

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.97:535.8; 541.147

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ: ПРЕИМУЩЕСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

© 2006 г. **И. Ю. Денисюк**, доктор физ.-мат. наук; **Ю. Э. Бурункова**; **Т. В. Смирнова**, канд. хим. наук

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург

E-mail: denisiuk@mail.ifmo.ru, tvsspb@mail.ru

Приведен обзор зарубежных работ последних лет по новым электрооптическим молекулярным кристаллам. Показана их перспективность для электрооптических устройств субмиллиметрового диапазона, определяемая уникальным сочетанием высокой электрооптической чувствительности (до 700 пм/В) с низкой диэлектрической проницаемостью (5,2). Представлены результаты выполненных авторами экспериментов по получению ориентированных монокристаллических пленок нелинейно-оптических молекулярных кристаллов DAST толщиной несколько микрон и плоских монокристаллов. Нелинейно-оптические параметры подтверждены экспериментом по генерации второй гармоники в кристаллах. Измерены спектры люминесценции всех полученных кристаллов, они подтверждают существование красителя именно в кристаллическом состоянии.

Коды OCIS: 160.2100, 310.6860.

Поступила в редакцию 20.01.2006.

Одни из новых чрезвычайно интенсивно развивающихся и практически значимых областей современной техники – оптическая связь и оптоэлектронная обработка СВЧ радиосигнала в интегрально-оптических чипах. Прогресс в этих областях напрямую связан с прогрессом в элементной базе соответствующих активных устройств. Электрооптические элементы на основе LiNbO_3 , известные в течение многих лет, не могут быть использованы в массовом производстве как по причине высокой стоимости, так и вследствие сложности их интеграции с пассивными цепями. Прорыв в технологии электрооптических элементов для телекоммуникации и обработки радиосигналов гигагерцового и особенно перспективных элементов терагерцового диапазона напрямую связан с разработкой в последние годы за рубежом электрооптических полимеров и полимерных интегральных оптических схем. Такие полимеры по электрооптическим параметрам превосходят LiNbO_3 более чем на порядок, имеют низкое напряжение питания и на два порядка более низкую стоимость, что необходимо для их широкого применения [1].

В настоящее время интенсивно разрабатывается целый ряд перспективных телекоммуникационных и СВЧ систем, основанных на электрооптических полимерах: интегрально-оптические телекоммуни-

кационные системы WDM, переключатели и модуляторы, сверхбыстродействующие оптоэлектронные амплитудно-цифровые преобразователи гигагерцового диапазона, оптоэлектронные элементы формирования и обработки СВЧ сигналов фазированных антенных решеток радиолокационных станций и систем спутниковой связи. Несмотря на выдающиеся параметры электрооптических полимеров, достигнутые в 1998–2004 гг., они имеют ряд недостатков и нерешенных проблем, которые не преодолены и сегодня. Достижения и проблемы применения электрооптических полимеров обобщены в обзоре [2]. В частности, окончательно не решен вопрос температурной устойчивости наведенной анизотропии и старения, связанный с разориентированием молекул хромофора в полимере при повышенных температурах эксплуатации (+90 °С). Введение хромофора в полимер в высокой концентрации приводит к повышенному светорассеянию, что в свою очередь является причиной потерь порядка 0,5–1 дБ/см. Электрооптическая чувствительность пропорциональна концентрации хромофора в полимере, однако при превышении некоторого порогового значения концентраций, составляющего порядка 20 об.%, наблюдается исчезновение нелинейно-оптической восприимчивости материала в результате агрегации хромофора в коллоидные

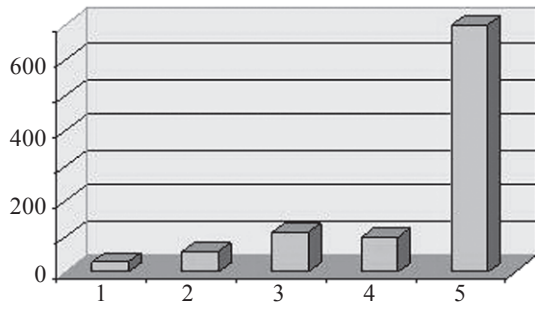


Рис. 1. Сравнение молекулярных кристаллов с электрооптическими полимерами и ниобатом лития (по оси Y – электрооптическая чувствительность в ед. пм/В) [3, 4]. 1 – ниобат лития, 2 – электрооптический полимер на основе дисперсного красного в ПММА, 3 – электрооптический полимер на основе хромофора CLD-1 в поликарбонате, 4 – монокристалл DAST, 5 – тонкопленочный ориентированный кристалл DAST (теоретический предел для DAST – 3000 пм/В).

частицы, имеющие нулевой дипольный момент. Последнее объясняется диполь-дипольным взаимодействием молекул хромофора и их агрегацией по схеме “голова к хвосту”, что приводит к взаимной компенсации дипольных моментов и исчезновению нелинейно-оптической восприимчивости агрегата.

Возможность существенного повышения электрооптических параметров связана с разработкой принципиально новых сред, имеющих более высокие параметры по сравнению с электрооптическими полимерами и основанных на совершенно новых принципах. Речь идет о создании нанокомпозитов из молекулярных нанокристаллов со сверхвысокой гиперполяризуемостью, введенных в УФ-отверждаемую матрицу в высокой концентрации, и планарных ориентированных монокристаллических пленках. Работы по созданию планарных молекулярных кристаллов ведутся за рубежом начиная с 1999 г., однако пока результаты их хотя и многообещающие, но еще весьма далеки от возможности промышленного применения по причине сложности технологии этих новых материалов.

Сравнительные характеристики новых электрооптических материалов на основе молекулярных кристаллов DAST (4-dimethylamino-*N*-methyl-stilbazolium tosylate) представлены на рис. 1.

Приведенные данные показывают существенные преимущества молекулярных кристаллов по сравнению с традиционным ниобатом лития, который они превосходят по электрооптической чувствительности на два порядка. Здесь необходимо отметить и ряд других положительных свойств органических молекулярных кристаллов. Для них характерна низкая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 5,2$), в то время как ϵ электрооптических полимеров по-

рядка 10, а ниобата лития 30; хромофоры малой длины позволяют использовать эти материалы вплоть до терагерцовой области, в то время как большая длина цепи полисопряжения электрооптических полимеров ограничивает их предельные частоты на уровне 300 ГГц; высокая термостойкость и стабильность органических кристаллов DAST (до 300 °С) обеспечивает возможность их применения в устройствах с высокой коммутируемой мощностью, что важно для применения в волноводной технике.

Все вышеперечисленные преимущества в сумме ставят молекулярные кристаллы DAST, MNA (2-methyl-4-nitroaniline), benzyl-MNA, NPP (N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol) в ряд наиболее вероятных сред, обеспечивающих в будущем коммутацию и модуляцию световых сигналов в терагерцовой области частот. Так, в таблице представлены сравнительные параметры DAST и некоторых традиционных электрооптических материалов с точки зрения их применения в терагерцовой области.

Другая чрезвычайно важная для применения особенность монокристаллов DAST – возможность создания на их основе поляризационных многоэлементных переключателей для гигагерцовой области частот. Подобные элементы возможны и на основе ниобата лития, но в связи с меньшей величиной электрооптической чувствительности последнего толщина элемента будет составлять миллиметры, а напряжение управления – сотни вольт. Их неэффективность с точки зрения практического применения по сравнению с соответствующими параметрами модулятора на основе пленки DAST (толщина 4 мкм, напряжение управления 4 В) очевидна. Структура пленочных поляризационных переключателей/модуляторов на основе DAST подобна широко известной жидкокристаллической ячейке, однако в отличие от последней полоса частот может достигать единиц гигагерц и лимитируется в основном возможностями полосковых линий, подводящих электрический сигнал к элементам модулято-

Сравнение электрооптических материалов, применяемых в терагерцовом диапазоне [5]

Материал	r , пм/В	d , пм/В	n (800 нм)	n (1,5–3 ТГц)	FOM, пм ² /В ²
CdTe	4,5	81	2,92	3,23	242
GaAs	1,43	65	3,68	3,61	87
GaP	0,97	24	3,18	3,34	18
ZnTe	4,04	68	2,87	3,17	180
LiNbO ₃	30,9	168	2,16	5,16	1170
DAST (1 мм)	77	618	2,38	2,4	28000
DAST (5 мкм)	700	~6000	2,38	2,4	280 000

ра [6]. Для сравнения можно отметить, что жидкие кристаллы могут работать только до 100 кГц, что на 4 порядка меньше. Вышеперечисленные преимущества молекулярных кристаллов показывают их чрезвычайно высокую эффективность как электрооптических сред и перспективность для будущей гига- и даже терагерцовой техники. Фактически сейчас это единственные кандидаты для применения в этой области.

Высокие электрооптические параметры молекулярных кристаллов обусловлены следующими факторами [7]:

1) они состоят из сильно поляризуемых молекул, т. е. молекул с сопряженными связями, в которых делокализованные π -электроны могут легко перемещаться между донорной и акцепторной группами на противоположных концах молекулы, создавая внутримолекулярный комплекс с переносом заряда;

2) молекулярная упаковка решетки формирует нецентросимметричную кристаллическую структуру, которая обеспечивает ненулевой коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка;

3) нецентросимметричная структура решетки, состоящей из молекул с высоким дипольным моментом, может быть сформирована только с использованием некоторых межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих поворот молекул навстречу силам, обусловленным диполь-дипольным взаимодействием.

Рассмотрим последнее требование более подробно. Действительно, высокое значение нелинейно-оптической восприимчивости обычно сопровождается большим дипольным моментом, и в результате при агрегации молекулы образуют пары, в которых они направлены навстречу друг другу с результирующим нулевым дипольным моментом и, следовательно, нулевой нелинейно-оптической восприимчивостью. Для преодоления этого эффекта предлагались различные решения, например:

использование хиральных молекул POM (3-methyl-4-nitropyridine-N-oxide);

использование водородных связей между определенными группировками в молекулах, вызывающими их поворот навстречу силам диполь-дипольного взаимодействия (NPP) [8];

использование сокристаллизатора, молекула которого обеспечивает взаимодействие с одной частью молекулы хромофора, обеспечивая ее разворот навстречу силам дипольного взаимодействия (рис. 2) [9].

В последнее десятилетие был предложен новый метод, основанный на межмолекулярном взаимодействии с использованием органических кислот, т.е. использование солеобразных хромофоров, разворот которых навстречу дипольным силам обес-

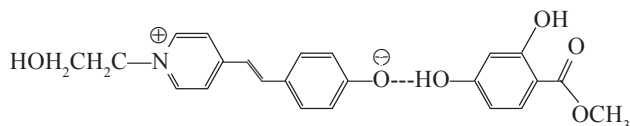


Рис. 2. Пример разворота молекул мероцианина (левая часть) навстречу дипольным силам в результате введения сокристаллизатора метилдигидробензоата.

печивается взаимодействием типа кислота–основание между отдельными группировками молекулы, например между амино- или нитрогруппой в одной части молекулы с неорганическими группами, такими как SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , H_2PO_4^- , BF_4^- , в другой ее части (DAST) [10, 11].

Эксперимент

Нами были исследованы процессы выращивания монокристаллов и ориентированных монокристаллических пленок.

В качестве объекта исследований был выбран молекулярный кристалл DAST, поскольку на сегодняшний день на нем получены максимальные значения электрооптической чувствительности и он наиболее перспективен для электрооптических областей применения. Химическая структура и кристаллическая решетка DAST изображены на рис. 3.

Получение монокристаллов

Для изготовления молекулярных монокристаллов сейчас используются несколько методов, которые можно разделить на два класса: методы, основанные на росте кристаллов в растворе; методы, основанные на сублимации вещества в вакууме или газовой среде.

В нашей работе монокристаллы получены по методу, основанному на выращивании из пересыщенного раствора, подобному предложенному в [13]. Растворителями DAST были изопропиловый либо метиловый спирты. Пересыщенный раствор получали как медленным испарением растворителя при комнатной температуре в течение недели, так и медленным охлаждением раствора по заданному графику. В результате были выращены достаточно совершенные монокристаллы, в которых отсутствовало двойникование. В поляризованном свете они имеют однородную окраску, что свидетельствует об однородности их структуры и постоянной величине двулучепреломления по всему объему. Фотография выращенного кристалла размером $4 \times 0,8 \times 0,05$ мм приведена на рис. 4.

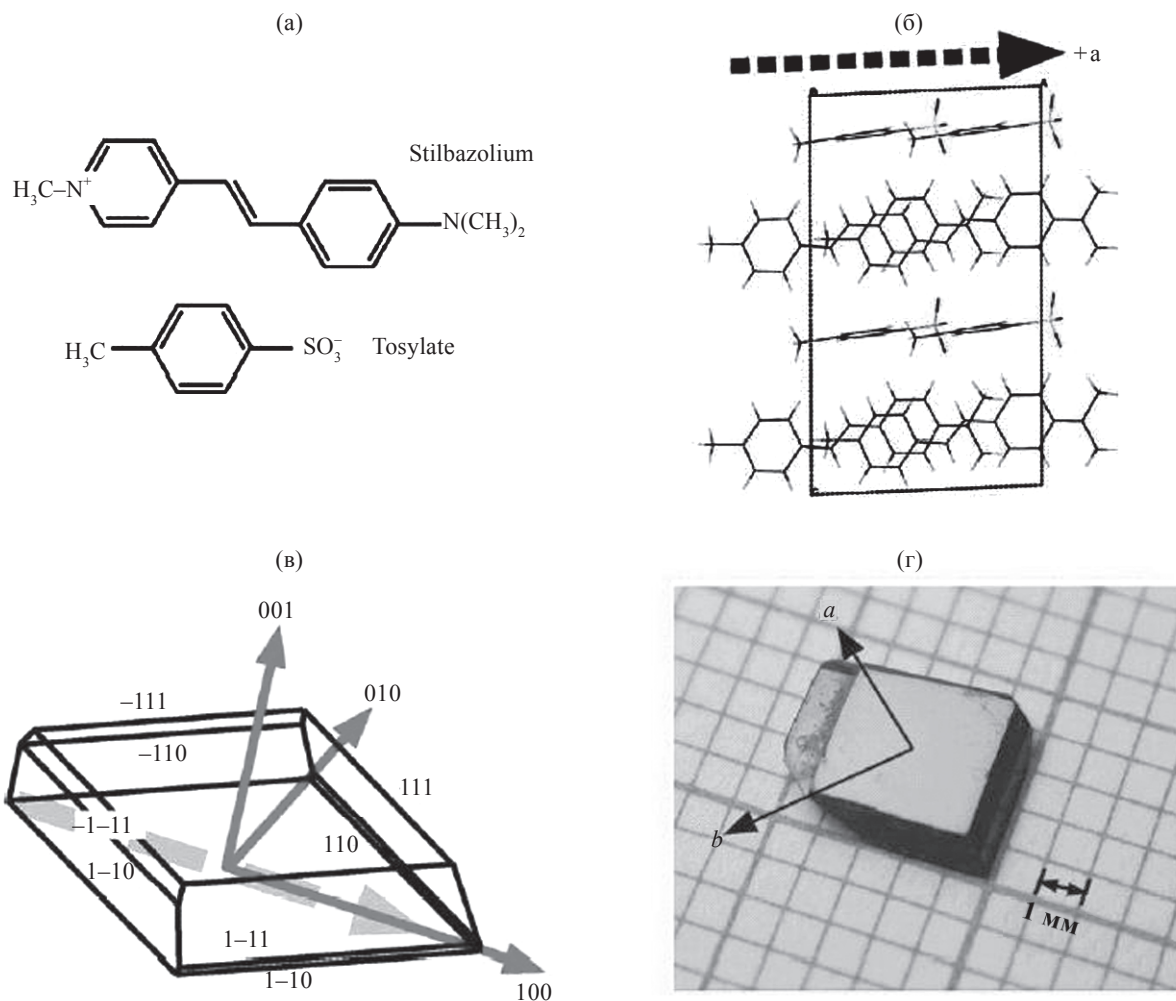


Рис. 3. а – химическая формула молекулы, б – укладка молекул в кристаллической решетке, в – расположение кристаллических осей, г – внешний вид молекулярного кристалла DAST с указанием осей [12].

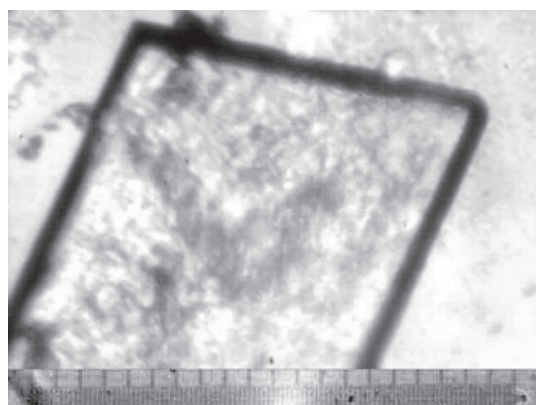


Рис. 4. Монокристалл DAST размером $4 \times 0,8 \times 0,05$ мм, выращенный на полимерной подложке в лаборатории (фотография в поляризованном свете). Объект-микроскоп – цена большого деления 0,1 мм – внизу.

Важной проблемой с точки зрения использования полученных кристаллов DAST в качестве активных элементов электрооптических устройств является наличие у них нескольких кристаллических форм, существенно различающихся по электрооптической чувствительности. Поэтому необходима проверка монокристаллов после изготовления. Общепринятым методом экспресс-анализа кристаллов (и электрооптических полимеров) на наличие нелинейной восприимчивости второго порядка являются методы регистрации генерации второй гармоники или гиперрелеевского рассеяния. В связи с особенностями спектра поглощения DAST для качественного анализа необходимо использовать лазер, генерирующий излучение с длиной волны 1,5 мкм, чтобы вторая гармоника (0,75 мкм) попадала в окно прозрачности и не поглощалась в кристалле. Для первых экспериментов по причине отсутствия эрбиевого лазера был использован неодимовый лазер, генерирующий излучение с длиной волны 1,06 мкм, длительностью импульса 5 нс и энергией 5 мДж. При прохождении

света через тонкие, толщиной несколько микрон, кристаллические образцы наблюдалось интенсивное зеленое свечение (генерация второй гармоники), при этом длина взаимодействия составляла только несколько микрон, т. е. на 4 порядка меньше, чем в стандартных кристаллах KDP и DKDP. В толстых образцах (толщина 10 мкм и более) наблюдалось красное свечение, что, по нашему мнению, объясняется генерацией второй гармоники (532 нм), поглощением ее в кристалле и вторичной люминесценцией в красной области. Для кристаллического DAST известно 5 кристаллических модификаций [14], из которых только 2 (красная и желтая) имеют высокую нелинейно-оптическую восприимчивость. Наиболее часто встречается красная модификация. Спектр фотолюминесценции полученных нами кристаллов соответствовал известному спектру люминесценции красной фазы.

Получение планарных (тонкопленочных) монокристаллов DAST

Существенным недостатком “классических” крупных монокристаллов является их большая толщина (более 50 мкм), которая не позволяет строить на их основе волноводные элементы, также невозможна интеграция монокристалла в интегрально-оптическую схему, поскольку каждый монокристалл изготавливается индивидуально с использованием резки, шлифовки, полировки и т. д. Было бы чрезвычайно заманчиво создать технологию, позволяющую выращивать непосредственно на подложке кристалл необходимых размеров, волноводную структуру в котором можно было бы создать с помощью одного из методов литографии. Это становится особенно актуальным в связи с повсеместным использованием одномодовых планарных волноводов. Толщина слоя кристалла в этом случае должна составлять порядка 2–4 мкм, что практически невозможно выполнить путем шлифовки поверхности крупного кристалла. Следовательно, необходима разработка специальной технологии, обеспечивающей направленный рост тонких, с толщиной порядка единиц микрон, монокристаллических пленок, имеющих исходно гладкую поверхность, не требующую механической обработки, и достаточно большие размеры по площади (порядка 5 × 5 мм).

В последние годы было показано, что тонкие, толщиной несколько микрон, монокристаллические пленки молекулярных кристаллов, в частности DAST, могут быть получены при росте монокристалла на ориентирующей органической подложке. Например, такие кристаллы, рассмотренные в работе [15], позволили сформировать волноводную структуру, толщина которой составила 2 мкм и оп-

ределялась технологией наращивания монокристаллической пленки, в то время как площадь монокристаллической структуры составила 10 × 5 мм, что достаточно для любых волноводных областей применения. В той же работе показано и другое чрезвычайно важное свойство планарных кристаллов – их электрооптическая чувствительность значительно больше по сравнению с монокристаллом и достигает 700 пм/В, что является рекордным значением на сегодняшний день.

Возможность формирования тонких монокристаллических пленок на основе DAST определяется особенностью роста этого кристалла. Скорость роста DAST по одной из кристаллических осей превышает скорости роста по двум другим осям на один и два порядка соответственно. Если ввести дополнительный фактор, обеспечивающий ориентацию растущего кристалла вдоль поверхности, можно добиться ориентированного роста кристаллов. Например, для молекул DAST, являющихся, по сути, органической солью, ориентирующим фактором может служить взаимодействие с полимерами, имеющими кислотные или OH-группы на поверхности. В нескольких работах, опубликованных, в последние годы имеются указания на возможность ориентации роста DAST, но конкретные методы и тип ориентирующих полимеров не указаны.

В наших экспериментах для ориентированного роста кристалла DAST были использованы одноосно ориентированные пленки поливинилового спирта, имеющего OH-группы на поверхности, и УФ-отверждаемые полимеры, имеющие кислотные группы. Исследовалась также возможность ориентации DAST на поверхностях полиимида, “натертых” по методу, применяемому в жидкокристаллических модуляторах [16]. Ориентированные пленки были размещены на стеклянной подложке на дне бюкса с пересыщенным раствором DAST в изопропиловом (либо метиловом) спирте. В процессе медленного испарения изопропилового спирта раствор пересыщался, и из него начиналась медленная кристаллизация пленки DAST на подложке либо образование друз кристаллов, если ориентирующее действие отсутствовало.

В случае применения натертых ориентирующих слоев полиимида ориентирующее действие не было замечено, монокристаллы образовывались с произвольной ориентацией.

При использовании ориентирующей одноосно вытянутой пленки из поливинилового спирта, напротив, наблюдалась эффективная ориентация: образующиеся кристаллы имели малую толщину (5 мкм) и располагались только в плоскости пленки в направлении ее ориентации. При малой скорости роста образования крупных кристаллов од-

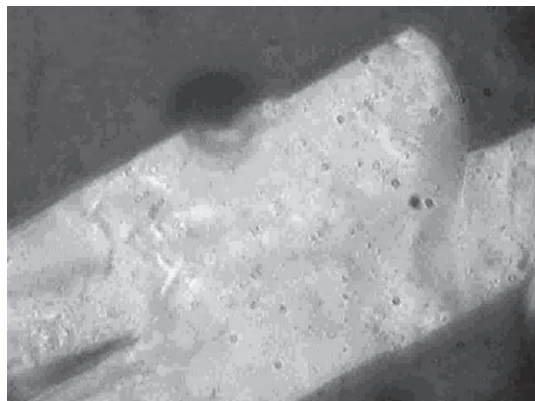


Рис. 5. Ориентированный тонкопленочный монокристалл DAST толщиной 5 мкм, сформированный на активной поверхности полимера. Фотография в поляризованном свете.

новременно с тонкопленочными не наблюдалось, что свидетельствует о преимущественном росте кристалла DAST на поверхности ориентированного полимера, что и требовалось для нашей задачи. В течение недели сформировалась пленка DAST толщиной ~5 мкм, имеющая значительное двулучепреломление. Фотография пленки DAST приведена на рис. 5.

Полученный пленочный монокристалл DAST занимал площадь диаметром 30 мм, однако монокристаллические области, видимые в поляризованном свете, имели размеры не более 1×2 мм, что вполне достаточно для всех необходимых измерений оптических параметров. На данном образце были проведены измерения спектров поглощения и люминесценции, необходимые для идентификации полученной кристаллической формы, а также измерения генерации второй гармоники по методике, изложенной выше для монокристаллов. Генерация гармоники (зеленый цвет свечения, 532 нм) наблюдалась на большей части площади кристалла, что подтверждает его нелинейные свойства.

При росте DAST в тех же условиях на поверхности полимера, имеющего кислотные группы, наблюдалось образование крупных кристаллов правильной формы красной модификации. Размер кристалла достигал 2×1 мм при толщине 10 мкм. Кристалл располагался в плоскости полимера. Форма кристалла соответствовала известной из литературы. На рис. 6а приведена фотография такого планарного кристалла правильной формы. Для сравнения представлена форма кристалла DAST красной модификации по данным работы [17] (рис. 6б).

Спектры люминесценции пленочного кристалла, изображенного на фотографии (рис. 6), “красной” кристаллической и молекулярной форм DAST по данным работы [18] приведены на рис. 7.

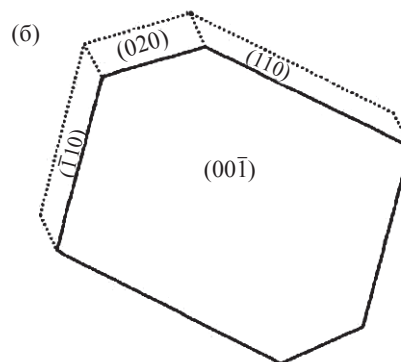
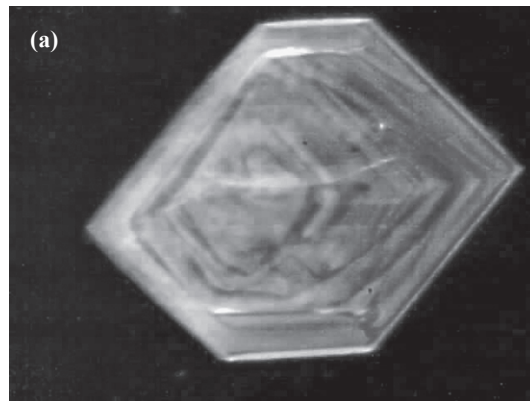


Рис. 6. а – монокристалл DAST (“красная” форма), выращенный в лаборатории на ориентирующей подложке. Ширина кадра 2 мм. б – расчетная “красная” форма DAST.

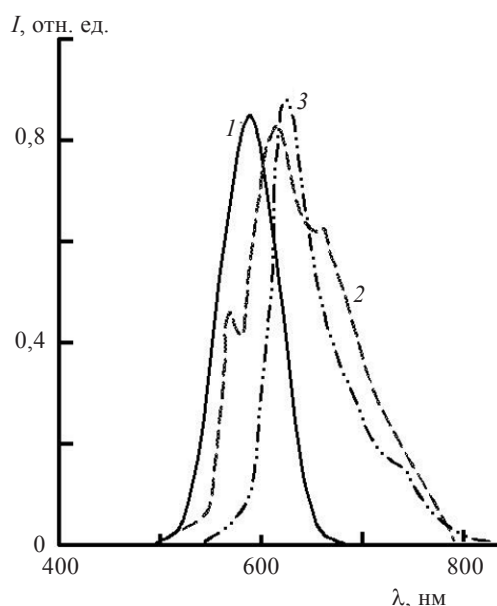


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции DAST. 1 – молекулярная форма, 2 – “красная” кристаллическая форма, 3 – планарный кристалл, изображенный на рис. 6.

Выводы

Проведенные эксперименты показали возможность выращивания как крупного монокристалла DAST, так и тонкой монокристаллической пленки, ориентация кристаллов в которой задается ориентирующей полимерной подложкой. Опробован метод ориентации тонкопленочного кристалла DAST. Кристаллическая модификация полученных кристаллов соответствует “красной” форме DAST, что подтверждается как формой кристалла, так и спектром его люминесценции. С учетом наблюдаемой генерации второй гармоники в пленке можно заключить, что выращенная монокристаллическая пленка имеет высокую нелинейную восприимчивость, необходимую для нелинейно-оптических применений.

Данная работа выполнялась при поддержке по гранту РФФИ № 05-02-08048.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dalton L.R. Rational design of organic electro-optic materials // *J. Phys.* 2003. V. 15. P. 897–934.
2. Firestone K.A., Reid P., Lawson R., Jang S.-H., Dalton L.R. Advances in organic electro-optic materials and processing // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. P. 3957–3966.
3. Luo J., Ma H., Jen A.K.-Y. Nanostructured functional dendrimers and polymers for photonics // *C. R. Chim.* 2003. V. 6. P. 895–902.
4. Thakur M., Xu J., Bhowmik A., Zhou L. Single-pass thin-film electro-optic modulator based on an organic molecular salt // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74(5). P. 635–637.
5. Hebling J., Stepanov A.G. Tunable THz pulse generation by optical rectification of ultrashort laser pulses with tilted pulse fronts // *Appl. Phys. B.* 2004. V. 78. P. 593–599.
6. Thakur M., Titus J., Mishra A. Single-crystal thin films of organic molecular salt may lead to a new generation of electro-optic devices // *Opt. Engin.* 2003. V. 42. P. 456–458.
7. Debrus S., Ratajczak H., Venturini J., Pincon N., Baran J., Barycki J., Glowiak T., Pietraszko A. Novel nonlinear optical crystals of noncentrosymmetric structure based on hydrogen bonds interactions between organic and inorganic molecules // *Synthetic Metals.* 2002. V. 127. P. 99–104.
8. Etter M.C. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 4601.
9. Wong M.S., Pan F., Bosch M., Spreiter R., Bosshard C., Gunter P. Novel electro-optic molecular co-crystals with ideal chromophoric orientation and large second-order optical nonlinearities // *JOSA. B.* 1998. V. 15. P. 426–431.
10. Aakero C.B., Hitchcock P.B., Moyle B.D., Seddon K.R. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989. P. 1856.
11. Aakero C.B., Hitchcock P.B., Seddon K.R. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992. P. 553.
12. Dittrich P., Bartlome R., Montemezzani G., Gunter P. Femtosecond laser ablation of DAST // *Appl. Surface Sci.* 2003. V. 220. P. 88–95.
13. Tsunesada F., Iwai T., Watanabe T., Adachi H., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T. High-quality crystal growth of organic nonlinear optical crystal DAST // *J. Cryst. Growth.* 2002. V. 237–239. P. 2104–2106.
14. Chen-Yang Y.W., Sheu T.J., Lin S.S., Tu Y.K. Morphology and lightguide property investigation of a high quality DAST single crystal // *Current Appl. Phys.* 2002. V. 2. P. 349–353.
15. Cai B., Radmer O., Zawadzki C., Yao H.H., Keyl N., Vino T.K. DAST crystal waveguide fabrication by photobleaching method // *J. Nonlinear Opt. Phys. & Materials.* 2004. V. 13. P. 195–208.
16. Singh S. Phase transitions in liquid crystals // *Phys. Rep.* 2000. V. 324. P. 107–269.
17. Hameed A.S.H., Yu W.C., Chen Z.B., Tai C.Y., Lan C.W. An investigation on the growth and characterization of DAST crystals grown by two zone growth technique // *J. Cryst. Growth.* 2005. V. 282. P. 117–124.
18. Bhowmik A.K., Xu J., Thakur M. Polarized optical absorption and photoluminescence measurements in single-crystal thin films of 4'-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. P. 3291–3293.