

## 유기염료의 기저체로 사용된 세라믹/고분자 복합체의 미세구조변화가 광학특성에 미치는 영향

김구대 · 이동아 · 김재동 · 박지애

한국과학기술연구원 세라믹공정센터

(1996년 10월 17일 접수)

### Effect of Microstructural Change on the Optical Property of Ormosil Embedded Organic Molecules

Goo-Dae Kim, Dong-A Lee, Jae-Dong Kim and Ji-Ae Park

Ceramic Processing Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received October 17, 1996)

#### 요 약

투광성이 좋고 dimer의 형성이 억제되는 유기염료의 기저체를 얻기 위해 Ormosil(organically modified silicate) 제조시에 출발물질 및 촉매의 조성을 변화시켰으며 이 각각의 조성에 따른 미세구조의 변화가 광학특성에 미치는 영향에 대한 연구가 수행되었다. 광학적 응용이 가능한 Ormosil의 TEOS/PDMS 비는 90/10이었으며 겔의 미세구조 변화는 HCl/TEOS의 비를 조절하여 달성하였다. 이 HCl/TEOS의 비가 증가될수록 그 복합체의 기공은 커졌으며, 기공률은 증가되었다. 또한 이 비의 증가에 따라 투광성이 감소되었다. 이러한 특성변화를 가지는 기저체에 염료인 Rhodamine 6G perchlorate(Rh6Gp)를 첨가하면 HCl/TEOS의 비가 증가할수록 monomer에 대한 dimer 피크의 강도가 증가되었다.

#### ABSTRACT

In order to obtain a transparent and dimer-free Ormosil embedded with organic dye, variations of gel structure and optical properties were studied as a function of the change of gel composition. The Ormosils which have good optical property were produced in the 90/10 ratio of TEOS/PDMS, and the structural variations of the gel were achieved by the change of ratio of HCl/TEOS. As the ratio of HCl/TEOS was increased, pore size of the Ormosil enlarged and porosity increased. Increasing HCl concentration led to gradually lower transmittance values. In the xerogel doped with the organic dye, Rhodamine 6G perchlorate, a dimer peak near 500 nm was observed with the increase of the ratio of HCl/TEOS

**Key words:** Ormosil, Dimerization, Rhodamine 6G perchlorate

#### 1. 서 론

Photochemical hole burning, non-linear optics, 그리고 tunable laser 등에 응용되는 유기염료의 열적 특성 및 광학적 특성을 증대하기 위해 유기염료가 침투될 기저체에 관한 많은 연구가 Makishima, Reissfeld 등에 의해 계속적으로 진행되고 있다<sup>1-5)</sup>. Avnir와 Altshuler 등<sup>6,7)</sup>이 졸겔법에 의해 광학적으로 투광성이 좋은 silica gel에 유기염료를 doping한 이후에 많은 연구자들에 의해 다양한 유기염료의 기저체로 졸겔법에 의해 제조된 겔을 응용하는 것에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며,

그에 대한 많은 학문적 진보를 이루게 되었다<sup>8-11)</sup>. 유기염료들의 특성은 다양하지만 낮은 열안정성을 갖기 때문에 고온반응에 의해 무기매트릭스에 도입하는 것이 불가능하다고 알려져 있다. 이로부터 낮은 반응온도에 의해 매트릭스를 제조하는 졸겔법이 유기염료를 겔에 도핑시킬 수 있는 가능성을 제시하게 되었으며, 졸겔법에 의해 제조된 유기염료의 기저체 물질은 염료분자를 겔 cage에 가두게 되므로 염료의 자유도를 없게 하여 분자간의 충돌확률을 감소시킴으로서 염료분자가 dimerization 되는 정도를 낮추거나 피할 수도 있음이 알려져 있다. 또한 염료분자의 고립에 의해 광학과정중에서 받

생된 불순물 분자는 새로운 염료에 영향을 미치지 못하므로 광학적 안정성이 뛰어난이 제시되고 있다. 최근에는 Pope와 Mackenzie 등<sup>12)</sup>이 기타의 무기기체로 쓰이는 재료에 비해 기공률이 낮고 기계적인 특성이 우수한 Ormosil을 제안하였다. 이와같은 기저체에 관한 연구의 가장 중요한 점은 물론 기저체 내에 침투되어 있는 유기염료의 광학적, 열적 안정성을 달성하는 문제이며 기저체내에 침투된 유기염료의 안정성을 증가시키기 위해, 현재까지 확립된 조건으로는 유기염료가 침투되는 기저체의 우수한 투광성, 염료의 dimerization을 줄일 수 있는 염료 주변 조건의 확립, 기저체의 광화학적 안정성등이 제안되었다<sup>13-16)</sup>. 더우기 침투된 염료의 광학적 특성들은 극부적인 졸겔 화학이나 구조적인 관점에서 연구가 진행되고 있다<sup>17,18)</sup>.

본 연구에서는 TEOS(tetraethoxy silicate)와 PDMS (polydimethyl siloxane)의 비율 다양하게 변화시켜 제조된 Ormosil의 광학적인 응용성이 가장 좋은 비율 확립하고 이 기저체를 다양한 기공구조의 변화에서 광학 특성의 변화를 연구하고자 하였으며 그 각각 다른 기저체의 미세구조는 출발물질인 TEOS와 PDMS으로 이루어진 Ormosil 제조시에 촉매로 사용된 염산의 양을 조절함으로써 달성되었다. 복합체의 출발물질로서 TEOS와 PDMS가 채택된 것은 TEOS의 가수분해 속도를 제어하기가 용이한 점과 PDMS의 기본 구조가 TEOS와 유사한 점등을 들 수 있다. 기공의 구조관찰이나 비표면적의 측정은 전자현미경과 질소흡착을 통해 수행하였다. 흡광도는 UV/VIS spectrophotometer를 통해서 기공구조의 변화에 따른 염료의 dimerization 정도를 알기 위해 측정되었다.

## 2. 실험방법

무기/유기 복합졸은 출발물질인 TEOS와 PDMS의 무게비를 90/10부터 50/50까지 변화시킴으로서 제조되었다. 먼저 TEOS 1몰을 기준으로 하여 물 3몰과 염산 0.1~0.5몰을 원형플라스크에 넣고 4몰의 이소프로판올과 THF(Tetrahydrofuran) 1몰을 혼합한다. 반응기온 80℃로 유지되는 oil bath에 넣고 저어 준다. 이 혼합용매의 온도가 bath와 같아지면 미리 혼합되어진 출발물질을 첨가하여 30분 동안 반응시킨다. 졸을 제조하는 공정은 Fig. 1과 같고 복합졸을 만드는 조성은 Table 1에 나타나 있다. 가수분해 및 중축합반응이 완결된 후에 상온까지 냉각되면 tunable laser의 유기염료로 많이 알려져 있는 Rhodamine 6G perchlorate(Rh6Gp)을  $0.6 \times 10^{-4}$  M 농

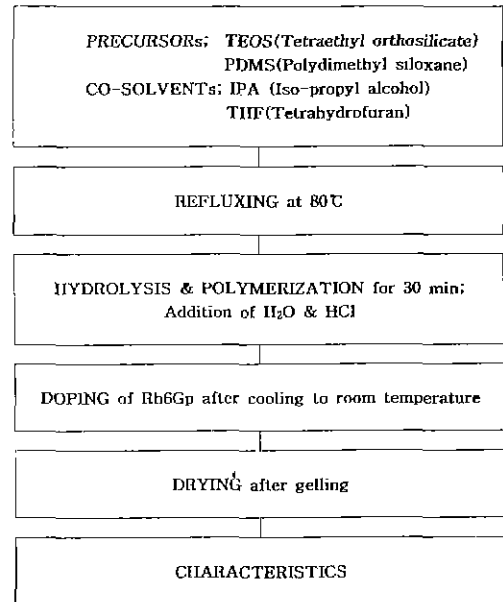


Fig. 1. Flow diagram for synthesizing Ormosil doped with Rh6Gp.

Table 1. Compositions for Preparing the Ormosils

TEOS	PDMS(1700)	IPA	THF	H <sub>2</sub> O	HCl
1 mole (90 wt%)	(10 wt%)	4 mole	1 mole	3 mole	0.1 mole
					0.2 mole
					0.3 mole
					0.4 mole
					0.5 mole

도로 합성졸에 첨가한다. 이 염료가 첨가된 졸을 테프론 용기에 담고 밀봉한다. 졸의 조성에 따라 수일이 지나면 겔화가 일어난다. 겔화가 일어나면 이 습윤겔을 공기중에서 2~4주 동안 건조한다. 더불어 겔내에 분포된 염료의 형광안정성과 액체 기저체에 분포된 염료의 안정성을 비교하기 위하여 이소프로판올에 동일 농도의 염료를 첨가한 후 광학적 안정성을 고체 기저체와 비교하였다. 시편의 광학적 측정을 위해 lapping film을 사용하여 반경이 1.25 cm이고 높이가 0.5 cm인 원통형 시편을 제조하였다. 또한 형광강도 측정을 위해서는 PMMA제질의 형광셀과 유리제질의 셀이 모두 용기로서 사용되었다. 이 시편의 형광안정성은 spectrofluorometer (SFM25, Kontron), UV/VIS spectrophotometer(8451-A, Hewlett packard)을 사용하여 측정하였고, 미세구조의 관찰과 기공의 관찰은 SEM(ISIDS-130, International

science instrument INC), BET(Gemini2375, Microelectronics)로 행하였으며, Helium pycnometer(Accupyc1330, Micromeritics)로 진비중(skeletal density)을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Laser dye의 기저체로 적합한 TEOS/PDMS의 비 관찰

좋은 기저체라는 것은 침투되는 염료를 안정하게 하며 염료의 광학적 이동에 의해 발생되는 불순물을 염료분자와 잘 격리시킬 수 있어야 한다. 또한 광학특성을 좋게 하기 위해서는 일차적으로 투광성이 좋은 기저체가 요구된다. Avnir 등이 밝힌 여러 문헌에서도 우선적으로 기저체의 투광성이 뛰어나야만 다양한 광학적 특성을 갖는 여러 종류의 염료들을 침투시킬 수 있음이 나타나 있다. 본 연구에서 쓰인 Rh6Gp는 가시부 파장영역에서 그의 광학특성이 나타나는 물질이므로 기저체가 이 파장범위에서 투광성이 뛰어나야 한다. 이를 위해서는 400~800 nm 이내의 기공을 가져야하며, UV/VIS spectrophotometer로 측정된 투광성이 우수한 값을 가져야 한다. Table 2에는 TEOS/PDMS의 비가 변할 때 육안으로 관찰된 투명도의 결과이다. 90/10의 비에서는 모든 염산농도에서 투명하게 관찰이 되었다. 그러나 80/20의 경우에는 0.1몰과 0.2몰만이 투명하게 관찰되었으며 그 이상의 PDMS 비의 증가에서는 투명하게 관찰되지 않았다. 그러므로 그 이상의 조성에는 염료를 겔에 침투시키는 것이 광학적 효율성이 없을 것이라는 것을 예측해 볼 수 있다. 각각의 TEOS/PDMS의 비에 대한 광학적 특성을 관찰하기 위해 TEOS 1몰에 대해 물 3몰, 염산 0.2몰의 졸조성으로 제조된 겔에 대해 UV/VIS spectrophotometer로 투광성을 측정한 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 90/10과 80/20의 조성비에서는 좋은 투광성을 나타냈지만 TEOS/PDMS

의 비가 70/30이 되면 투광강도가 현저히 저하됨을 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 3의 미세구조 사진에서도 그 기공의 크기가 70/30 조성에서는 현저히 커짐을 알 수 있으며 그 기공의 크기가 800 nm 이상임이 관찰된다. 이상의 관찰로부터 유기염료의 기저체로는 TEOS/PDMS의 비가 90/10인 조성이 채택될 수 있음을 알 수 있었다.

#### 3.2. Ormosil의 미세구조 변화에 따른 기저체로서의 응용

Ormosil의 미세구조 변화가 광학특성에 미치는 효과를 관찰하기 위해 그 미세구조를 다르게 한 복합체의 기저체로서의 여러 특성을 관찰해 보았다. 이를 위해 유기염료의 기저체로서 적합하게 선택된 TEOS/PDMS의 비가 90/10인 조성의 제조시, 가수분해 촉매인 염산의 양을 변화시켜 기공구조를 다르게 하여 유기염료의 기저체로서의 특성이 어떻게 변화하는지를 UV/VIS spectrophotometer를 사용하여 관찰해 보았다. Fig. 4에는 완전히 건조된 Ormosil이 HCl/TEOS 비가 변화됨에 따라 변화하는 투광성 결과가 나타나 있다. 가시광선 영역인 400~800 nm에서 관찰해보면 0.1몰의 경우에는 최대 투광성이 92% 정도에 도달하였으며, 0.2몰의 경우에도 거의 90% 근처의 값을 얻을 수 있었다. 그러나 0.4몰과 0.5몰의 경우에는 투광성이 이보다 낮아짐이 관찰되었다. 이것은 염산의 양이 증가되면서 기공의 크기가 커지고, 그에따른 투광성이 감소된 것이라고 생각해 볼 수 있다. 이 감소의 원인 규명을 위해 각각 다른 HCl/TEOS의 비에 따라 측정된 미세구조사진이 Fig. 5에 나타나 있으며, 정량적인 분석을 통해 측정된 기공의 변화에 대한 결과는 Table 3에 정리되어 있다. 모든 비에서 가시광선

Table 2. Change of Transparency with the Molar Ratio of HCl/TEOS and TEOS/PDMS

HCl/T T/P	0.1 m/m	0.2 m/m	0.3 m/m	0.4 m/m	0.5 m/m
90/10	□	□	□	□	□
80/20	□	□	▨	▨	▨
70/30	▨	▨	▨	▨	▨
60/40	▨	▨	▨	▨	▨
50/50	▨	▨	▨	▨	▨

□ Transparency    ▨ Translucence

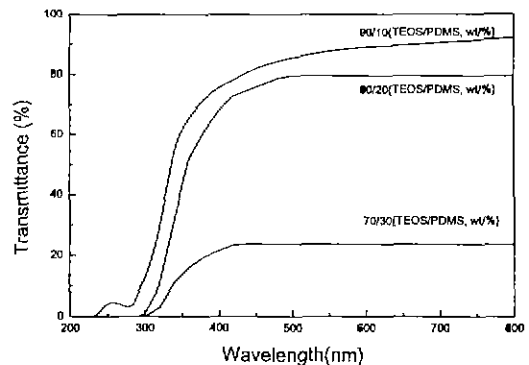


Fig. 2. Transmission spectra of the Ormosil with the weight percent of TEOS/PDMS.

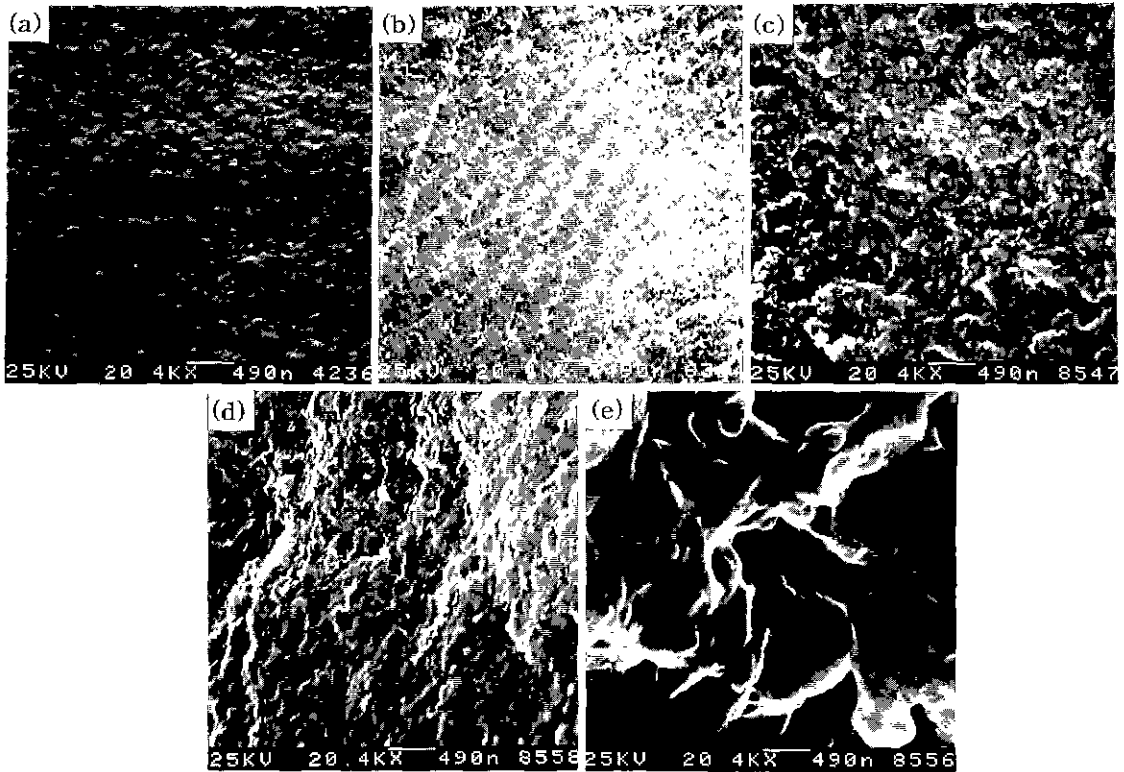


Fig. 3. SEM photographs of Ormosil with the weight percent of TEOS/PDMS. (a) 90/10 (b) 80/20 (c) 70/30 (d) 60/40 (e) 50/50

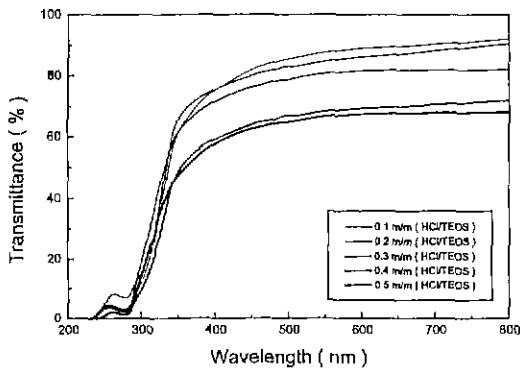


Fig. 4. Transmission spectra of the Ormosil with the molar ratios of HCl/TEOS.

파장 내의 기공크기를 가짐을 알 수 있으나, 염산의 양이 증가되면 기공의 크기가 증가됨을 알 수 있다. SEM으로 관찰된 기공의 크기를 비표면적 및 흡착된 기공의 부피로부터 Kelvin식(흡착된 기공의 부피/비표면적=기공의 크기/2)<sup>19)</sup>을 사용하여 대략 계산하여 보면 이 보다 훨씬 작은 크기인 수 nm가 됨을 알 수 있다. 이 기공의 증가가

Fig. 4에 도식된 투광성을 감소 시키게 한 원인이 되었음을 알 수 있었다. 모든 조성이 가시광선의 파장내에서 기공크기를 가지므로 투광성 결과에서 투광도가 낮더라도 모두 투명할 것이라는 것이 예측되었으며, 그 시편들을 육안으로 관찰한 사진이 Fig. 6에 나타나 있다. 이 사진에 의하면 다양한 HCl/TEOS의 조성을 가진 시편에서 모두 투명함을 알 수 있다. Table 3에 정리된 것은 비표면적, 질소흡착 부피, 진비중, 부피비중, 그리고 기공률에 관한 자료들이다. 염산의 양이 증가될수록 기공의 크기가 커짐이 앞서 SEM에 의해 정성적으로 관찰되었는데, 그 변화가 비표면적의 증가로도 나타났으며, Helium pycnometer를 통한 진비중의 측정결과에서는 염산의 양이 증가될수록 비중이 감소되었으며, 부피비중의 경우에서도 역시 감소되었음을 알 수 있었다. 이 두 비중으로 부터 계산된 기공률은 염산의 양이 증가될수록 결과적으로 증가되는 경향을 나타내었다.

### 3.3. 액체 기저체와 비교된 Ormosil의 광학적 안정성

3.1 절에서 TEOS/PDMS의 비가 90/10인 조성을 가진 경우는 그의 광학적 투광성에 의해 모든 축매의 양에서

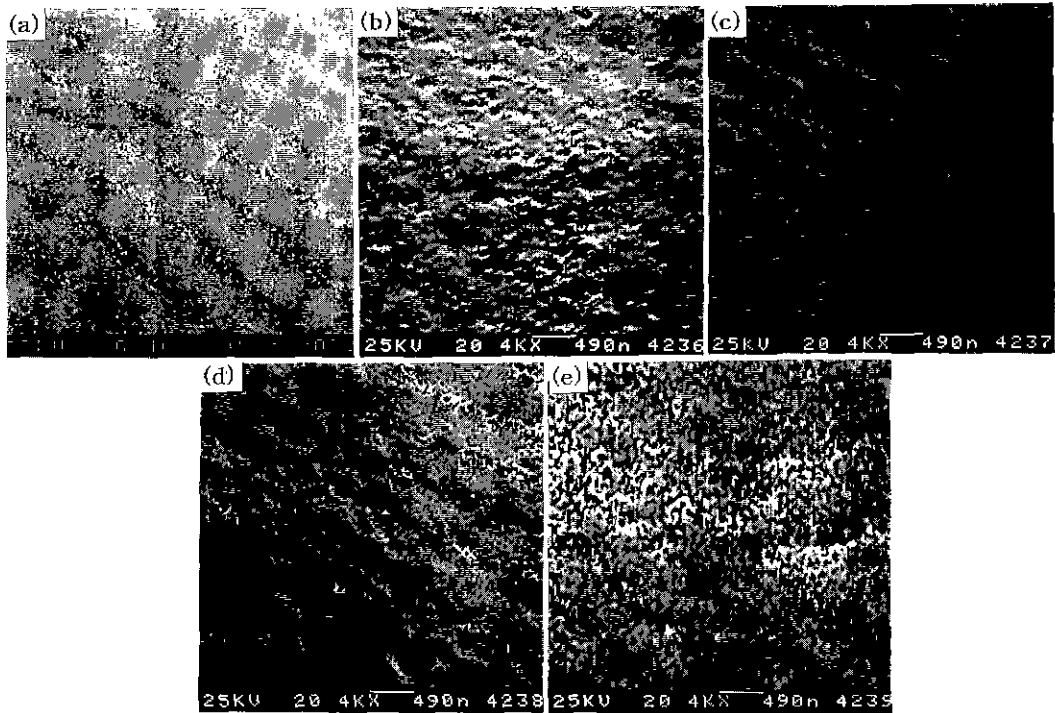


Fig. 5. SEM photographs of Ormosil with the molar ratio of HCl/TEOS.  
 (a) 0.1 (b) 0.2 (c) 0.3 (d) 0.4 (e) 0.5

Table 3. Surface Area, Skeletal Density, Bulk Density and Porosity of the Ormosil

HCl/TEOS (mole/mole)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Adsorption pore (cc/g)	Skeletal density (g/cm <sup>3</sup> )	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (%)
0.1	161.57	0.094	1.73	1.35	21.96
0.2	163.71	0.099	1.68	1.31	22.02
0.3	309.72	0.1621	1.62	1.26	22.22
0.4	495.64	0.2624	1.62	1.22	24.69
0.5	537.03	0.3012	1.58	1.14	27.84

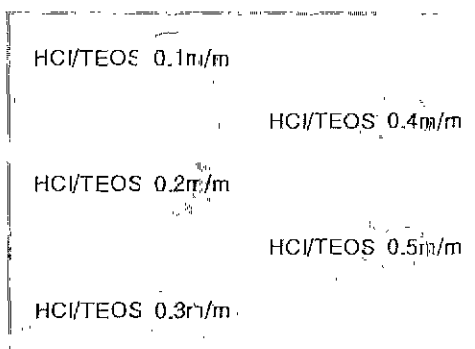


Fig. 6. Appearance of the transparent Ormosil with the molar ratios of HCl/TEOS.

기저체로 적용가능함을 언급했었으나, 기저체의 기능이 우수하기 위해서는 투광성의 우수성과 더불어 유기염료가 기저체 내에서 또한 안정할 수 있도록 하는 조건들이 제시되어 왔다. 일반적으로 이제까지는 유기염료를 액체에 용해시킨 후 laser dye 물질로 사용해 왔으나, 기저체 내에서 유기염료가 쉽게 이동하여 다른 염료분자와 결합하게 되는 dimerization 현상이 많이 발생되었었다. 본 연구에서 제시된 Ormosil 기저체와 액체 기저체를 비교하기 위해 이소프로판올에 동일한 농도를 가진 Rh6 Gp를 용해시킨 시편과 Ormosil에 용해시킨 시편들을 spectrofluorometer에서 80시간 동안 노출하여 각각의 형광강도 감소율을 측정하였으며, Fig. 7에 그 측정 결

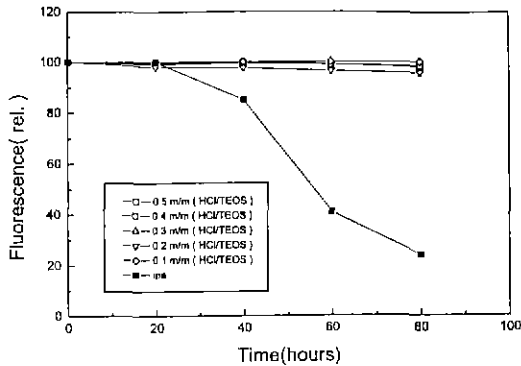


Fig. 7. Photodegradation of Rh6GP molecules in isopropyl alcohol and the wet gels.

파가 나타나 있다. 그 결과에서 알 수 있듯이 액체상태의 기저체에 용해된 염료분자는 시간이 지날수록 급격히 형광강도가 감소되었지만 Ormosil에 침투된 염료의 경우는 염산의 조성에 무관하게 80시간까지는 형광강도의 변화가 관찰되지 않았다. 이로부터 액체의 기저체를 사용할 경우에 비해 복합체를 기저체로 사용한 경우가 훨씬 형광안정성이 뛰어나다는 결론을 얻을 수 있었다.

### 3.4. Dimerization에 미치는 기공구조의 영향

액체를 유기염료의 기저체로 사용하는 경우에는 염료가 위치하는 조건의 변화 때문에 용매의 극성 등이 변화함으로써 dimerization이 유발되어 염료를 기저체 내에서 계속적으로 형광 작동할 수 없게 하는 원인이 되어왔다. 그러므로 본 실험에서는 고체 기저체를 사용할 경우, 염료의 dimerization을 유발하는 요인이 될 수 있는 기공의 크기를 변화시킨 후 그 크기변화가 염료의 dimerization에 미치는 역할을 관찰해 봄으로써 최종으로 광학적 특성에 미치는 영향을 예측해 보았다. 즉 기공구조의 변화에 의해 염료 주변의 환경을 변화시킬 수 있을 것으로 생각되기 때문이다. UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 측정하면 dimerization이 형성되는 것을 관찰할 수 있는 데, 이때 monomer와 dimer가 다른 파장 영역에서 흡수가 일어남으로 이것이 가능하다. Ormosil내 염료의 dimerization 형성이 주변조건에 따라 어떻게 변화하는 지를 관찰하기 위해, 염료가 doping된 복합젤, 습윤젤, 그리고 완전히 건조된 복합젤에 대해 HCl/TEOS의 비를 0.1몰에서 0.5몰까지 변화시켜 제조한 경우 모두에 대해 흡광도를 측정함으로써 500 nm에서 발생하는 염료의 dimerization을 관찰하였다. 그 중에서 졸의 경우에서 측정된 흡광도의 결과가 Fig. 8에 나타나

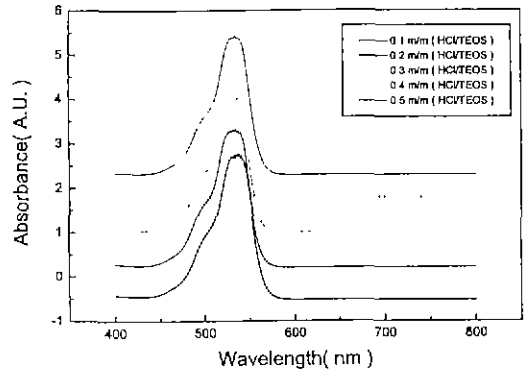


Fig. 8. Absorbances of Rh6GP molecules with the molar ratios of HCl/TEOS in sol of the Ormosil.

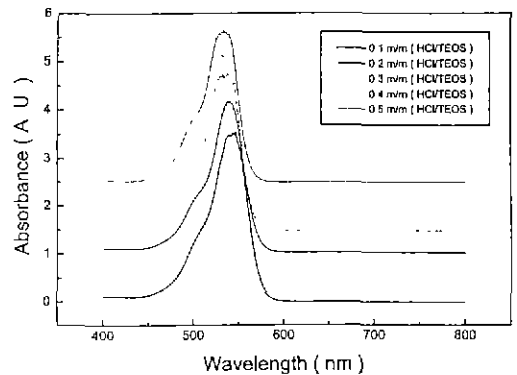


Fig. 9. Absorbances of Rh6GP molecules with the molar ratios of HCl/TEOS in wet gel of the Ormosil.

있으며, 졸의 경우에는 다양한 염산의 양에 대해서도 흡광도의 변화가 없었으며 이로부터 본 실험에서 사용된 염산의 양의 범위에서는 유기염료의 dimerization이 형성되지 않았음을 예측해 볼 수 있었다. 그러므로 본 관찰에 사용된 염산의 조성 변화는 염료에 다른 효과를 미치지 않으면서 염료가 침투된 Ormosil의 기공구조만을 변화시키는 것이라고 생각해 볼 수 있다. 이렇게 관찰된 복합젤이 습윤젤 상태로 변화한 후에 염산의 조성에 따라 흡광도가 어떻게 영향을 받는 지를 관찰해 보았으며 그 흡광도의 결과는 Fig. 9에 도식화하였다. 이 그림에서 알 수 있듯이 졸 상태와 마찬가지로 염산의 양에 따른 dimerization의 형성을 나타내는 흡광도의 변화는 관찰이 되지 않았지만 염산의 농도가 커질수록 약간 저파장으로의 이동이 관찰되었다. 이것은 용매와 휘발성분이 시편 내에 존재할 경우에는 젤의 망목과 용매등의 굴절률이

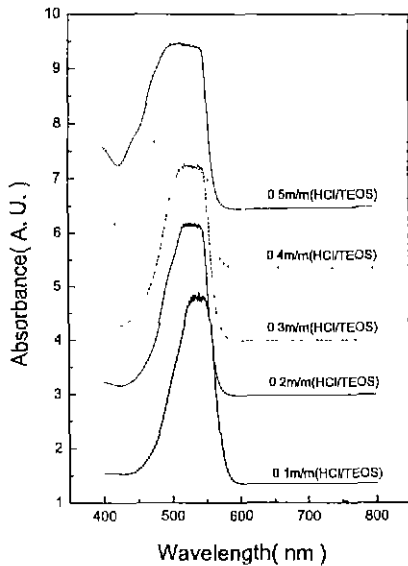


Fig. 10. Absorbances of Rh6GP molecules with the molar ratios of HCl/TEOS in dried gel of the Ormosil.

거의 차이가 없게 나타나므로<sup>20)</sup> 각 용매들의 굴절률이 각각 다르지만 구조적인 변화에 의한 흡광도의 차이를 관찰하기는 어렵다고 생각된다. 그러나 위의 두 결과(Fig. 8, Fig. 9)와는 달리 Fig. 10에 나타난 완전히 건조된 시편의 흡광도는 HCl/TEOS의 비가 커질수록 염료를 첨가한 후 염료분자의 흡광도가 감소됨으로부터 염산의 변화에 의해 형성된 각각 다른 기공의 크기에 의해 염료의 dimerization 형성여부 및 monomer에 대한 dimer의 형성비가 증가되는 것이라고 생각해 볼 수 있다. 이것은 완전히 건조된 후에는 용매나 휘발성분이 기공 내에 없기 때문에 염료의 dimerization이 오로지 기공의 크기 변화에만 영향을 받는 것이라고 생각되어 진다. 0.1 몰의 조성을 가진 시료에서는 520 nm에서 나타나는 monomer에 의한 흡수 피크만 관찰되었지만 0.2몰에서는 500 nm에서 dimer 피크가 형성되기 시작한다. 염산의 농도가 더 증가된 0.3과 0.4몰에서는 dimer와 monomer가 거의 같은 흡광도를 갖게 되다가 이 비가 0.5몰이 되면서 dimer 피크의 강도가 더 우세해짐을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

유기염료의 기저체로 적용가능한 TEOS/PDMS의 복합비는 90/10이었으며, 이 조성을 채택하여 제조된 기

저체를 분석하고, 그 기저체에 유기염료를 첨가한 후 관찰한 광학적 특성에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 기저체의 각각 다른 기공의 크기는 HCl/TEOS의 비를 변화시켜 얻을 수 있었으며, 복합졸의 상태에서와 습윤겔의 상태에서는 이 비의 변화에 의해 염료첨가시 염료의 광학특성이 영향을 받지 않았다.
2. 기저체의 투광도는 0.1~0.2몰의 HCl/TEOS의 조성에서는 가시광선 영역인 400~800 nm에서 최대 투광도가 90% 이상으로 아주 좋았으며 염산의 농도가 더욱 증가되면 이 값이 감소되었다. 이것은 기공의 크기증가에 의해 빛의 산란이 발생되어 감소한 것으로 생각된다.
3. 본 연구에서 제조된 Ormosil에 유기염료분자를 첨가한 경우가 이제까지 사용된 용매에 유기염료를 용해한 경우보다 더 안정한 기저체로 작용했음을 형광강도 감소추세를 통해 알 수 있었다.
4. 완전히 건조된 겔의 경우에 다양한 기공구조를 가진 기저체에 염료를 첨가했을 때 겔내의 기공의 크기가 커질수록 500 nm에서 dimerization이 관찰됨을 흡광도의 결과로 부터 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. A. Makishima, and T. Tani, "Preparation of Amorphous Silicas Doped with Organic Molecules by the Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C-72 (1986).
2. R. Reisfeld, R. Zusmas, Y. Cohen, and M. Eyal, "The Spectroscopic Behaviour of Rhodamine 6G in Polar and Non-polar Solvents and in thin Glass and PMMA Films," *Chem. Phys. Lett.*, **147**, 142 (1988).
3. J.E. Selwyn, and J.L. Steinfeld, "Aggregation Equilibria of Xanthene Dyes," *J. Phys. Chem.*, **76**, 762 (1972).
4. D.A. Gromov, K.M. Dyumaev, A.A. Manenkov, A.P. Maslyukov, G.A. Matyushin, V.S. Nechitailo, and A.M. Prokhorov, "Efficient Plastic-host Dye Lasers," *J. Opt. Soc. Am.*, **B2**, 1028 (1985).
5. V.V. Rodchenkova, S.A. Tsogoeva, T.M. Muraveva, L. K. Denisov, and B.M. Uzhinov, "Effect of Polymer Matrix on Spectral and Lasing Characteristics of Rhodamine 6G," *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **60**, 35 (1986).
6. D. Avnir, V.R. Kaufman, and R. Reisfeld, "Organic Fluorescent Dyes Trapped in Silica and Silica-Titania Thin Films by the Sol-Gel Method. Photophysical, Film and Cage Properties," *J. Non-Cryst. Solids*, **74**, 395 (1985).
7. G.B. Altshuler, V.A. Bakhanov, E.G. Dulneva, A.V. Erofeev, O.V. Mazurin, G.P. Roskova, and T.S. Tsekhomskaya, "Laser Based on Dye-activated Silica Gel," *Opt. Spektrosk.*, **62**, 1201 (1987).

8. A. Charlton, I.T. Mckinnie, M.A. Meneses-Nava and T.A. King, "A Tunable Visible Solid State Laser," *J. Modern Optics*, **39**, 1517 (1992).
9. Y. Kobayashi, Y. Kurokawa, and Y. Imai, "A Transparent Alumina Film Doped with Laser Dye and its Emission Properties," *J. Non-Cryst. Solids*, **105**, 198 (1988).
10. E.T. Knobbe, B. Dunn, P.D. Fuqua, and F. Nishida, "Laser Behaviour and Photostability Characteristics of Organic Dye Doped Silicate Gel Materials," *Appl. Opt.*, **29**, 2729 (1990).
11. J.M. Mckiernan, S.A. Ysmanaka, B. Dunn, and J.I. Zink, "Spectroscopy and Laser Action of Rhodamine 6G Doped Aluminosilicate Xerogels," *J. Phys. Chem.*, **94**, 5652 (1990).
12. J.A. pope Edward and J.D. Mackenzie, "Incorporation of Organic Dyes in Polymer/Oxide Composites," *MRS bulletin(March 17-May 15)*, **29** (1987).
13. D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, "The Nature of the Silica Cage as Reflected by Spectral Changes and Enhanced Photostability of Trapped Rhodamine 6G," *J Phys. Chem.*, **88**, 5956 (1984).
14. S. Sakka, K. Aoki, H. Kozuka, and J. Yamaguchi, "Sol-gel Synthesis of Silica Gel Disc as Applied to Supports of Organic Molecules with Optical Functions," *J. Mater. Sci.*, **28**, 4607 (1993).
15. L. Lee, J. Covino, and M.D. Seltzer, "Synthesis and Characterization of Organic Dye Doped Silica Glasses," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 657 (1992).
16. H. Dai, H.T. Lin, and O.M. Stafsudd, "Optical Gain and Laser Action in Rhodamine-doped Solid-state PT-ORMOSIL Composites," *SPIE*, **1864**, 50 (1993).
17. J.C. Pouxviel, B. Dunn, and J.I. Zink, "Fluorescence Study of Aluminosilicate Sols and Gels Doped with Hydroxy Trisulfonated Pyrene," *J. Phys. Chem.*, **93**, 2134 (1989).
18. K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, and A. Makishima, "Synthesis and Spectroscopy of Tpps-Doped Silica Gels by the Sol-Gel Process," *J. Sol-Gel Sci.& Tech.*, **1**, 85 (1993).
19. S. Lowell, J.E. Shields, "Pore analysis by adsorption," Ch.8, in *Powder Surface Area and Porosity*, 3rd edition, Netherlands, pp. 52-71.
20. 作花濟夫, ゼル-ゲル法の科學, 株式會社 アグネ承風社, pp.22(1988).