģenerē fotoierosinātos stāvokļus, pēc kā ar laika nobīdi zondes impulss palīdz nomērīt izmaiņas parauga caurlaidībā. Mainot laika nobīdi starp pumpējošā lāzera impulsu un zondes impulsu, var tikt nomērīta caurlaidība kā funkcija no laika ar izšķirtspēju apmēram 100fs. Fotoierosinātie stāvokļi, kurus radījis ierosinošais lāzers, absorbē noteiktās spektra daļās, kamēr citās spektra daļās ir novērojama absorbcijas samazināšanās vai parauga balināšanās, kas notiek pateicoties tam, ka pamatstāvoklis tiek iztukšots. Ja paraugā ir novērojams pastiprinājums, tad zondes impulss tiks pastiprināts stimulētās emisijas dēļ un būs spēcīgāks pēc iziešanas cauri paraugam. [8] Šī metode ļauj novērtēt stimulētās emisijas šķērsriezuma laukumu.

Otrā gaismas pastiprināšanas mērījumu metode ir pastiprinātas spontānās emisijas mērījumi, izmantojot organisko pusvadītāju planārus viļņvadus. Plānā paraugā, kur kārtiņas biezums ir daži simti nanometru, ierosinot tievu strīpu tuvu parauga malai ar impulsa lāzeru, tiek mērīta gaisma, kas tiek emitēta no parauga malas. Daļa no gaismas, kas tiek emitēta paraugā, tiek vadīta apstarotās strīpas garumā. Šī gaisma var tikt pastiprināta ar stimulētās emisijas palīdzību, pirms tā iziet no parauga malas. Pastiprināta tiek tikai gaisma, kura atbilst

pārejai starp ierosinātā stāvokļa zemāko svārstību līmeni uz pamatstāvokļa augstāku svārstību līmeni, veidojot šauru emisijas joslu.[4]

Pastiprinātas spontānās emisijas gadījumā, spontānā emisija darbojas kā “zondes impulss”. Līdz ar to, lai izmērītu pastiprinājumu $g(\lambda)$, tiek izmantota netieša metode, kas ietver šaurās emisijas joslas mērījumus atkarībā no apstarotās strīpas garuma, nosakot pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtības. Pastiprinātas spontānās emisijas intensitāti var aprakstīt ar šādu formulu:

$$I(\lambda) = \frac{A(\lambda)I_p}{g(\lambda)} [\exp(g(\lambda)l) - 1], \quad (1.5)$$

kur $A(\lambda)$ ir konstante, kas ir atkarīga no emisijas šķērsgriezuma laukuma, I_p ir pumpēšanas intensitāte un l ir strīpas garums.

Savukārt, mērot emisijas intensitāti, atkarībā no strīpas attāluma līdz malai, var novērtēt viļņvada zudumus, kas rodas gaismai, ceļojot pa neapstaroto apgabalu. Pastiprinātas spontānās emisijas mērījumi ir salīdzinoši vienkārši veicami, un tajos izmantotā viļņvada ģeometrija ir tuva viļņvadu lāzeros izmantotajam sistēmai.

1.4.2. Organiskie pusvadītāju lāzери

Lieteratūrā tiek apskatītas četras sistēmas organisko lāzeru aktīvai videi, no kurām vienkāršākās ir saimnieka-viesa sistēmas, kas satur mazas organiskās molekulas dopētās ar krāsvielām. To starpā ir plaši pētīts **Alq₃** (skatīt 1.2 b attēls), kas tiek bieži lietots kā elektronu transporta materiāls, sistēma ar tajā zemās koncentrācijas iejauktu sarkano krāsvielu **DCM** vai tā atvasinājums 4-dicianometilēn-2-metil-6-(julolidīn-4-il-vinil)-4H-pirāns (**DCM2**). Šīs krāsvielas nodrošina gaismas pastiprināšanos un dod lāzerstarojumu spektrālajos diapazonos 615-660nm un 655-700nm. Lāzera darbība šajos materiālos tiek panākta izmantojot Fabri-Pero vai DFB (distributed feedback) rezonatorus, kuri pamatā izmanto planāra viļņvada struktūru.

Planāra viļņvada gadījumā, rezonatora asis ir paralēlas kārtiņas plaknei: fotoni ceļo diezgan garu posmu (vairākus milimetrus) caur aktīvo vidi turp un atpakaļ, radot lielu optisko pastiprinājumu. Šādā ģeometrijā gaisma tiek vadīta caur organisko slāni ar augstu laušanas koeficientu, kuru tipiski ietver pamatne un gaiss, kuriem ir mazs laušanas koeficients. Ir viegli panākt vienmodas ģenerāciju šādam viļņvadam, jo tipisks organiskās kārtiņas biezums ir ar kārtu zem 1 μm. Optisko atgriezenisko saiti var panākt ar vairākām metodēm.

Viegla un lēta metode, kā neorganiskajos pusvadītāju diožu lāzeros panākt spoguļvirsmas, ir, nošķeļot pusvadītāju, veidojot gludas plaknes, pateicoties pusvadītāju

kristāla struktūrai. Šādas virsmas tipiski ir ar 30% astarošanos, pateicoties aktīvās vides augstajam laušanas koeficientam. Organisko pusvadītāju gadījumā tas nav tik vienkārši, jo laušanas koeficients tipiski ir divas reizes zemāks, nodrošinot vien pāris procentu atstarošanos. Turklāt ir ļoti grūti iegūt labas kvalitātes ģeometriju organiskām kārtiņām to amorfās struktūras dēļ.

Par spīti tam, ir demonstrēts Fabri-Pero rezonators ar 1mm garu **Alq3:DCM** slāni kā aktīvo vidi. Salīdzinoši garais aktīvās vides posms deva mazu sliekšņa vērtību ($\sim 1 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^2$) un slīpuma efektivitāti 70% - vienu no augstākajām, kas tiek uzrādīta literatūrā. Tomēr izejošā stara kvalitāte ir salīdzinoši slikta un diverģence ir augsta, galvenokārt mazās apertūras dēļ. [20].

Populārs veids, kā izvairīties no sliktās viļņvada skaldņu kvalitātes problēmas un palielināt spoguļu atstarošanās koeficientus, ir veidot difragējošas struktūras. Šajā gadījumā tiek lietots periodisks difrakcijas režģis, lai nodrošinātu atgriezenisko saiti ar augstu efektivitāti konkrētajam viļņu garumam. Šādus režģus ir samērā viegli integrēt planāros viļņvados, izbēgot no nepieciešamības veidot gludas, nošķeltas virsmas. Šādās struktūrās augstais astarošanās koeficients, kas tiek panākts ar periodisku režģi, tiek kombinēts ar salīdzinoši garo aktīvās vides posmu, panākot zemas sliekšņa vērtības. Šāda tipa periodiskas virsmas var iedalīt divās kategorijās – Distributed Bragg resonators (DBR) un Distributed Feedback Lasers (DFB). [2,3,6]

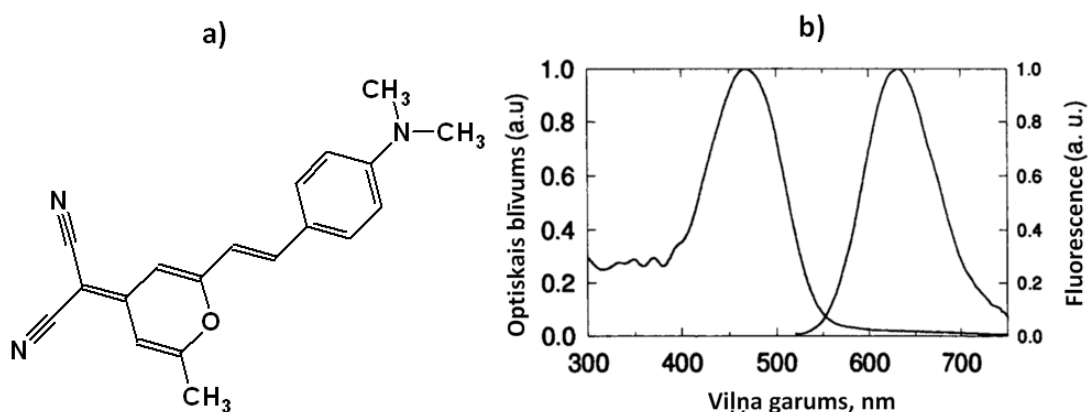
1.5. Darbā izmantoto un pētīto vielu apraksts

1.5.1. Lāzeru krāsviela DCM

Darbā tika izmantota viena no plašāk pielietotajām piraniliden fragmentu saturošām lāzeru krāsvielām 4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H pirāns **DCM** (skatīt 1.8 a attēlu). Tās molmasa ir 303.36 g/mol. Šīs vielas absorbcijas maksimums metanola šķīdumā ir aptuveni 470 nm, fotoluminiscence savukārt ir ar diezgan lielu Stoksa nobīdi, tās maksimums – 590nm (skatīt 1.8 b attēlu)[21]. Viens no galvenajiem iemesliem šīs vielas popularitātei ir tās augstais fotoluminiscences kvantu iznākums šķīdumos (tas var sasniegt pat 80%) [3]. Tādēļ šo savienojumu bieži izmanto krāsvielu lāzeros. Galvenais trūkums ir augstā starpmolekulārā mijiedarbība, kas veicina agregātu rašanos un fotoluminiscences dzēšanos pie lielām vielas koncentrācijām.

Plānas kārtiņas ir iespējams iegūt ar termisko sublimēšanu vakuumā, tomēr tam ir maza nozīme, jo šādās kārtiņās spēcīgās fotoluminiscences dzēšanās dēļ, gaismas emisija nav

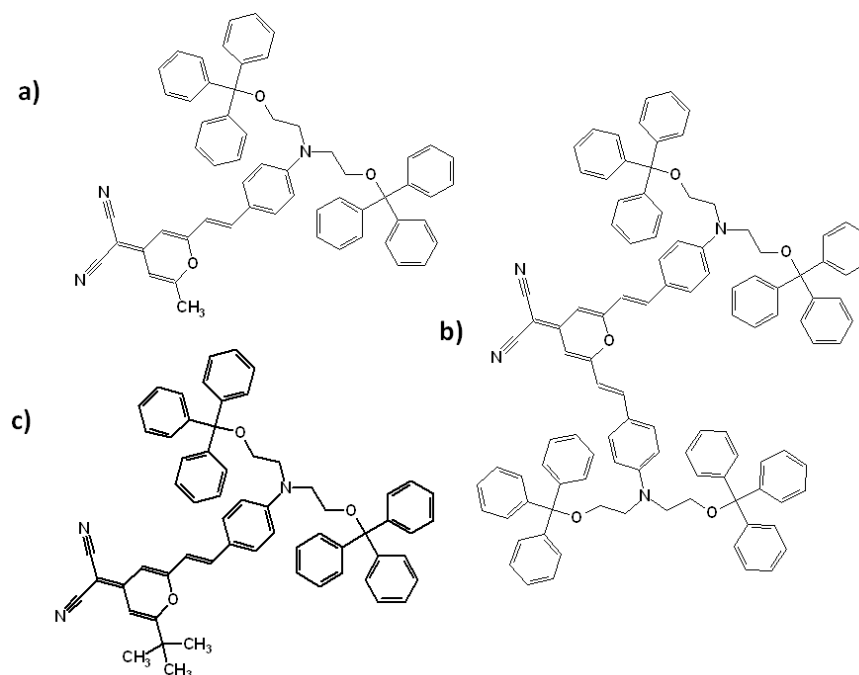
novērojama. Lai no tā izvairītos **DCM** molekulas parasti tiek iekļautas zemās koncentrācijās kādā matricā, veidojot tā sauktās saimnieks-viesis sistēmas. Viena no populārākajām šādām sistēmām ir **Alq3** matricā dopēts **DCM**. Šādas sistēmas galvenā priekšrocība ir iespējamā enerģijas pārnese no **Alq3** molekulas uz **DCM** molekulu. Šāda enerģijas pārnese nodrošina zemākas pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtības, padarot šādu sistēmu lietderīgāku organiskajos cietvielu lāzeros. Tomēr arī saimnieks-viesis sistēmās ir iespējamas vien ļoti nelielas **DCM** koncentrācijas (līdz 10-15%, atkarībā no sistēmas), pirms tiek novērota agregātu veidošanās un secīga fotoluminiscences dzēšanās.



1.8 attēls a) DCM molekulas struktūra; b) DCM absorbcijas un fluorescences spektrs metanola šķīdumā[21]

1.5.2. DCM krāsvielas atvasinājumi DWK-1, DWK-2 un DWK-1TB

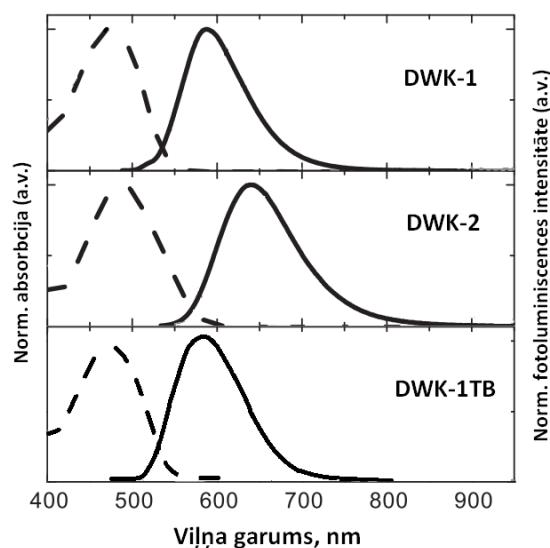
Kā jau tika minēts, **DCM** gadījumā tiek novērota spēcīga fotoluminiscences dzēšanās, kad **DCM** molekulu koncentrācija sistēmā tiek palielināta. Tas padara interesantu jaunu molekulu meklēšanu, kuras spētu saglabāt labās **DCM** pastiprinātas spontānās emisijas īpašības, nezaudējot tās augstākās koncentrācijās. Šajā darbā tiek pētīti trīs oriģināli Rīgas Tehniskajā universitātē sintezēti **DCM** atvasinājumi (skatīt 1.9 attēlu): 24-dicianometilēn-2-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-6-metil-4H-pirāns (**DWK-1**), 4-dicianometilēn-2,6-di-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-4H-pirāns (**DWK-2**) un 4-dicianometilēn-2-tercbutil-6-(4-N,N-ditritiloksietilamino)-stiril-4H-pirāns (**DWK-1TB**).



1.9. attēls a) DWK-1 molekulas struktūra; b) DWK-2 molekulas struktūra; c) DWK-1TB molekulas struktūra.

Šo materiālu galvenā priekšrocība ir pievienotās telpiskās grupas, kuras samazina potenciālo starpmolekulāro mijiedarbību, atļaujot veidot sistēmas ar lielākām molekulu koncentrācijām. Tādējādi tiek paaugstināta gan gaismas absorbcija, gan gaismas pastiprinājums uz tilpuma vienību. Tam būtu jānodrošina salīdzinoši zemākās pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtības. Tāpat šīs pievienotās telpiskās grupas atļauj veidot amorfas struktūras no šķīdumiem, kas ievērojami atvieglotu dažādu ierīču izgatavošanu.

Atvasinājumu optiskās īpašības ir ļoti līdzīgas oriģinālajam **DCM** (skatīt 1.10 attēlu). To absorbcijas spektra maksimums dihlormetāna šķīdumā visos gadījumos ir aptuveni 470-480nm. Fotoluminiscences spektra maksimums atrodas ap 590nm **DWK-1** un **DWK-1TB** gadījumos, bet **DWK-2** gadījumā, tas atrodas nedaudz tālāk uz sarkano pusi – ap 650nm. Tas, kā iepriekš tika minēts (skat. 1.3.1. nodaļu), ir saistīts ar konjugācijas garuma palielināšanos.

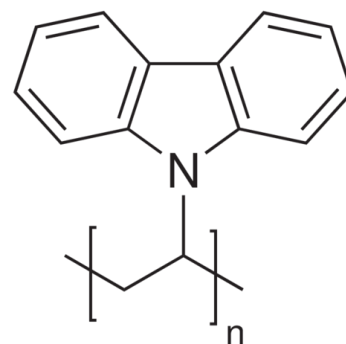


1.10 attēls DWK molekulu absorbcijas (raustītā līnija) un fotoluminiscences (neraustītā līnija) spektri dihlormetāna šķīdumā.[23], [24]

1.5.3. Polivinilkarbazols PVK

Par spīti tam, ka labākās pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtības (ar kārtu $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) ir sasniegtas ar **Alq3** dopētu **DCM** 2% koncentrācijā [16], **Alq3** neveido amorfas kārtiņas no šķīdumiem, kas ir viena no galvenajām mūsu oriģinālo **DCM** atvasinājumu priekšrocībām. Šajā darbā kā matrica tika izvēlēts polivinilkarbazols (skatīt 1.11 attēlu) **PVK**

– fotojutīgs polimērs ar 1.2 g/ml blīvumu, 100-150°C stiklošanās temperatūru un samērā augstu laušanas koeficientu 1.683 -1.70 [22], kas padara to par piemērotu kandidātu viļņvadu struktūru veidošanai. Kā arī tas ir caurspīdīgs mūsu pētīto atvasinājumu fotoluminiscences spektra rajonā.



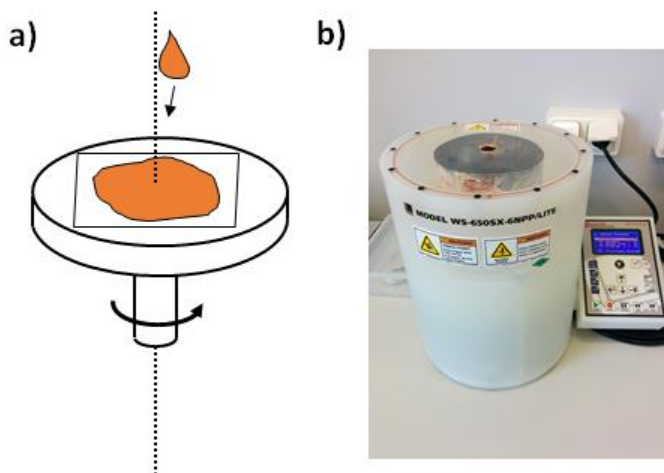
1.11 attēls PVK
struktūrformula

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Rotējošā diska metode un paraugu pagatavošana

Eksperimentos izmantoto plāno kārtiņu pagatavošanai šajā darbā tika lietota rotējošā diska (no angļu val. “spin coating”) metode, kas atļauj pagatavot gludas kārtiņas no šķīdumiem. Metodes pamatā ir šķīduma uznešana uz rotējošas pamatnes, kas griežas ar augstu leņķisko ātrumu (skatīt 2.1 attēlu a). Centrbēdzes spēka rezultātā mūsu pētīto organisko molekulu saturošais šķīdums tiek vienmērīgi izklāts pa pamatnes virsmu. Griešanās laikā iztvaiko lielākā daļa šķīdinātāja, atstājot cietas un gludas kārtiņas.

Darbā tika izmantota “Laurell-650” rotējošā diska iekārta (skatīt 2.1 attēlu b). Tās darbības princips ir sekojošs – paraugs tiek novietots uz rotējošā diska, pie kura tas tiek noturēts ar neliela vakuumsūkņa palīdzību, tādējādi fiksējot stikla pamatni rotācijas lakā. Lai izvairītos no paša šķīduma iesūkšanas, gar pamatnes malām tiek veidota slāpekļa plūsma, kas to novērš. Dažādas rotācijas ātruma un paātrinājuma programmas iespējams iestādīt ar iekārtas elektronisko vadības paneli. Aptuveni novērtējot šķīduma viskozitāti un mainot rotācijas parametrus – ātrumu, paātrinājumu, laiku – iespējams regulēt izveidotās kārtiņas biezumu.



2.1 attēls a) - rotējošā diska metodes shematisks atainojums; b) – rotējošā diska iekārta Laurell-650

Šajā darbā, lai iegūtu plānās kārtiņās ar **PVK** polimērā iekļautām **DCM** un tā atvasinājuma molekulām, gan polimērs, gan krāsvielas pēc nosvēršanas ar laboratorijas svariem tika izšķīdināti hloroformā. Visi izveidotie šķīdumi bija ar vienādu koncentrāciju – 30 mg/ml. Šķīdumus saturošās pudelītes tad tika ievietotas ultraskaņas vanniņā, lai veicinātu

vielu izšķīšanu. Pretējā gadījumā neizšķīdušie vielas agregāti, kurus grūti saskatīt ar neapbruņotu aci, var radīt defektīvas kārtiņas.

Lai veicinātu virsmas slapināšanu, jau iepriekš sagrieztās 25x25mm stikla pamatnes tika rūpīgi notīrītas gan ar acetonu, gan hloroformu. Tīrās pamatnes tika novietotas uz iekārtas rotējošā diska un ar vakuumsūkņa palīdzību pievilkti tam klāt. Lai pilnībā noklātu stikla pamatni, nepieciešams tikai neliels šķīduma daudzums – apmēram 0.2 ml. Pēc šķīduma uznesšanas uz pamatnes, tiek uzsākta diska rotācija. Mūsu gadījumā disks pēc ātruma uzņemšanas ar 200 apgr/(min*s) lielu paātrinājumu tika rotēts 40 sekundes ar ātrumu 400 apgr/min.

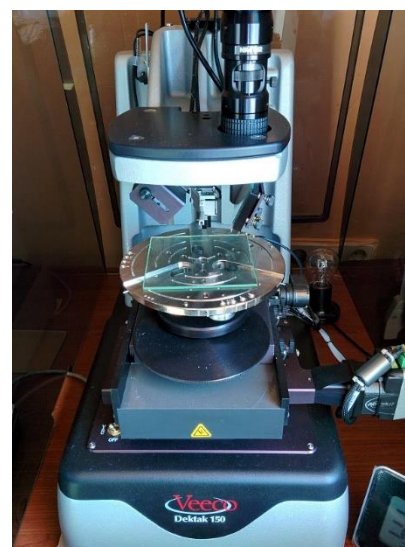
Lai gan gandrīz viss hloroforms iztvaiko griešanas laikā, lai pilnīgi iztvaicētu atlikušo daļu, paraugi tika noturēti uz 70°C karstas plītiņas 10 minūšu garumā. Lai kārtiņas izmantotu mūsu eksperimentos, tās vēlāk tika sagrieztas uz pusēm veidojot 12x25mm paraugus. Pastiprinātas spontānās emisijas mērījumu gadījumā tas bija nepieciešams, lai iegūtu kārtiņu ar gludu šķēlumu (skatīt 2.2 attēlu), kas samazina izkliedi uz parauga malas. Fotoluminiscences kvantu iznākumu mērījumos tas savukārt bija nepieciešams pašas iekārtas limitējošo izmēru dēļ. **DCM** gadījumā tika iegūti paraugi ar septiņām dažādām koncentrācijām (no 1 līdz 15wt%) polimēra matricā. Trīs **DCM** atvasinājumu (**DWK-1**, **DWK-2** un **DWK-1TB**) gadījumā, tika izveidoti deviņi dažādu koncentrāciju (no 0.1 līdz 100 wt%) paraugi katrai vielai.



2.2 attēls Paraugu profili. a – pilns 25x25mm paraugs; b – uz pusēm pārgriezts 12x25mm paraugs.

2.2. Paraugu biezuma mērījumi

Iegūto plāno kārtiņu biezumi tika noteikti ar profilometra “Dektak 150” palīdzību (skatīt 2.3 attēlu). Iekārtas darbības pamatā ir skenējoša zonde, kura kontakta režīmā tiek virzīta pāri parauga virsmai, reģistrējot virsmas reljefu. Lai nomērītu kārtiņas biezumu, nepieciešams attīrīt nelielu laukumiņu vai ieskrāpēt svītras, kas atklāj tīru stikla pamatni. Zonde tiek virzīta pāri attīrītajam apgabalam, iegūstot parauga profilu. Ar datorprogrammas palīdzību

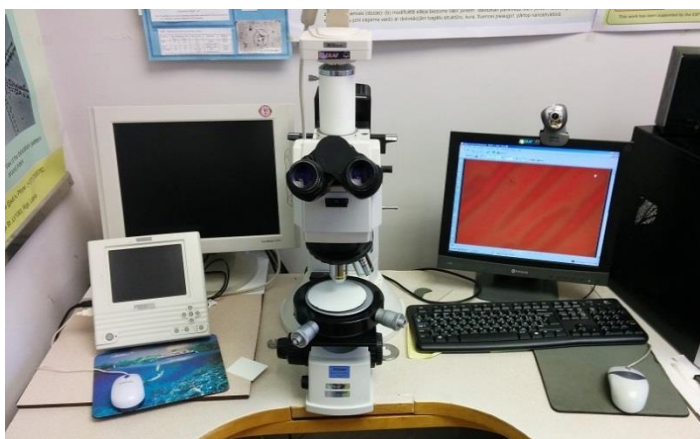


2.3 attēls Profilometrs “Dektak 150”

iegūtais profils tiek izlīdzināts pret stikla pamatni. Šī pati datorprogramma atļauj salīdzināt stikla un kārtiņas apgabalus, efektīvi iegūstot kārtiņas biezumu ar izšķirtspēju līdz pat 10nm. Zondes jūtību ir iespējams regulēt, mainot tās spiediena spēku uz virsmu no 3mN līdz 100mN. Organiskiem materiāliem, to mazās cietības dēļ, jāizmanto mazs spiediena spēks, lai nedeformētu kārtiņu.

2.3. Paraugu optisko attēlu uzņemšana

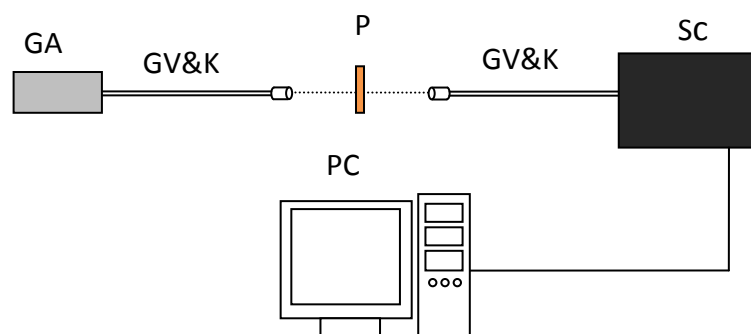
Lai novērtētu kārtiņu kvalitāti un pārlicinātos par to vienmērību, ļoti noderīgi ir kārtiņu optiskie attēli dažādos palielinājumos. Optisko attēlu uzņemšana tika izdarīta ar optiskā mikroskopa “Nikon Eclipse L150” palīdzību (skatīt 2.4 attēlu), kuram piemontēta speciāli šim nolūkam paredzēta augstas izšķirtspējas 5mpx digitālā kamera. Paraugs tiek ievietots mikroskopa paraugu turētājā un tiek uzstādīts nepieciešamais palielinājums (100x, 200x, 500x vai 1000x), mainot mikroskopa objektīvus. Kad tiek atrasts interesējošais apgabals, mikroskops tiek pārslēgts uz digitālo režīmu un tiek uzņemts digitāls kārtiņas fotoattēls, kas tiek saglabāts datorā.



2.4 attēls Optiskais mikroskops “Nikon Eclipse L150”

2.4. Absorbcijas spektru mērījumi

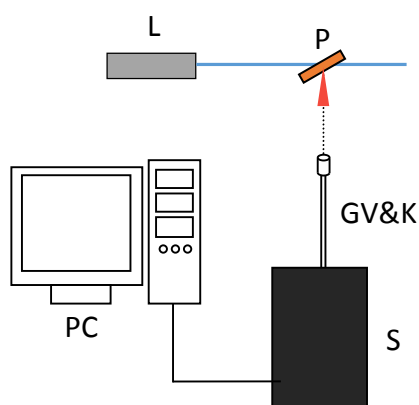
Absorbcijas spektru mērījumiem tika izmantots kalibrēts “Ocean Optics” spektrometrs “HR400 UV-NIR” un baltās gaismas avots “MINI-D2”. Baltās gaismas avotā ir iebūvētas divas atsevišķas lampas – deiterija lampa, kura nosedz spektra reģionu 250-650nm, un halogēnu lampa, kura nosedz garāko viļņgarumu apgabalu 500-1000nm. Krītošā gaisma uz paraugu tek virzīta ar viļņvada palīdzību caur kolimatoru. Paraugam caur izgājusī gaisma nonāk uz kolimatoru, no kura caur viļņvadu tiek virzīta uz spektrometru. Dati tiek reģistrēti ar datora palīdzību. Shēma absorbcijas mērījumiem ir attēlota 2.5 attēlā.



2.5 attēls Eksperimentālā shēma absorbcijas spektru mērījumiem. S – Spektrometrs; GV&K – Gaismas vads un kolimators; P – Paraugs; GA – Gaismas avots; PC – dators

2.5. Fotoluminiscences spektru mērījumi

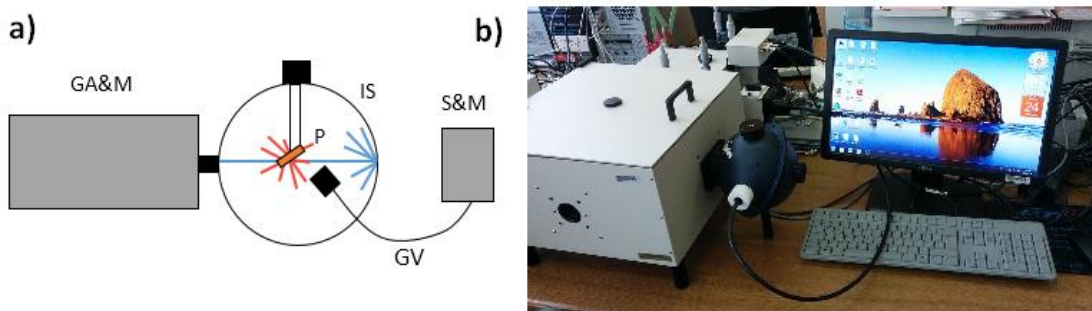
Fotoluminiscences spektru mērījumiem tika izmantots “Ocean Optics” spektrometrs “HR400 UV-NIR” un zilās gaismas 405 nm diožu lāzers. Lāzera stars ar detektoru atrodas perpendikulāri, bet paraugs ir novietots 45° leņķī pret abiem (skatīt 2.6 attēlu). Iegūtie spektri tik saglabāti ar datora palīdzību.



2.6 attēls Eksperimentālā shēma fotoluminiscences spektru mērījumiem. S – Spektrometrs; GV&K – Gaismas vads un kolimators; P – Paraugs; L – diožu lāzers; PC – dators

2.6. Fotoluminiscences kvantu iznākuma mērījumi

Fotoluminiscences kvantu iznākuma mērījumiem tika izmantota Rīgas Tehniskajā universitātē pieejamā iekārta (skatīt 2.7 b attēlu). Kā gaismas avots šajā iekārtā tiek izmantota ksenona lampa, kurai ar monohromatora palīdzību tika izdalīta nepieciešamā spektra daļa ar 2 nm pusplatumu. Lai savāktu visu no parauga izstaroto gaismu, tika izmantota integrējošā sfēra, un kā detektors tika izmantots spektrometrs (skatīt 2.7 a attēlu).



2.7 attēls Fotoluminiscences kvantu iznākuma mērījumu iekārta. a) eksperimentālā shēma, kur GA&M – gaismas avots un monohromators, IS – integrējošā sfēra, P – paraugs, GV – gaismas vads, S&M – spektrometrs un monohromators; b) iekārtas fotoattēls.

Eksperiments tika veikts sekojoši – sākumā integrējošajā sfērā tika ievietota tīra stikla pamatne, bez uzklātas kārtiņas, un tika uzņemta ksenona lampas dotā ierosmes gaismā. Mūsu gadījumā ierosmes gaismas viļņa garums tika izvēlēts 480nm, kas atbilst pētīto savienojumu absorbcijas maksimumam. Kā atskaites signāls tika uzņemta arī tīras stikla pamatnes luminiscence. Kad tas bija izdarīts, stikla pamatne tika izņemta no integrējošās sfēras un tajā tika ievietots pētāmais paraugs. Tika uzņemta ierosmes gaismā, ko dod ksenona lampa, kam sekoja parauga fotoluminiscences mērījums.

Lai aprēķinātu fotoluminiscences kvantu iznākumu, no parauga fotoluminiscences spektra FL_P tika atņemts atskaites spektrs FL_{pam} , kas tika iegūts tīras pamatnes mērījumos. Tas tika izdalīts ar ierosmes gaismas absorbēto daļu, ko viegli iegūt atņemot no tīras pamatnes veiktā mērījuma IG_{pam} , mērījumu, kas tika veikts pētāmajam paraugam IG_P .

$$\Phi = \frac{FL_P - FL_{pam}}{IG_{pam} - IG_P} \quad (2.1)$$

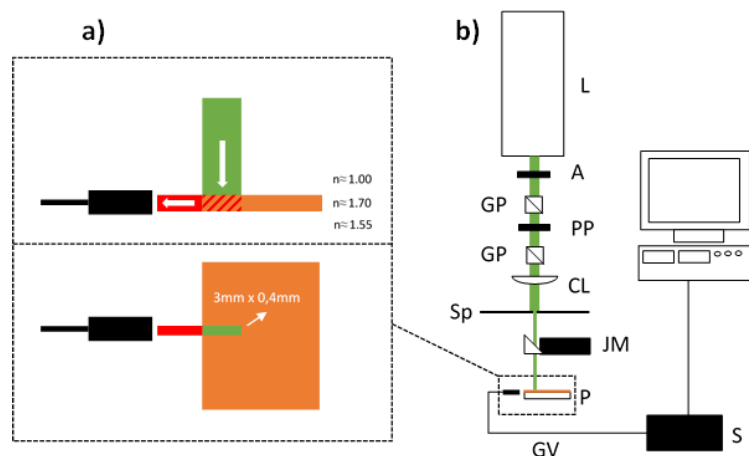
Šie mērījumi tika veikti ar rūpnieciski kalibrētas iekārtas palīdzību. Tāpat jāmin, ka šo mērījumu procesā arī tika iegūti fotoluminiscences spektri. Tie neatšķīrās no spektriem, kas tika iegūti iepriekš veiktajos fotoluminiscences spektru mērījumos, kas liecināja par reabsorbcijas mazo ietekmi uz fotoluminiscences kvantu iznākuma mērījumiem.

2.7. Pastiprinātas spontānās emisijas mērījumi

Pastiprinātas spontānās emisijas īpašību noteikšanai, tika izmantota laboratorijā veidota eksperimentālā shēma (skatīt 2.8 b attēlu). Kā ierosmes starojums tika izmantots pārškaņojams Nd:YAG lāzers EKSPLA NT340/3UV, kurš mūsu gadījumā tika darbināts 532nm starojuma viļņa garumā un 10 Hz režīmā ar impulsa garumu 6 ns. Ja seko gaismas ceļam, tad eksperimentālā sistēma sastāv no šādām komponentēm:

- ar datoru kontrolējams aizvars;
- divas Glāna prizmas ar pusviļņu plāksnīti starpā (pusviļņa plāksnīti iespējams griezt ar datora kontrolētu soļu motoru, tādējādi regulējot gaismas intensitāti);
- cilindriska savācējlēca, kas uz paraugu šaurā strīpā (0.4 mm) fokusē lāzera staru;
- ar soļu motoru kustināma 3mm sprauga;
- jaudas mērītājs, kas ļauj noteikt uz paraugu krītošās gaismas jaudu;
- spektrometrs, kurš uzņem pastiprinātas spontānās emisijas spektrus un atļauj novērtēt emitētās gaismas intensitāti.

Šī metode prasa paraugus, kuriem izpildītos planāra viļņvada struktūra, lai gaisma pilnīgas iekšējās atstarošanās dēļ pastiprināta nonāktu mūsu detektorā (skatīt 2.8 a attēlu). Mēs izmantojam polimēru ar salīdzinoši augstu gaismas laušanas koeficientu $n \approx 1,7$. No vienas puses plānai kārtīgai ir stikls ($n \approx 1,5$) un no otras puses gaisms ($n \approx 1$), tādējādi tiek izpildīta šī prasība.

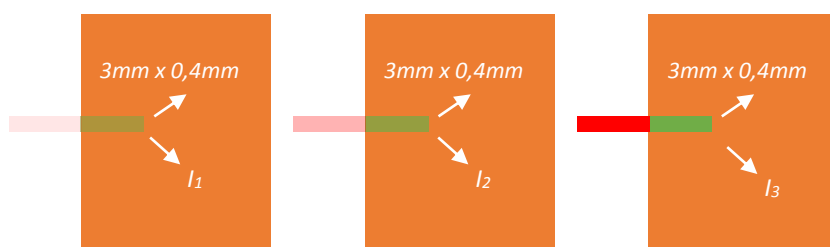


2.8 attēls Pastiprinātas spontānās emisijas mērījumu eksperimentālā shēma. a) uz paraugu krītošās un emitētās gaismas shematisks attēlojums; b) iekārtas shēma, kur L – lāzers, A – aizvars, GP – Glāna prizma, PP – pusviļņu plāksnīte, CL – cilindriska savācējlēca, Sp – sprauga, JM – jaudas mērītājs, P – paraugs, GV – gaismas vads, S - Spektrometrs

Ar šīs iekārtas palīdzību tika noteikta pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtība, paraugu zuduma koeficienti un paraugu pastiprinājuma koeficienti. Katram no šiem mērījumiem atbilst sava individuālā procedūra, kas bija jāievēro.

2.7.1. Pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtības mērījumi

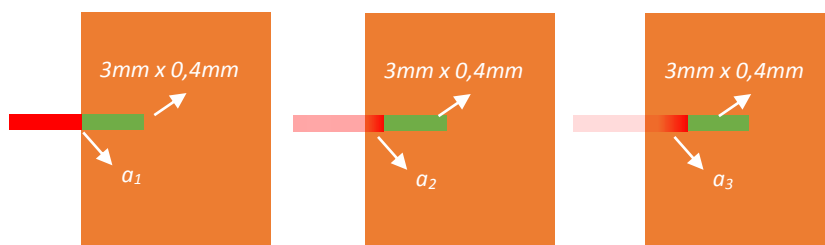
Lai noteiktu pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtības, tika apstarota 3x0.4mm liela svītra. Izmantojot soļa motoru, ar soli 1-2° tika griezta pusviļņu plāksnīte, tādējādi pakāpienveidīgi palielinot lāzera starojuma intensitāti (skatīt 2.9 attēlu). Katru soli veicot, spektrometrs ar integrēšanas laiku 1-2 sekundes reģistrēja emitētās gaismas spektru. Šādi intensitāte tika palielināta, līdz spektros fotoluminiscences joslā parādījās izteikts pastiprinātas spontānās emisijas pīķis.



2.9 attēls Sliekšņa vērtības mērījuma procedūra, apstarojot 3x0.4mm lielu materiāla svītru, pakāpeniski palielinot ierosmes starojuma intensitāti $I_1 < I_2 < I_3$.

2.7.2. Zudumu koeficienta mērījumi

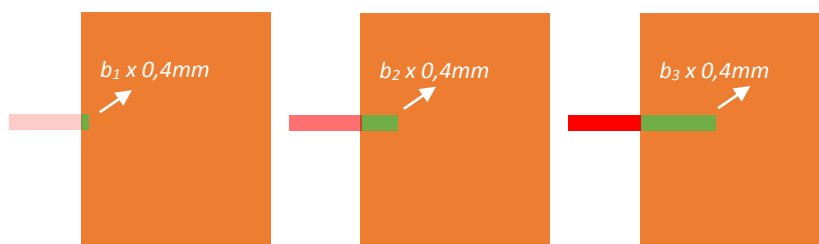
Parauga zuduma koeficienta noteikšanai šī pati 3x0.4mm lielā apstarotā svītra tika pakāpeniski attālināta no parauga malas (skatīt 2.10 attēlu), izmantojot spraugai pievienoto soļu motoru. Lāzera starojuma jauda tika izvēlēta, lai iegūtu stabilu pastiprinātas spontānās emisijas pīķi. Pēc katra veiktā soļa (0.1-0.5mm), ar spektrometra palīdzību, tika uzņemts emisijas spektrs. Tas tika darīts, līdz emisija vairs nebija novērojama, vai emitētās gaismas intensitāte bija nokritusi pietiekami ievērojami.



2.10 attēls Zudumu koeficienta mērījuma procedūra, apstarojot 3x0.4mm lielu materiāla svītru, pakāpeniski palielinot attālumu no parauga malas

2.7.3. Pastiprinājuma koeficienta mērījumi

Lai noteiktu pastiprinājuma koeficientu, lāzera starojums atkal tika iestādīts uz pietiekami lielu jaudu, lai redzētu intensīvu pastiprinātas spontānās emisijas pīķi pie 3 mm strīpas garuma. Apstaroto svītru turot pie parauga malas, tās garums tika pakāpeniski palielināts ar soli 0.1-0.2mm (skatīt 2.11 attēlu). Tas tika turpināts, līdz pastiprinātas spontānās emisijas pīķis bija pietiekami intensīvs.

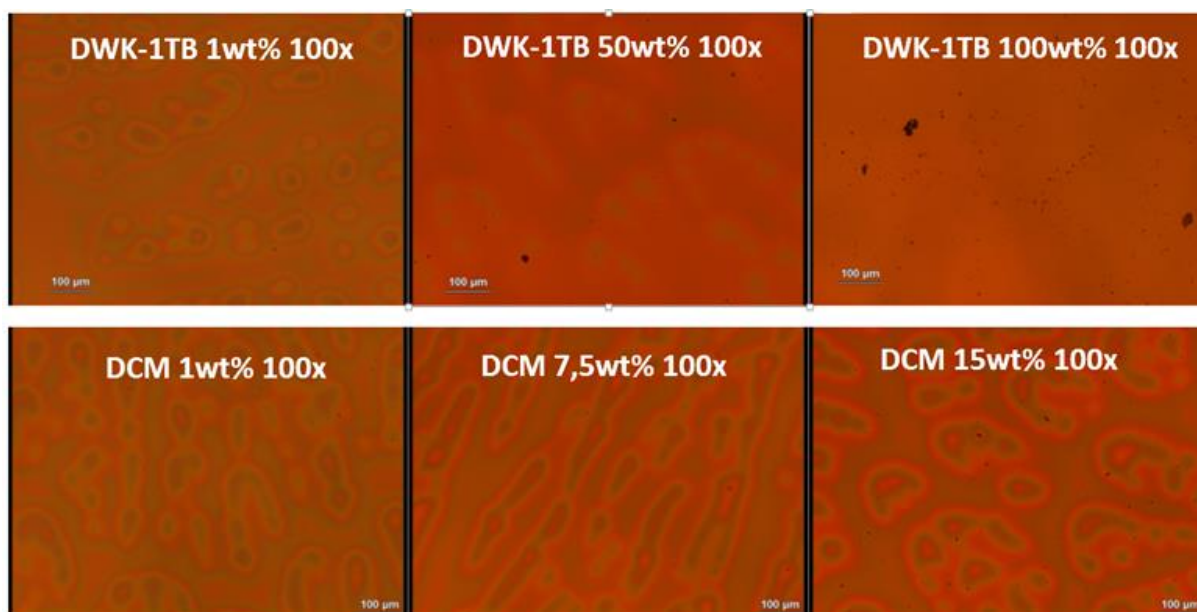


2.11 attēls Pastiprinājuma koeficienta mērījuma procedūra, apstarojot 0.4mm platu materiāla svītru, pakāpeniski palielinot tās garumu $b_1 < b_2 < b_3$.

3. REZULTĀTI UN DATU ANALĪZE

3.1. Paraugu optiskie attēli un biežumi

Vieglākais veids, kā pārlicināties, vai izgatavotās plānās kārtiņas ir homogēnas un tajās nav veidojušies agregāti, kas palielina gaismas izkliedi un efektīvi samazina pastiprinātas spontānās emisijas efektivitāti, ir uzņemt paraugu optiskos attēlus. Tas tika izdarīts visiem 34 izgatavotajiem paraugiem ar dažādiem optiskajiem palielinājumiem (100x, 200x un 500x) (skatīt 3.1 attēlu).



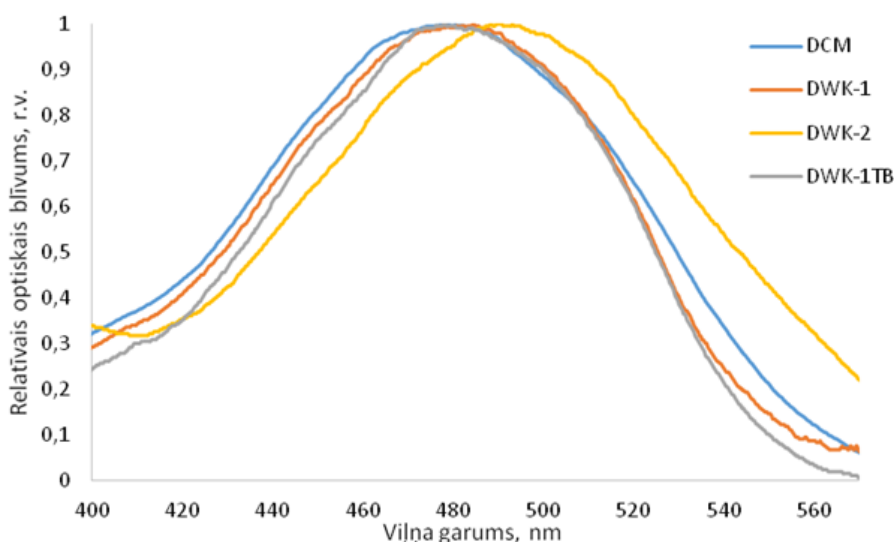
3. 1 attēls Optisko attēlu piemērs.

No uzņemtajiem optiskajiem attēliem tika novērotas vairākas kārtiņu īpašības. Zemās koncentrācijas praktiski neeksistē organisko molekulu veidoti agregāti, kuri attēlos būtu redzami, kā dažāda izmēra tumši punkti. Palielinot koncentrāciju, sāk parādīties atsevišķi agregāti, bet, sasniedzot ļoti augstas koncentrācijas, to skaits pieaug. Šāda aina tika novērota visu vielu paraugu sērijām, tomēr **DCM** gadījumā koncentrācijas, pie kurām tika novēroti agregāti, bija daudz zemākas. Jau 15wt% **DCM** paraugā ir saskatāms līdzīgs agregātu skaits kā tā atvasinājumu paraugiem ar 100wt% koncentrāciju. Visām paraugu sērijām, tāpat kā dotajā optisko attēlu piemērā, tika novēroti arī virsmas negludumi zemās koncentrācijas, kas attēlā izpaužas kā gaišāki un tumšāki virsmas apgabali. Šie negludumi visdrīzāk saistīti ar **PVK** matricas īpatnībām, jo, samazinoties **PVK** koncentrācijai, tie izzūd un iepriekš veidotajos paraugos **PMMA** matricā, šādi negludumi netika novēroti [23].

Lai gan visi paraugi tika veidoti no vienas koncentrācijas šķīduma (30mg/ml), izmantojot vienus un tos pašus parauga pagatavošanas parametrus, noderīgi bija pārlicināties par to, vai visi izveidotie paraugi ir ar vienādiem biežumiem. Pēc mērījumiem ar “Dektak-150” profilometru tika noteikts, ka visi paraugi ir ar ļoti līdzīgiem biežumiem 350-450nm robežās, tomēr arī paraugu profilu mērījumos varēja pārlicināties par negludumu klātesamību zemas koncentrācijas paraugos. Šie negludumi var negatīvi ietekmēt pastiprināto spontāno emisiju plānajās kārtiņās, jo tādā gadījumā kārtiņa atšķiras no gluda viļņvada struktūras un var palielināt zudumus, kas saistīti ar izkliedi.

3.2. Paraugu absorbcijas spektri

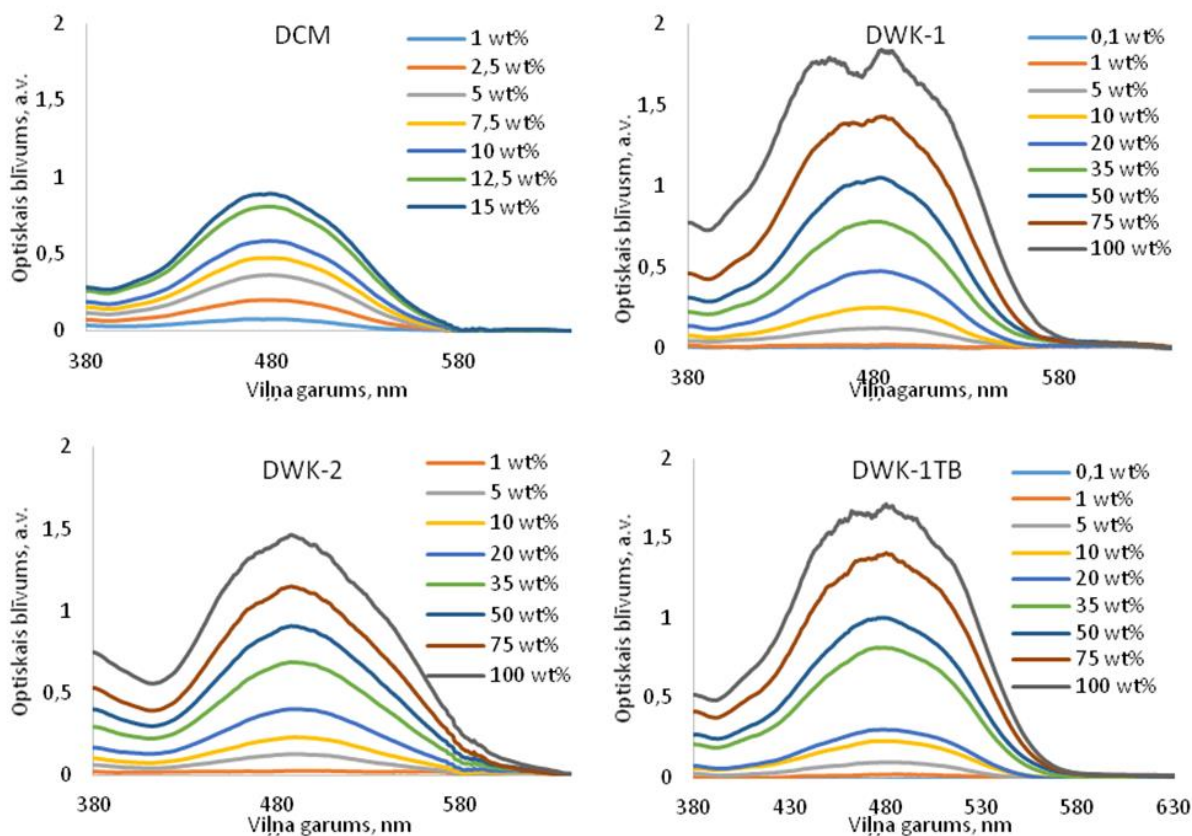
Visiem izgatavotajiem paraugiem tika iegūti absorbcijas spektri (skatīt 3.2 attēlu). Kā redzams, visas izmantotās vielas absorbē gaismu vienā diapazonā 400-580nm, ar absorbcijas joslas maksimumu ap 480nm. Tas nozīmē, ka telpiskās grupas, kas tika pievienotas **DCM** molekulai, lai veidotu mūsu izmantotos atvasinājumus, maz ietekmē molekulas optiskās īpašības. Neliela sarkanā nobīde novērojama DWK-2 gadījumā. Šī molekula ir ievērojami lielāka par pārējām trim (skatīt 1.9. attēlu), tās konjugācijas attālums ir lielāks, kas arī rada šo sarkano nobīdi (skatīt 1.3.1. nodaļu).



3.2 attēls Katra izmantotā savienojuma absorbcijas spektri plānā polimēra PVK kārtiņā ar koncentrāciju 10wt%.

Absorbcijas spektri tika uzņemti pie visām paraugu koncentrācijām (skatīt 3.3 attēlu). Šajos spektros skaidri redzams, ka visu izmantoto vielu - **DCM**, **DWK-1**, **DWK-2** un **DWK-1TB** – gadījumā netiek novērota absorbcijas maksimuma nobīde, izmainot koncentrāciju. Tāpat redzams, ka **DCM** kārtiņu gadījumā iegūtie optiskie blīvumi ir salīdzinoši lielāki par

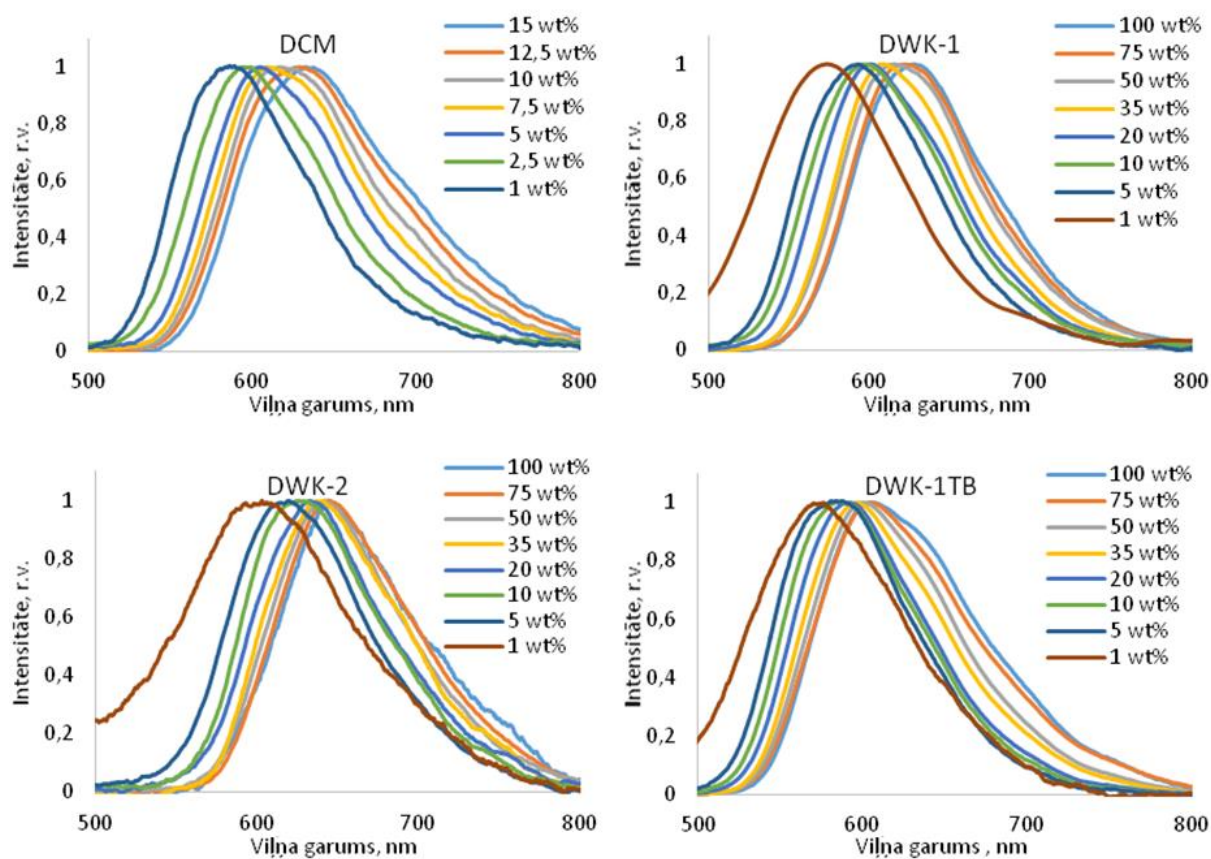
tādu pat koncentrāciju **DWK-1**, **DWK-2** un **DWK-1TB** kārtiņām. Tas visdrīzāk skaidrojams ar lielāku daļiņu skaitu uz tilpuma vienību, kas seko no **DCM** molekulas salīdzinoši mazajiem izmēriem, kā arī izkliedes dēļ, kas rodas uz **DCM** veidotajiem agregātiem kārtiņā. Absorbcijas līkņu negludumi pie augstākiem optiskajiem blīvumiem (>1,5 a.v.) saistīti ar spektrometra jūtības robežu.



3.3 attēls Uzņemtie paraugu absorbcijas spektri.

3.3. Paraugu fotoluminiscences spektri

Fotoluminiscences spektros mēs redzam organiskajām plānajām kārtiņām raksturīgas platas fotoluminiscences joslas (skatīt 3.4 attēlu). Visas izmantotās vielas emitē gaismu līdzīgā spektra apgabalā ar fotoluminiscences maksimumiem no 580 līdz 640nm, kuri ir spēcīgi atkarīgi no izmantoto krāsvielu molekulu koncentrācijas polimēra matricā. Ja salīdzinām absorbcijas un fotoluminiscences spektrus, viegli redzēt lielu Stoksa nobīdi starp abiem spektriem visu paraugu gadījumā. Zemās koncentrācijās Stoksa nobīde ir salīdzinoši mazāka (ap 100nm) un fotoluminiscences josla daļēji pārklājas ar absorbcijas joslu, kas veicina pašabsorbciju. Koncentrācijai palielinoties, tiek novērota fotoluminiscences sarkanā nobīde (skatīt 3.5 attēlu) un Stoksa nobīde var palielināties līdz pat 200nm.



3.4 attēls Uzņemtie paraugu fotoluminiscences spektri.

Fotoluminiscences sarkano nobīdi, kas veidojas palielinot hromoforo molekulu koncentrāciju polimērā, var skaidrot ar solvatohromijas efektu. Lai gan solvatohromijas efekts parasti tiek piedēvēts šķīdumiem, nevis cietvielām, polimēra matricu ar iekļautām hromofora molekulām var uzskatīt par sava veida cieto šķīdumu. Solvatohromijai līdzīgu efektu cietvielās pirmo reizi novēroja Alq3:DCM2 sistēmai [24]. Parasti solvatohromijas efekts tiek skaidrots ar sistēmas dielektriskās konstantes izmaiņām, ko var aprakstīt ar Lihtenekera vienādojumu [23]:

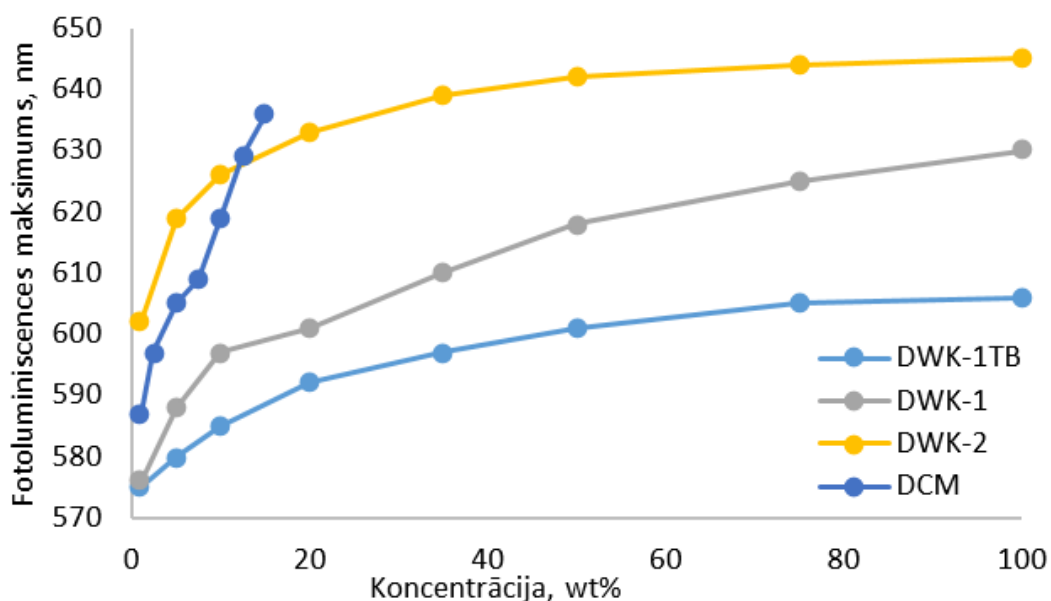
$$\log \varepsilon_S = (1 - V_{sav}) \log \varepsilon_M + V_{sav} \log \varepsilon_{sav}, \quad (3.1)$$

kur V_{sav} ir savienojuma tilpuma daļa sistēmā, ε_S , ε_M , ε_{sav} ir, respektīvi, sistēmas, matricas un savienojuma dielektriskās konstantes. Šis vienādojums parāda, ka ir iespējams mainīt sistēmas dielektrisko konstanti, mainot savienojuma tilpuma daļu sistēmā.

Cietvielās dipola momenta pārorientācija molekulas ierosinātā stāvokļa dzīves laikā ir maz iespējama. Lielāku ieguldījumu dod dielektriskās caurlaidības izmaiņas elektronu polarizējamības dēļ, kas lokāli palielina elektrisko lauku. Šo dielektriskās caurlaidības daļu var iegūt pie gaismas frekvencēm.

Tātad, sajaucot divas dažādas molekulas ar dažādām dielektriskajām caurlaidībām cietajā šķīdumā, mēs praktiski iegūstam kārtiņu ar atšķirīgu dielektrisko caurlaidību.

Palielinot kādas sastāvdaļas koncentrāciju, tā mainās tikai tālāk. Ja mēs iegūstam sistēmu ar augstāku dielektrisko caurlaidību, mēs novērojam sarkano nobīdi.



3.5 attēls Fotoluminiscences maksimuma atkarība no hromoforu koncentrācijas polimēra matricā.

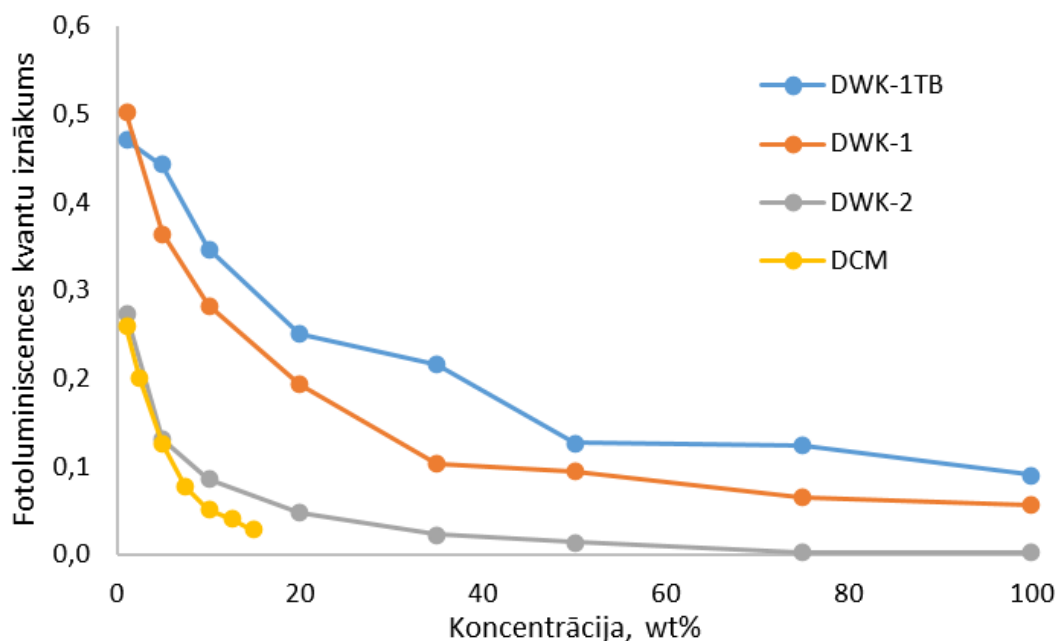
3.4. Fotoluminiscences kvantu iznākums

Visiem paraugiem tika noteiktas fotoluminiscences kvantu iznākuma vērtības, kuras ir attēlotas 3.6 attēlā. Visaugstākās kvantu iznākumu vērtības tika sasniegtas plānajām kārtiņām, kuras saturēja **DWK-1** vai **DWK-1TB** molekulas. Pie zemām koncentrācijām (1wt%) paraugi ar šo vielu molekulām sasniedza pat 50% kvantu efektivitāti. Palielinot koncentrāciju, labākus rezultātus no šīm divām vielām uzrādīja **DWK-1TB** paraugi, kuriem kvantu efektivitāte bija nokritusi uz pusi, sasniedzot 25%, pie 35wt% koncentrācijas, kamēr **DWK-1** gadījumā, tas notika jau 10-20wt% diapazonā. Vēl vairāk palielinot koncentrāciju, **DWK-1TB** gadījumā fotoluminiscences kvantu efektivitāte nokrita līdz 10%, bet **DWK-1** gadījumā – līdz 6%. Tas liecina, ka **DWK-1** molekulai pievienotā tetrbutil grupa ir samazinājusi molekulu mijiedarbību augstās koncentrācijas.

Daudz sliktākus rezultātus uzrādīja **DCM** un **DWK-2** paraugi. 1wt% zemā koncentrācijā tie sasniedza tikai $\approx 27\%$ kvantu efektivitāti, kas ir aptuveni uz pusi sliktāks rezultāts kā **DWK-1** un **DWK-1TB** gadījumā. Tāpat abos gadījumos kritiens kvantu efektivitātē ir ļoti straujš. Jau pie 5wt% koncentrācijas gan **DCM**, gan **DWK-2** gadījumā ir fotoluminiscences kvantu efektivitāte ir samazinājusies uz pusi no sākotnējās vērtības. Lai gan **DWK-2** gadījumā ir iespējams veidot augstākas koncentrācijas paraugus, kuriem joprojām tiek novērota fotoluminiscence, **DCM** gadījumā fotoluminiscences kvantu

efektivitāte krīt ļoti strauji, palielinot koncentrāciju, un augstāku koncentrāciju paraugi nemaz netika veidoti.

Salīdzinot atvasinājumu molekulu **DWK-1**, **DWK-1TB** un **DWK-2** plāno kārtiņu iegūtos rezultātus ar plaši izmantotās lāzerkrāsvielas **DCM** iegūtajiem rezultātiem mūsu sistēmā, viegli pārliecināties, ka jauni sintezētie **DCM** atvasinājumi uzrāda daudz labākas kvantu iznākuma vērtības. Kritums, kas rodas palielinot koncentrāciju, skaidrojams ar jau iepriekš minētajiem fotoluminiscences dzēšanās mehānismiem, kas kļūst aktuāli, samazinoties starpmolekulārajiem attālumiem.

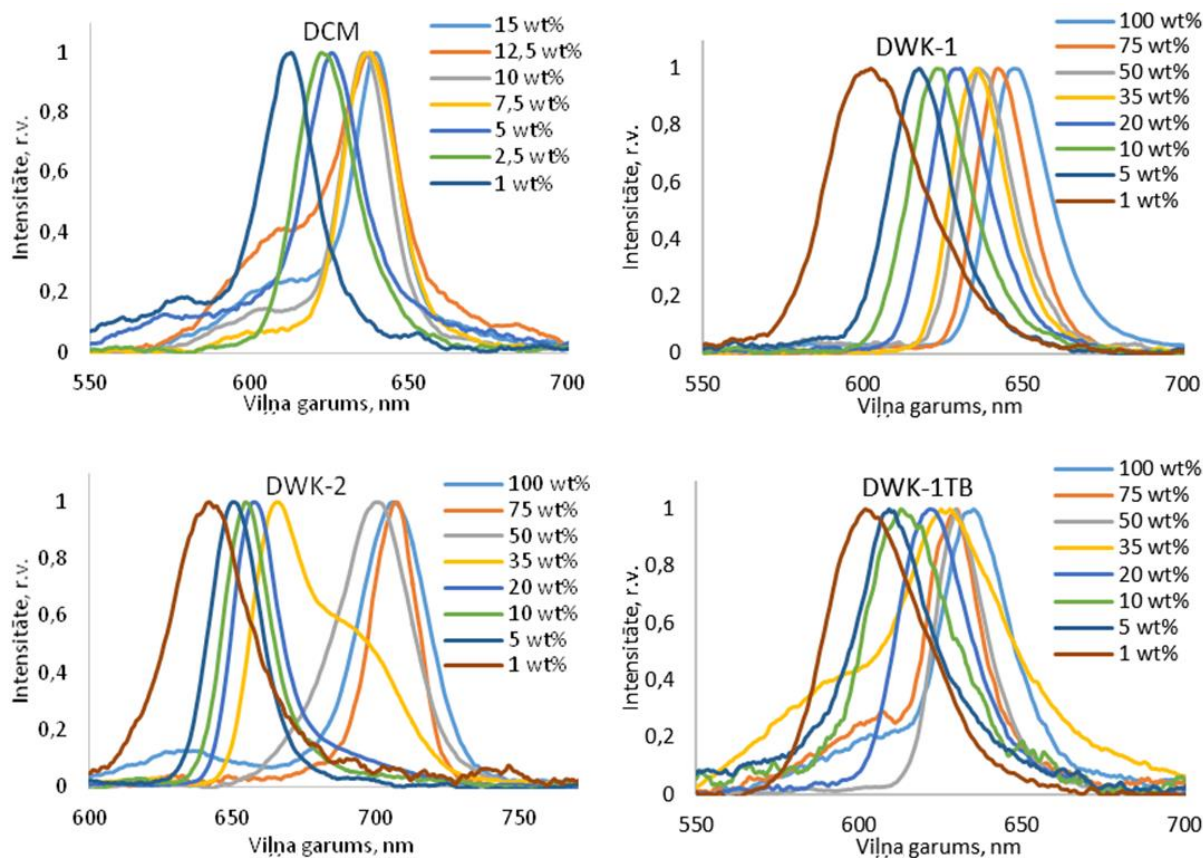


3.6 attēls Fotoluminiscences kvantu iznākuma vērtības atkarībā no hromoforu koncentrācijas polimēra matricā.

3.5. Plāno kārtiņu pastiprināta spontānā emisija

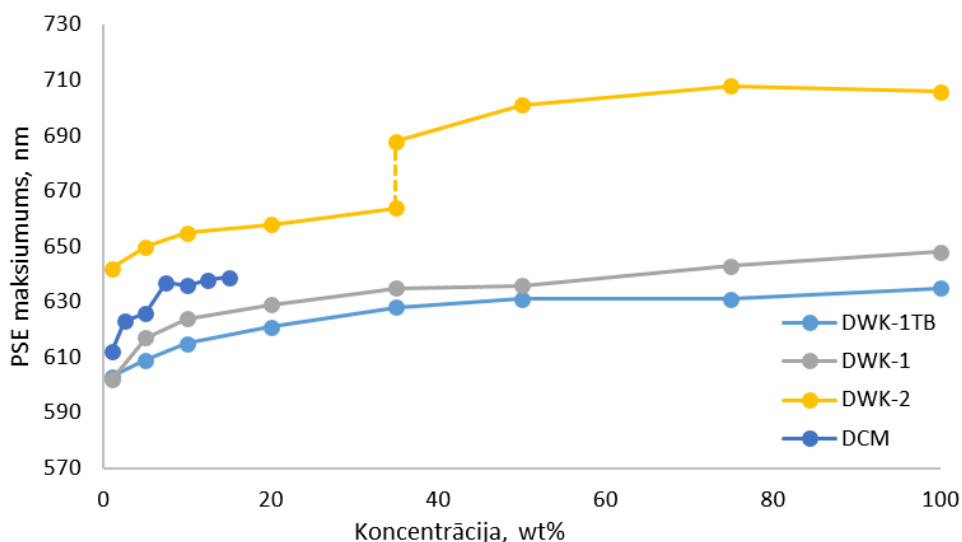
3.5.1. Pastiprinātas spontānās emisijas spektri

Gandrīz visās izmantotajās kārtiņās tika iegūta pastiprināta spontānā emisija (ar izņēmumu 0,1 wt% paraugiem to ļoti zemās koncentrācijas dēļ) un uzņemti pastiprinātas spontānās emisijas spektri (skatīt 3.7 attēlu).



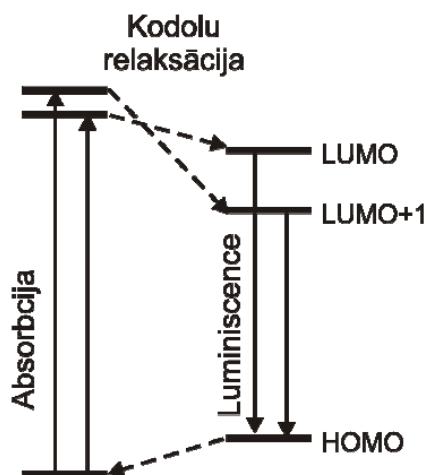
3.7 attēls Uzņemtie paraugu pastiprinātas spontānās emisijas spektri.

Visos gadījumos ir redzamas šauras pastiprinātas spontānās emisijas joslas sarkanās gaismas diapazonā. Dažos gadījumos, kur sistēma nav bijusi pietiekami labi iestatīta vai arī pastiprināta spontānā emisija bijusi vāja, ir viegli saskatīt platākas fotoluminiscences joslas pastiprinātas spontānās emisijas pīķu apakšā. Arī pastiprinātas spontānās emisijas gadījumā tiek novērota sarkanā nobīde, palielinot pētītās vielas koncentrāciju kārtiņā (skatīt 3.8 attēlu). **DWK-2** gadījumā tam klāt tiek novērota arī pārslēgšanās starp divām joslām - viena ar maksimumu ap 650nm un otra ar maksimumu ap 710.



3.8 attēls Pastiprinātas spontānās emisijas maksimuma atkarība no hromoforu koncentrācijas polimēra matricā.

Šīs divas joslas ir skaidrojamas ar divām elektronu pārejām molekulā, no kurām viena ir varbūtīgāka par otru (skatīt 3.9 attēlu). Abas joslas ir klātesošas visās koncentrācijās, tomēr mazākās koncentrācijās mazo viļņa garumu pīķis ir daudz intensīvāks (varbūtīgāka pāreja). Palielinot daļiņu koncentrāciju sistēmā un palielinot molekulu mijiedarbību, abu joslu intensitātes tiek samazinātas, tomēr mazo viļņa garumu pīķis dzēšas daudz intensīvāk, atļaujot augstās koncentrācijas saskatīt arī lielo viļņa garumu pīķi.[25]



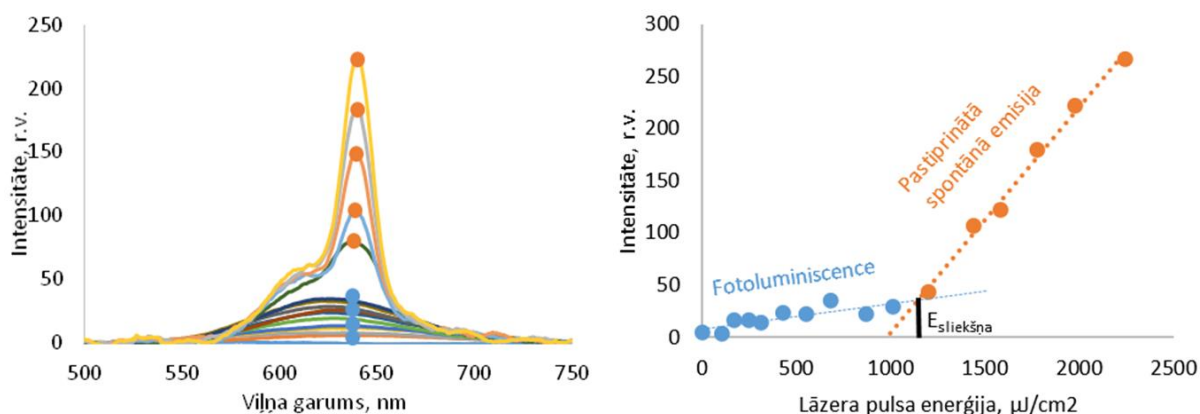
3.9 attēls Enerģētisko līmeņu shēma ar divām dažādām pārejām.[25]

Novērotā sarkanā nobīde ir diezgan ievērojama, sasniedzot 50nm nobīdi (neskaitot **DWK-2** novēroto 150nm nobīdi joslas pārslēgšanās dēļ), kura spēcīgi atkarīga no koncentrācijas. Tā, līdzīgi fotoluminiscences sarkanajai nobīdei, ir skaidrojama ar solvatohromijas efektu. Šī īpašība padara iespējamu regulēt potenciālo cietvielu lāzeru starojuma viļņa garumu, pamainot vielas koncentrāciju matricā.

3.5.2. Pastiprinātas spontānās emisijas ierosmes sliekšņa vērtības

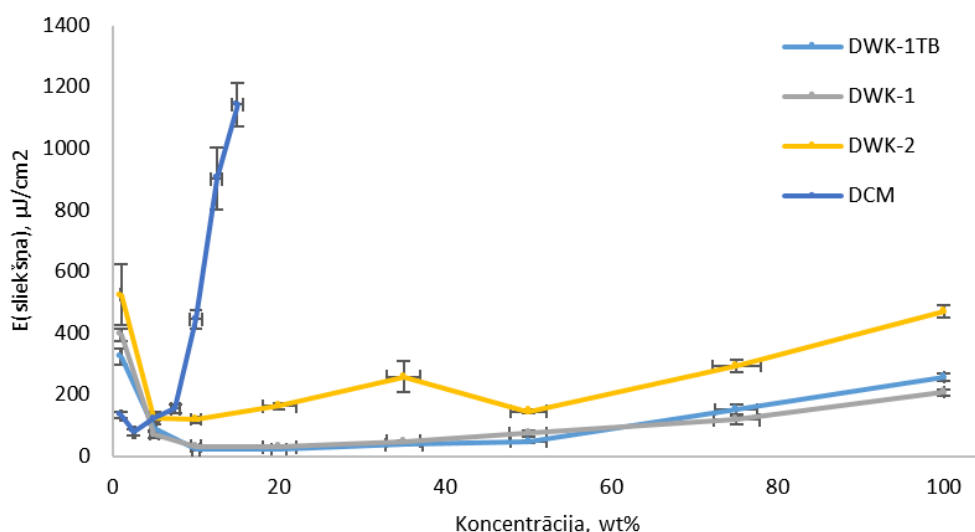
Viens no svarīgākajiem parametriem, kas tiek iegūts pastiprinātas spontānās emisijas mērījumos plānās kārtiņās, ir šīs emisijas ierosmes sliekšņa vērtība. Šie mērījumi tika izdarīti visām izmantotajām vielām **DWK-1**, **DWK-2**, **DWK-1TB** un **DCM**, atkarībā no to

koncentrācijas polimēra **PVK** matricā. Lai to izdarītu nepieciešams uzņemt plāno kārtiņu emisijas spektrus, atkarībā no ierosmes lāzera intensitātes (skatīt 3.10 attēlu).



3.10 attēls Pastiprinātās spontānās emisijas sliekšņa vērtības noteikšana.

Pārsvarā sākumā tiek novērota plaša fotoluminiscences josla, bet, palielinot lāzera stara intensitāti, virs tās parādās šaurāka (pusplatums aptuveni 20-25nm) pastiprinātās spontānās emisijas josla. Aproximējot ar taisni gan fotoluminiscences, gan pastiprinātās spontānās emisijas intensitātes izmaiņas atkarībā no lāzera impulsa enerģijas, viegli atrast pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes sliekšņa vērtību – punktu, kur abas taisnes krustojas. Izdarot šādus mērījumus visiem paraugiem, var konstruēt grafiku, kas attēlo sliekšņa vērtību izmaiņu atkarībā no hromoforu koncentrācijas polimēra matricā (skatīt 3.11 attēlu).



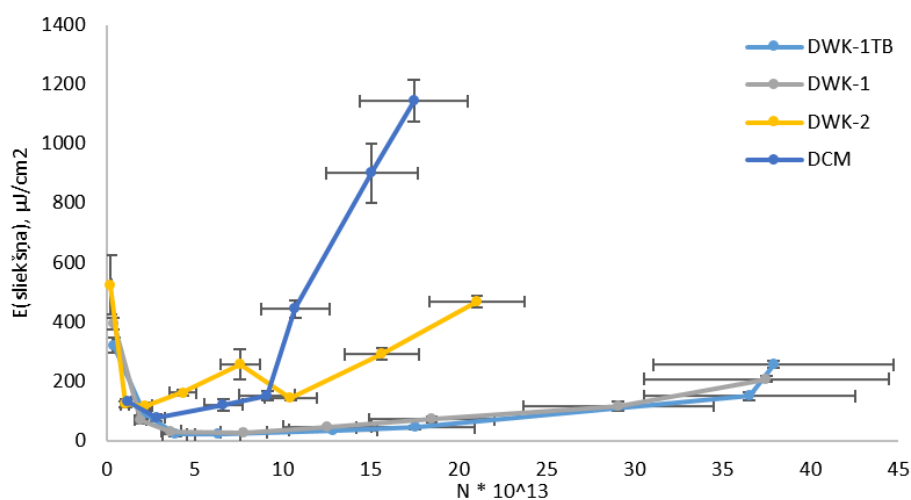
3.11 attēls Pastiprinātās spontānās emisijas sliekšņa vērtības atkarībā no koncentrācijas.

No šī grafika redzams, ka zemās koncentrācijās (<5wt%), kur starpmolekulārajai mijiedarbībai būtu jābūt neievērojamai, mēs novērojam diezgan lielu atšķirību iegūtajās

sliedšņa vērtībās. Tas ir skaidrojams ar atšķirīgu daļiņu skaitu tilpuma vienībā, to dažādo molmasu dēļ. Tas nozīmē, ka pie vienādiem svara procentiem matricā, molekulas, kurām ir mazāka molmasa, tipluma vienībā būs ievērojami vairāk. Tādēļ šajos mērījumos koncentrācijas vietā tiek ieviests aptuvenš apstaroto molekulu skaits tilpuma vienībā (skatīt 3.12 attēlu), izmantojot formulu:

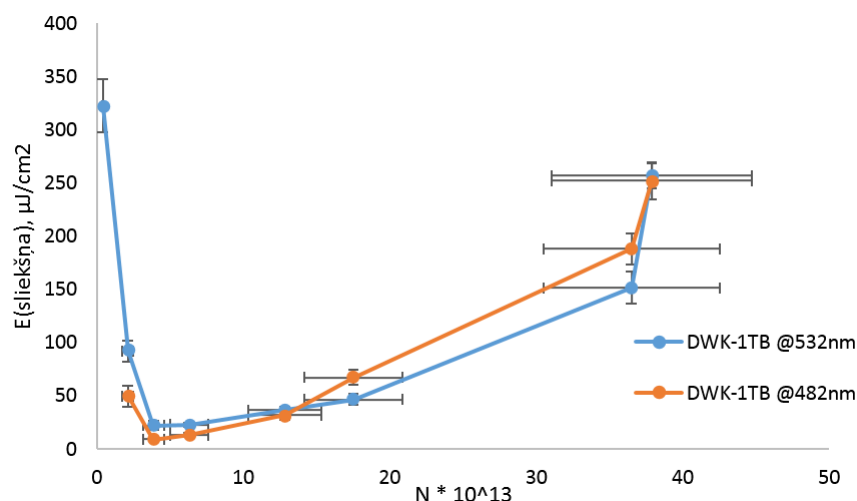
$$\frac{N}{V} = c \cdot \frac{\rho \cdot N_A}{M}, \quad (3.2)$$

kur c – ir koncentrācija svara procentos wt%, ρ – aptuvenš kārtnišas blīvums 1,2 g/ml, N_A – Avogadro skaitlis $6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ un M – vielas molmasa.



3.12 attēls Pastiprinātas spontānās emisijas sliedšņa vērtības atkarībā no molekulu skaita.

Tagad mēs varam novērot, ka zemās koncentrācijas sliedšņa vērtības visām vielām ir ļoti līdzīgas. Tāpat visu vielu kārtnišām tiek novērota viena un tā pati sakarība – zemās koncentrācijas, kur hromoforu molekulu blīvums ir mazs, pastiprināta spontānā emisija notiek ar zemu efektivitāti un tās sliedšņa vērtība ir augsta, vairumā gadījumu sasniedzot pat $400 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Palielinot koncentrāciju un līdz ar to daļiņu skaitu, pastiprinātas spontānās emisijas efektivitāte strauji pieaug, uzrādot sliedšņa vērtības minimumu. Turpinot koncentrācijas palielināšanu, hromoforu molekulu starpmolekulārie attālumi samazinās, veicinot kristalizēšanos un emisijas dzēšanos, ko mēs novērojam kā pakāpenisku sliedšņa vērtību palielināšanos. Visu molekulu gadījumā sliedšņa vērtību minimums tiek novērota pie līdzīga daļiņu skaita $\approx 2\text{-}4 \cdot 10^{13}$. **DCM** gadījumā tas tiek sasniegts 2,5wt% paraugam ($\approx 78 \mu\text{J}/\text{cm}^2$), ārkārtīgi strauji pieaugot, kad koncentrācija un daļiņu skaits tiek palielināts. **DCM** atvasinājumu **DWK-1**, **DWK-2** un **DWK-1TB** gadījumā minimums tiek novērots augstākas hromoforu molekulu koncentrācijas paraugiem – 10 wt%, sliedšņa vērtībām nokrītot līdz pat $22 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ **DWK-1TB** kārtnišas gadījumā.



3.13 attēls Pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtības atkarībā no molekulu skaita, apstarojot absorbcijas maksimumā (oranžā līkne) un apstarojot absorbcijas joslas malā (zilā līkne).

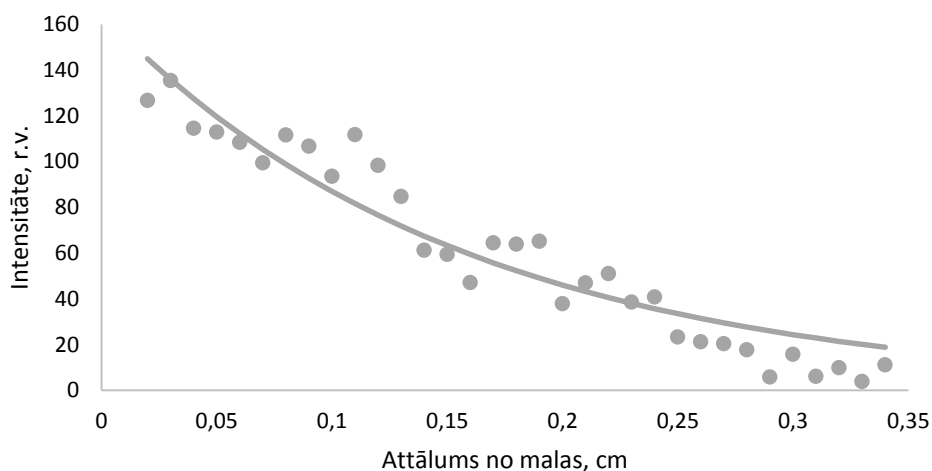
Jāmin, ka visas sliekšņu vērtības tika iegūtas ierosinot organiskās molekulas ar 532nm lāzera starojumu. Lai gan šis starojums tiek labi absorbēts mūsu izveidotajās kārtiņās, tas neatbilst kārtiņu absorbcijas maksimumam. Lai pārliecinātos par izvēlēta starojuma viļņa garuma ietekmi, **DWK-1TB** gadījumā tika veikts atkārtots mērījums visai paraugu sērijai (skatīt 3.13 attēlu) ar 482nm lāzera starojumu, kas atbilst šīs vielas absorbcijas maksimumam. Tika sasniegta 9 μJ/cm² zema sliekšņa vērtība 10wt% paraugam, tomēr kopumā rezultāti bija ļoti līdzīgi. Lai gan šīs vērtības ir augstākas nekā **Alq3:DCM** sistēmai (1 μJ/cm²)[16], jāatceras, ka mūsu sistēmas priekšrocība ir spēja veidot amorfas kārtiņas no šķīdumiem. Labākās sasniegtās sliekšņa vērtības ir apkopotas 3.1 tabulā kopā ar atbilstošo paraugu fotoluminiscences kvantu iznākumiem.

3.1 tabula Izmantoto vielu labāko kārtiņu sasniegtās sliekšņu vērtības, kā arī to atbilstošās koncentrācijas un fotoluminiscences kvantu iznākumi

| Viela | DCM | DWK-1 | DWK-2 | DWK-1TB | |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|-----------------|
| | | | | @532nm | @482nm |
| Koncentrācija, wt% | 2.5±0.2 | 20.0±2.0 | 10.0±0.6 | 10.0±0.4 | 10.0±0.4 |
| Daļiņu skaits, N·10 ¹³ | 2.8±0.5 | 7.8±1.3 | 2.1±0.4 | 3.9±0.7 | 3.9±0.7 |
| Sliekšņa vērtība, μJ/cm ² | 78±10 | 29±2 | 119±10 | 22±4 | 9±1 |
| PLQY | 0.20±0.02 | 0.19±0.02 | 0.09±0.01 | 0.35±0.03 | |

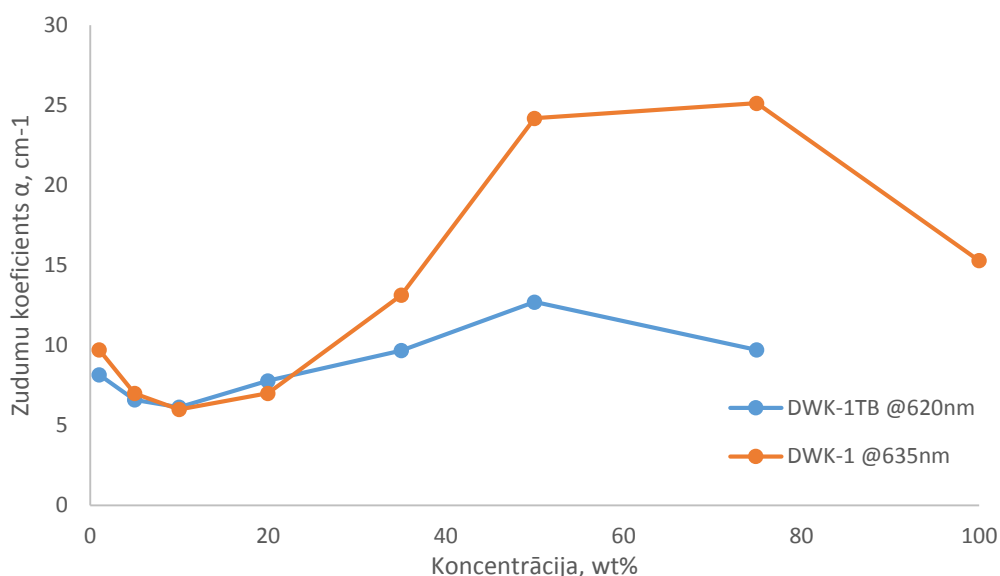
3.5.3. Zuduma koeficienti

Visiem paraugiem tika noteikts zudumu koeficients. Tas tika izdarīts, uzņemot pastiprinātas spontānās emisijas intensitātes izmaiņas atkarībā no apstarotās svītras attāluma no parauga malas (skatīt 2.10 attēlu). Intensitāte samazinājās eksponenciāli (skatīt 3.14 attēlu), un to viegli varēja aproksimēt ar Bēra-Lambērtā vienādojumu (1.1). No šī vienādojuma arī tika izteikts zudumu koeficients.



3.14 attēls Pastiprinājuma un zudumu koeficientu mērījumu piemērs DWK-1TB 5% kārtiņai.

Izmērītie zuduma koeficienti robežojās no $5\text{-}30\text{ cm}^{-1}$, un tiem tika novērota arī neliela spektrālā atkarība. **DWK-1** un **DWK-1TB** gadījumā izdevās arī uzņemt zudumu koeficientu atkarību no koncentrācijas (skatīt 3.15 attēlu). Tas tika izdarīts uzņemot zuduma koeficientus pie viena viļņa garuma, kuru noklāja pastiprinātas spontānās emisijas joslas visās koncentrācijās. **DWK-1** gadījumā tas tika darīts pie 635nm , bet **DWK-1TB** gadījumā – pie 620nm . **DCM** gadījumā zudumu koeficientiem bija pārāk lielas kļūdas, bet **DWK-2** gadījumā nevarēja izvēlēties vienu viļņa garumu koeficienta mērīšanai, iepriekš minētās joslu pārslēgšanās dēļ.

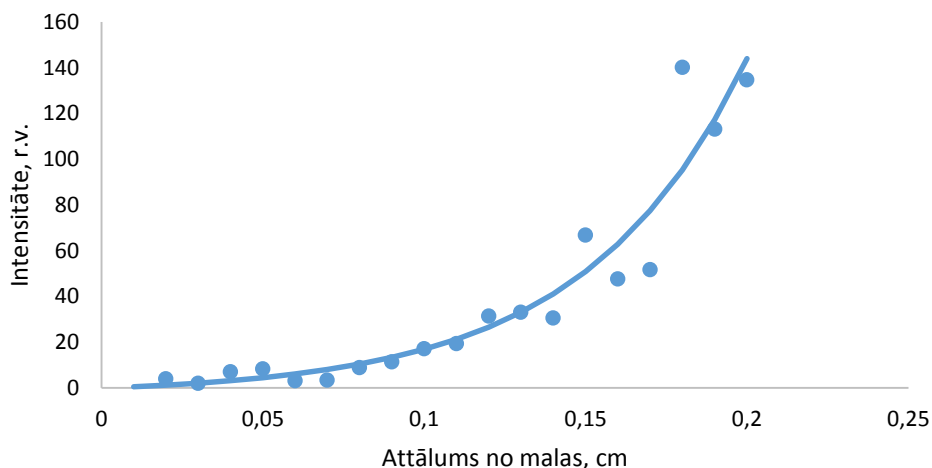


3.15 attēls Zudumu koeficientu atkarība no hromoforu koncentrācijas polimēra matricā.

Redzams, ka zemās koncentrācijās zudumu koeficients ir mazs, mazā hromoforu molekulu blīvuma dēļ, tomēr molekulu skaitam palielinoties, zudumu koeficients aug. Tas skaidrojams gan ar lielāku molekulu blīvumu (palielinās absorbcija), gan ar palielinātu izkliedi, kas rodas vielā veidojošos agregātu dēļ. Kā redzams **DWK-1TB** gadījumā, kuram, salīdzinot ar **DWK-1**, ir pievienota papildus tetrbutil grupa, zuduma koeficienti sasniedz zemākas vērtības – visdrīzāk mazākas agregātu klātbūtnes dēļ. Ir novērojams arī piesātinājums un pat kritums zudumu koeficientiem augstās koncentrācijās. Tas ir skaidrojams ar iepriekš minēto kārtiņu kvalitāti. Zemās koncentrācijās, kārtiņas bija negludākas, tomēr, palielinot koncentrāciju, to kvalitāte ievērojami uzlabojās, samazinot uz izklijes rēķina radušos zudumus.

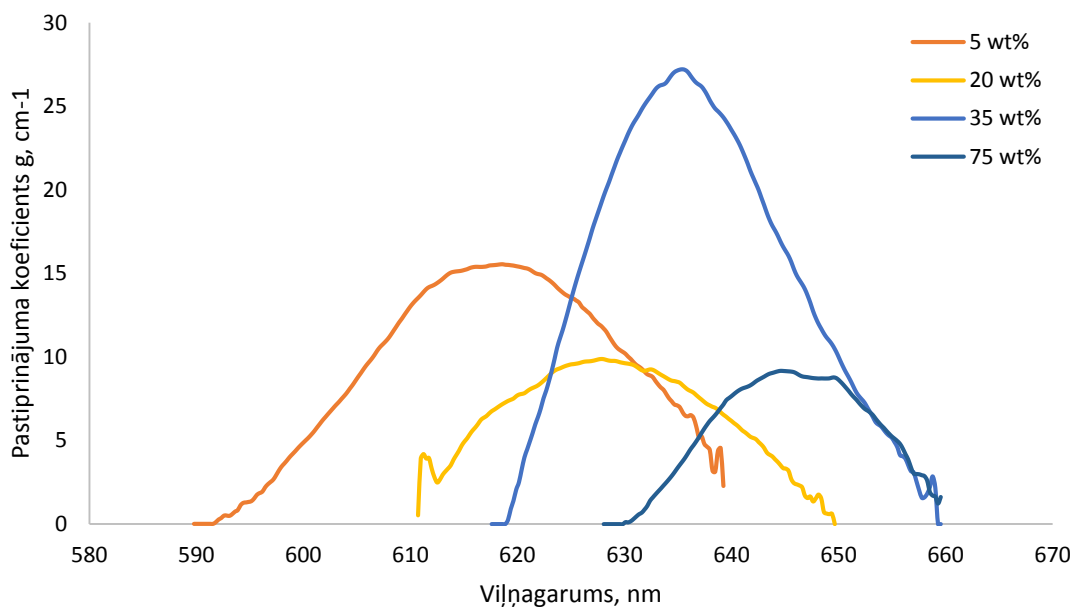
3.5.4. Pastiprinājuma koeficients

Visiem paraugiem tika noteikts arī pastiprinājuma koeficients. Tas tika izdarīts, uzņemot pastiprinātas spontānās emisijas intensitātes izmaiņas atkarībā no apstarotās svītras garuma, to turot pie parauga malas (skatīt 2.11 attēlu). Koeficients tika noteikts līdzīgi zudumu koeficientam, aprokismējot iegūto sakarību ar eksponenciālu funkciju (skatīt 3.16 attēlu).



3.16 attēls Pastiprinājuma koeficientu mērījumu piemērs DWK-1TB 5% kārtiņai.

Izmērītie pastiprinājuma koeficienti robežojās no 2 cm^{-1} sliktākajos gadījumos līdz 30 cm^{-1} labākajos. Salīdzināt iegūtos pastiprinājuma koeficientus atkarībā no paraugu koncentrācijas ir grūti, jo tos ietekmē vairāki faktori (starojuma intensitāte, viļņa garums, daļiņu skaits) veidojot sarežģītas ainas, kuru interpretācija nav viennozīmīga. Tika veikta arī pastiprinājuma koeficienta spektrālās atkarības mērījumi (skatīt 3.17 attēlu). Tika iegūtas līknes ar izteiktiem maksimumiem, kuri vairums gadījumos sakrīta vai sakrīta kļūdu robežās ar pastiprinātas spontānās emisijas pīķa maksimumu.



3.17 attēls Pastiprinājuma koeficientu spektrālās atkarības piemērs dažām DWK-1 koncentrācijām polimēra matricā.

SECINĀJUMI

- Telpisko grupu pievienošana **DCM** molekulai maz ietekmē tās optiskās īpašības. Neliela sarkanā nobīde absorbcijā tiek novērota tikai pie lieliem konjugācijas attālumiem **DWK-2** gadījumā.
- Gan fotoluminiscences, gan pastiprinātas spontānās emisijas spektri ir spēcīgi atkarīgi no hromoforu koncentrācijas polimēra matricā. Koncentrācijai pieaugot, tiek novērota sarkanā nobīde solvatohromijai līdzīga efekta dēļ.
- Rīgas Tehniskajā universitātē sintezētie **DCM** atvasinājumi **DWK-1** un **DWK-1TB** uzrāda ievērojami labākas fotoluminiscences kvantu iznākumu vērtības par oriģinālo **DCM** molekulu. Tās samazinās tikai nedaudz, pieaugot koncentrācijai, kas kontrastē ar straujo kritumu **DCM** gadījumā. Tas ir skaidrojams ar samazinātu kristalizēšanos atvasinājumu gadījumā, tiem pievienoto telpisko grupu dēļ.
- **DCM** atvasinājumi **DWK-1**, **DWK-2** un **DWK-1TB** (**PVK** matricā) uzrāda vairākas reizes mazākas pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtības kā **DCM:PVK** sistēma, kas nozīmē, ka šie atvasinājumi ir perspektīvi gaismas pastiprināšanai.

DARBA AUTORA IEGULDĪJUMS

Darba autors sagatavoja visus izmantotos paraugus, kas nozīmēja gan šķīdumu sagatavošanu, gan plāno kārtiņu veidošanu ar rotējošā diska metodi, gan paraugu griešanu. Darba autors veica visus darbā minētos eksperimentus – paraugu optisko attēlu uzņemšanu, plāno kārtiņu biezuma mērījumus, absorbcijas spektru mērījumus, fotoluminiscences spektru mērījumus, fotoluminiscences kvantu iznākumu mērījumus, pastiprinātas spontānās emisijas spektru mērījumus, pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtību mērījumus, pastiprinājuma un zudumu koeficientu mērījumus. Tāpat tika veikta arī visu iegūto datu apstrāde, kā arī to interpretācija. Darba rezultāti ir tikuši referēti arī starptautiskajā jauno zinātnieku konferencē “Developments in Optics and Communications 2015”.

PATEICĪBAS

Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Organisko materiālu laboratorijas vadošajam pētniekam, darba vadītājam, Dr.phys. Aivaram Vembrim.

Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Pusvadītāju optoelektronikas laboratorijai par iespēju izmantot Nd:YAG impulsu lāzeru.

Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Virsmas fizikas laboratorijai par iespēju izmantot optisko mikroskopu.

Rīgas Tehniskās universitātes Lietišķās ķīmijas institūtam par sintezētajām vielām, kā arī par iespēju izmantot iekārtu fotoluminiscences kvantu iznākuma mērījumiem.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

- [1] V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, M. Baldo, V. B. Khalfin, G. Parthasarathy, S. R. Forrest, Y. You, and M. E. Thompson, "Study of lasing action based on Förster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 8, p. 4096, 1998.
- [2] V. G. Kozlov, G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. B. Khalfin, J. Wang, S. Y. Chou, and S. R. Forrest, "Structures for organic diode lasers and optical properties of organic semiconductors under intense optical and electrical excitations," *Quantum Electron. IEEE J.*, vol. 36, no. 1, pp. 18–26, 2000.
- [3] S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto, V. I. Stepuro, a. P. Stupak, and a. a. Turban, "Fluorescence and electronic structure of the laser dye DCM in solutions and in polymethylmethacrylate," *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 71, no. 2, pp. 194–201, 2004.
- [4] S. Forget and S. Chenais, *Organic Solid-State Lasers*, Volume 175. Springer Series in Optical Sciences.
- [5] Y. Wang, "Low Threshold Organic Semiconductor Lasers," pp. 9–32, 2014.
- [6] "Hybridization - Molecular geometry - Learning resources - CELS - Nottingham Trent University." [Online]. Available: http://www.ntu.ac.uk/cels/molecular_geometry/hybridization/Sp_hybridization/index.html. [Accessed: 09-May-2015].
- [7] J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren, *Organic Chemistry*, 2nd ed. Oxford, 2012.
- [8] I. D. W. Samuel and G. a Turnbull, "Organic semiconductor lasers.," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 1272–1295, 2007.
- [9] S. Chenais and S. Forget, "Recent Advances in Solid-State Organic Lasers," .
- [10] C. W. Tang and S. a. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [11] P. A. Losio, "Charge transport and mirror lasing in organic semiconductors," vol. Dr. of Sci, no. 17492, p. IV, 109 S.: III., 2007.
- [12] C. A. Coulson, "Excited Electronic Levels in Conjugated Molecules: I. Long Wavelength Ultra-Violet Absorption of Naphthalene, Anthracene and Homologs," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 60, no. 3, pp. 257–269, Mar. 1948.
- [13] H. van Mullekom, "Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 32, no. 1, pp. 1–40, Feb. 2001.
- [14] M. KASHA, "Phosphorescence and the role of the triplet state in the electronic excitation of complex molecules.," *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 401–19, Oct. 1947.

- [15] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi, "100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 7, p. 071104, Feb. 2005.
- [16] V. G. Kozlov, V. Bulović, P. E. Burrows, S. R. Forrest, V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, "Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices," *Nature*, vol. 389, no. September, pp. 362–364, Sep. 1997.
- [17] M. Berggren, a. Dodabalapur, and R. E. Slusher, "Stimulated emission and lasing in dye-doped organic thin films with Forster transfer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 16, p. 2230, 1997.
- [18] H. Lin and F. Bai, "Electronic processes in organic solids," *Org. Optoelectron.*, pp. 1–42, 2013.
- [19] O. V Mikhnenko, *Singlet and Triplet Excitons in Organic Semiconductors*. 2012.
- [20] V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, "Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices," vol. 389, no. 6649, pp. 362–364, Sep. 1997.
- [21] S. Pommeret, T. Gustavsson, R. Naskrecki, G. Baldacchino, and J.-C. Mialocq, "Femtosecond absorption and emission spectroscopy of the DCM laser dye," *J. Mol. Liq.*, vol. 64, no. 1–2, pp. 101–112, 1995.
- [22] "PVK;PVAC:polyvinylcarbazole;poly(N-vinylcarbazole),physical properties,suppliers,CAS,MSDS,structure,Molecular Formula, Molecular Weight ,Solubility,boiling point, melting point." [Online]. Available: <http://chemyq.com/En/xz/xz1/1846fiqdc.htm>. [Accessed: 10-May-2015].
- [23] A. Vembris, E. Zarins, and V. Kokars, "Solid state solvation effect and reduced amplified spontaneous emission threshold value of glass forming DCM derivative in PMMA films," *J. Lumin.*, vol. 158, pp. 441–446, 2015.
- [24] V. Bulović, a Shoustikov, M. . Baldo, E. Bose, V. . Kozlov, M. . Thompson, and S. . Forrest, "Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 287, no. 3–4, pp. 455–460, 1998.
- [25] A. Vembris, "PIRANILIDEN FRAGMENTU SATUROŠU KRĀSVIELU OPTISKĀS UN OPTOELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS," *Promocijas darbs*, 2012.
- [26] A. Vembris, E. Zarins, J. Jubels, V. Kokars, I. Muzikante, A. Miasojedovas, and S. Jursenas, "Thermal and optical properties of red luminescent glass forming symmetric and non symmetric styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment containing derivatives," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 34, no. 9, pp. 1501–1506, 2012.
- [27] E. Zarins, K. Siltane, E. Misina, V. Kokars, K. Lazdovica, A. Vembris, V. Kampars, I. Muzikante, and M. Rutkis, "Synthesis, optical and thermal properties of glassy trityl group containing luminescent derivatives of 2-tert-butyl-6-methyl-4H-pyran-4-one," *Proc. SPIE*, vol. 6, p. 84351Q–84351Q–7, 2012.