

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОСЛОЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ DAST

© 2011 г. Л. Н. Аснис, канд. техн. наук; Ю. Э. Бурункова, канд. физ.-мат. наук;
А. В. Вениаминов, канд. физ.-мат. наук; А. С. Кныш; О. А. Миноженко

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

E-mail: liya_asnis@mail.ru

Исследованы люминесценция, особенности и эффективность нелинейного преобразования оптического излучения во вторую гармонику в зависимости от направления поляризации света в многослойных кристаллах DAST (*trans*-4'-(dimethylamino)-N-methyl-4-stilbazolium tosylate), полученных методом выращивания из пересыщенного раствора в метаноле.

Ключевые слова: органические кристаллы, люминесценция, нелинейное преобразование, спектр генерации, вторая гармоника.

Код OCIS: 190.4710

Поступила в редакцию 21.04.2011

Введение

Для развития современной квантовой электроники и создания устройств нелинейной оптики (преобразователей частоты излучения, модуляторов, визуализаторов и т. д.) необходимо получение новых нелинейно-оптических кристаллов, характеризующихся высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов. В настоящее время широко применяются неорганические кристаллы (KTP, LiNbO₃, KDP и др.).

По сравнению с традиционными неорганическими материалами органические кристаллы имеют ряд преимуществ.

Большое количество органических молекулярных структур характеризуется высокими нелинейно-оптическими коэффициентами [1–3]. Причины больших нелинейно-оптических восприимчивостей молекулярных кристаллов лежат в большой поляризуемости облака π – электронов в сопряженных системах. Эффективность процесса преобразования излучения во вторую гармонику, высокие электрооптические коэффициенты и малые значения диэлектрических постоянных ($\epsilon = 3–5$) позволяют использовать молекулярные кристаллы в практических устройствах при создании высокоскоростных устройств оптоэлектроники и интегральной оптики.

Одним из перспективных молекулярных кристаллов является кристалл DAST [4]. Раству-

щий интерес к методам получения качественных кристаллов DAST вызван их высокими нелинейно-оптическими свойствами.

У кристаллов DAST известно 5 кристаллических модификаций, из них только красная имеет высокую нелинейно-оптическую восприимчивость [5].

Кристаллы принадлежат к нецентросимметричной моноклинной группе *Cc* (точечная группа *m*, $z = 4$) и имеют характерный максимум поглощения на длине волны 550 нм [6]. Кристаллы DAST (красная кристаллическая форма) являются отрицательными кристаллами с параметрами решетки: $a = 10,365 \text{ \AA}$, $b = 11,322 \text{ \AA}$, $c = 17,893 \text{ \AA}$.

Угол между кристаллографическими осями a и c составляет $92,2^\circ$. Упаковка хромофоров с их главной осью перемещения зарядов ориентирована под углом $\theta = 20^\circ$ по отношению к полярной оси. Как правило, в процессе синтеза получаются толстые многослойные кристаллы (десятки и сотни микрометров), в которых размер слоя кристалла намного больше молекулярного слоя, равного 0,9 нм [7].

Нелинейно-оптические свойства (генерация второй гармоники) ориентированных монокристаллических слоев кристаллов с толщиной 0,1–1 мм на телекоммуникационных длинах волн представлены в работах [4, 8], где измерены коэффициенты нелинейности $d_{111} = 1080 \text{ пм/B}$, $d_{122} = 96 \text{ пм/B}$ и $d_{212} = 53 \text{ пм/B}$ на длине волны 1,318 мкм и $d_{111} = 290 \text{ пм/B}$,

$d_{122} = 41$ пм/В и $d_{212} = 39$ пм/В на длине волны 1,55 мкм.

С одной стороны, из литературных данных [4] известно, что с увеличением толщины кристалла эффективный нелинейно-оптический коэффициент в этих кристаллах уменьшается и поэтому нецелесообразно применять толстые кристаллы. С другой стороны, ряд применений DAST (генерация ТГц-волн) требует применения достаточно больших кристаллов. Поэтому в задачу данной работы входило исследование толстых кристаллов с целью оценки их качества и возможности применения как нелинейно-оптических материалов.

Эксперимент и обсуждение результатов

Рост кристаллов осуществлялся при использовании порошка DAST (*Aldrich*, № 514160-5G). Кристаллы были синтезированы методом выращивания из пересыщенного раствора в метаноле при медленном снижении температуры [9]. На рис. 1 показан вид выращенных молекулярных кристаллов DAST, хорошо видна слоистость кристалла.

Известно, что поляризационно-ориентационные зависимости люминесценции и сигнал второй гармоники несут информацию о структуре кристалла [10], поэтому при изучении кристаллов был применен поляризационно-ориентационный метод измерения. В данной работе были изучены особенности люминесценции и эффективности нелинейного преобразования оптического излучения во вторую гармонику многослойных кристаллов DAST. Для экспериментов было отобрано 13 кристаллов с такими параметрами по форме и толщине, которые определяли бы их близость к моноокристаллу и давали бы возможность оценить их преимущественную ориентацию. Типичные размеры кристаллов были 0,5–0,8 мм, толщина выбранных кристаллов составляла от 40 до 700 мкм.

Были получены спектры люминесценции кристаллов при длине волны возбуждающего света 405 нм с поляризацией вдоль осей *a* и *b* (рис. 2). Измерения проводили на лазерном сканирующем микроскопе *Zeiss LSM-710*. Максимальное значение интенсивности люминесценции наблюдалось на длине волны 603 нм, что соответствует значениям красной кристаллической формы DAST [11]. Измеренная максимальная интенсивность люминесценции кристаллов для падающего излучения,

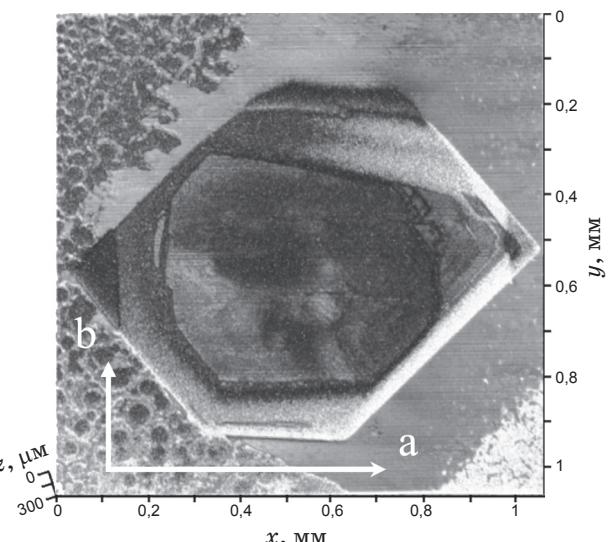


Рис. 1. Изображение одного из выращенных кристаллов DAST с характерной формой и ориентацией кристаллографических осей, полученное с помощью сканирующего микроскопа *Zeiss LSM-710* в режиме трехмерного сканирования. Плоскость пластиинки (001).

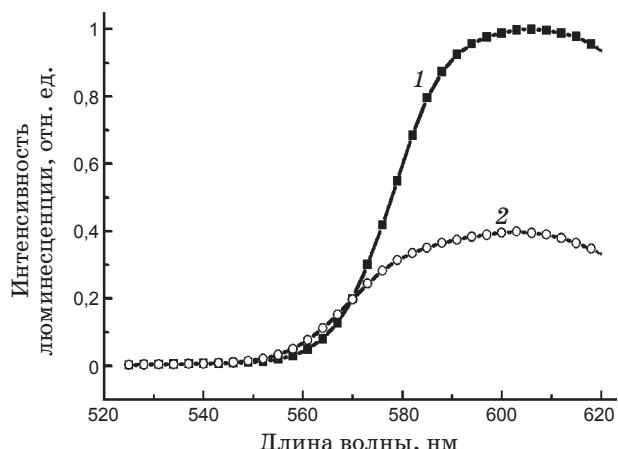


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов DAST при длине волны возбуждающего света 405 нм с поляризацией по оси *a* (1) и по оси *b* (2).

поляризованного вдоль оси *a* (I_a), оказалась примерно в 2,5 раза больше, чем для падающего излучения, поляризованного в ортогональном направлении (I_b). Степень поляризации, определяемая как $P = (I_a - I_b)/(I_a + I_b)$, для толстых кристаллов составила 0,42. Это согласуется с данными работы [11], в которой для кристаллических пленок DAST отношение интенсивностей при поляризации света по оси *a* и по оси *b* оказалось примерно равным четырем, и степень поляризации была оценена как 0,71. Отличие характеристик происходит

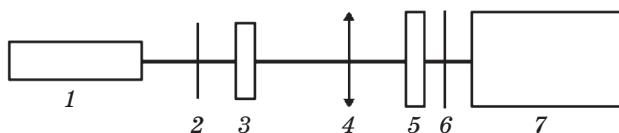


Рис. 3. Схема установки для измерения сигнала второй гармоники в кристаллах DAST. 1 – лазер, 2 – фильтр ИКС-6, 3 – поляризатор, 4 – микрообъектив, 5 – образец кристалла, 6 – фильтр СЗС-22 для отсечки основного излучения и излучения накачки при измерении второй гармоники, 7 – фоторегистрирующее устройство.

из-за возможной дезориентации слоев толстых молекулярных кристаллов по сравнению с монокристаллическими пленками DAST.

Поскольку кристаллы представляют собой пластинки *c*-среза, рассматривались поляризационно-ориентационные особенности преобразования света во вторую гармонику при нормальном падении света на плоскость пластины при разных направлениях плоскости поляризации.

Для измерения эффективности преобразования излучения во вторую гармонику применялся прямой метод измерения на длинах волн возбуждающего света 1,32 и 1,04 мкм. Схема установки на длине волн 1,32 мкм показана на рис. 3: 1 – лазер MPL-III на длине волн 1,32 мкм, средняя мощность 57 мВт, энергия в импульсе лазерного излучения 11,4 мкДж, длительность импульса 10 нс, частота 5 кГц, выходная мода TEM₀₀, диаметр светового пучка на выходе 2 мм, 2 – фильтр ИКС-6 для устране-

ния излучения накачки лазера на длине волны 830 нм, 3 – поляризатор, 4 – микрообъектив 3,7/0,11, 5 – образец кристалла DAST, который помещался в перетяжку лазерного пучка после микрообъектива, 6 – фильтр СЗС-22 для отсечки основного излучения и излучения накачки при измерении второй гармоники, 7 – фоторегистрирующее устройство на основе ФД – 256.

Средняя мощность основного лазерного излучения после прохождения через образцы кристаллов определялась по измерителю средней мощности ИМО-2Н. Мощность излучения второй гармоники измеряли кремниевым фотоприемником с осциллографом, проградуированным по измерителю мощности лазерного излучения “Кварц-01”.

Эффективность преобразования определялась как отношение средней мощности второй гармоники к средней мощности основного излучения на выходе кристалла. Измерялись поляризационно-ориентационные характеристики нелинейного преобразования при нормальном падении излучения на плоскость кристалла и ориентации плоскости поляризации под разными углами к кристаллографическим осям *a* и *b* в этой плоскости. Кристаллические образцы устанавливались на врачающемся круговом лимбе, интенсивность сигнала второй гармоники измерялась через каждые 10° его поворота.

На рис. 4 приведены диаграммы зависимости относительной интенсивности сигнала второй гармоники при повороте кристалла для

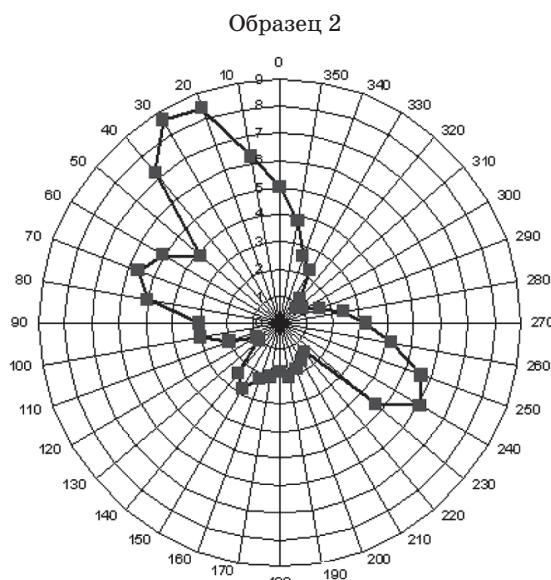
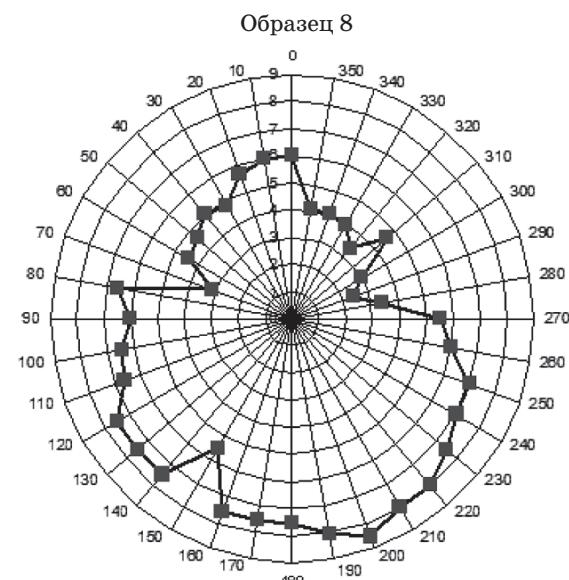


Рис. 4. Диаграмма зависимости интенсивности сигнала второй гармоники для двух кристаллов при различных углах между плоскостью поляризации света и кристаллографической осью *a*.



двух разных образцов. Сигнал второй гармоники для одномерных молекулярных диполей определяется выражением $I_{2\omega} = E^4 \cos^4 \phi$, где E – напряженность электрического поля возбуждающей волны, ϕ – угол между плоскостью $a-c$ и вектором поляризации поля накачки [10].

При нормальном падении излучения на плоскость кристалла максимальная эффективность преобразования основного излучения во вторую гармонику происходит при совпадении вектора поляризации излучения накачки с осью a кристалла. Поэтому для толстых кристаллов искажение диаграммы зависимости интенсивности сигнала второй гармоники от угла между плоскостью поляризации излучения и кристаллографической осью a указывает на наличие кристаллических слоев с различной ориентацией (рис. 4, справа), что снижает эффективность нелинейного преобразования. Высокая контрастность между максимумом и минимумом и симметрия интенсивности второй гармоники является признаком высокой ориентации кристалла (рис. 4 слева).

Эффективность преобразования отличалась в разных точках на поверхности кристалла на 10–40%, что было связано, в основном, с оптическим качеством и состоянием поверхности кристаллов.

При применении фемтосекундного лазера Solar на длине волны 1,04 мкм (длительность импульса около 200 фс, частота повторения импульсов 75 МГц, средняя мощность 1 Вт, TEM₀₀ – мода, диаметр выходного светового пучка – 1,5 мм) при плотности мощности в импульсе $1,8 \times 10^{11}$ Вт/см² эффективность преобразования для разных кристаллов DAST составила величину от 0,9 до 4%.

При прохождении через кристалл излучения с длиной волны 1,04 мкм частота сигнала второй гармоники попадает в область сильного поглощения кристалла (400–600 нм). На выходе толстых кристаллов помимо основного излучения и сигнала второй гармоники наблюдался спектр люминесценции вследствие возбуждения кристалла второй гармоникой 0,52 мкм (рис. 5). Ширина спектра люминесценции составляла около 200 нм с максимумом 650 нм. Расходимость излучения люминесценции меньше расходимости диффузно-рассеянного света, но больше расходимости второй гармоники.

Сравнение нелинейных эффективностей преобразования излучения на длине волны 1,04 нм проводилось в параллельных пучках в режиме фазового синхронизма в кристалле КТР с длиной по свету 5 мм и кристалле DAST с длиной по свету 300 мкм. По экспериментальным данным эффективность преобразова-

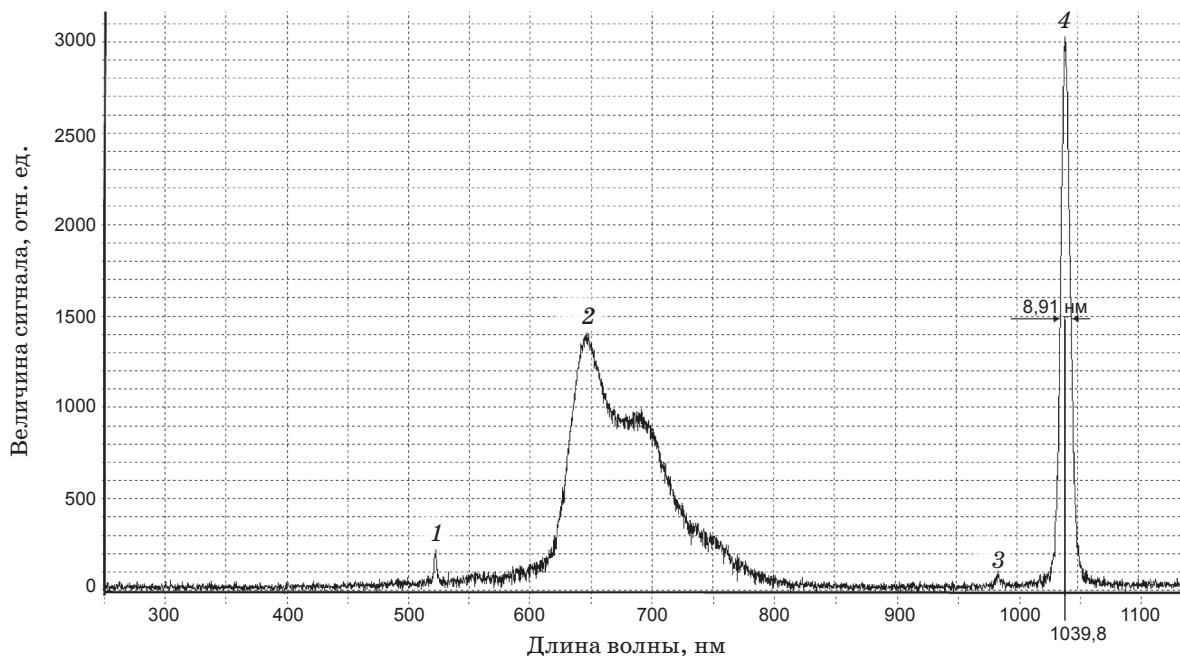


Рис. 5. Спектр после прохождения излучения 1,04 мкм через кристалл. 1 – вторая гармоника падающего излучения (520 нм); 2 – люминесценция (положение максимума 645 нм, ширина спектральной полосы 200 нм); 3 – накачка лазера (980 нм); 4 – генерация лазера (1,04 мкм).

ния $I_{2\omega}/I_0$ в кристаллах DAST была в два раза выше, чем в кристалле KTP.

Как известно, в стационарном и в нестационарном режиме эффективность преобразования пропорциональна в случае фазового синхронизма квадрату длины нелинейного кристалла. В случае сверхкоротких импульсов вследствие ограничения спектральной полосой кристалла, эффективность преобразования уменьшается пропорционально длине кристалла по сравнению со стационарным случаем.

Учитывая экспериментальное отношение эффективностей преобразования кристаллов DAST (длиной 300 мкм) и KTP (длиной 5 мм), равное 2, ширину полосы излучения лазера 8,9 нм, спектральную полосу кристалла KTP в области длины волны 1 мкм, равную 0,56 нм/см [12] и принимая во внимание данные работы [13], можно сравнить эффективности преобразования KTP и DAST при одинаковой толщине кристаллов 300 мкм и одинаковых параметрах лазерного излучения. Оценка этих эффективностей показала, что для кристалла DAST эффективность преобразования в 70–110 раз превышает значение для KTP.

Заключение

Для определения ориентации слоев кристаллов DAST, а следовательно, и нелинейно-оптического качества кристаллов эффективив-

ным является поляризационно-ориентационный метод отбора кристаллов по эффективности нелинейного преобразования и люминесценции.

Проведенные измерения показали, что у толстых кристаллов DAST к уменьшению эффективности нелинейно-оптического преобразования приводит многослойность кристалла с различной ориентацией слоев, образующихся на поверхности при последовательном насыщении. Поэтому та часть кристаллов, в которых слои преимущественно односторонние, имеет наибольший коэффициент нелинейного преобразования во вторую гармонику. При увеличении толщины кристалла вероятность различной направленности слоев повышается, что приводит к падению нелинейно-оптического коэффициента для толстых кристаллов.

Сравнение нелинейно-оптических характеристик кристаллов DAST с одним из самых эффективных неорганических кристаллов KTP показало, что при одинаковой толщине 300 мкм на длине волны 1,04 мкм DAST по эффективности преобразования превосходит KTP в 70–110 раз. Это важно для создания устройств микрооптоэлектроники.

Работа выполнена при поддержке ЛОТ РОСКОМСООБРАЗОВАНИЯ П 995 “Создание гибридного материала на базе близкорасположенных самоорганизованных наноструктур в полимерной матрице”.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Banfi G., Degiorgio V., Sherwood J. Frequency conversion processes in the non-linear organic crystal N-(4-nitrophenyl)-L-prolinol // Synthetic Metals. 2001. V. 124. P. 221–225.
2. Агринская Н.В., Кудрявцев В.В., Лукошин В.А. Исследование нелинейной оптической восприимчивости второго порядка в кристаллических молекулярных соединениях групп халконов // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 11. С. 2084–2087.
3. Gott J.R. Effect of molecular structure on optical second-harmonic generation from organic crystals // J. Phys. B: Atom. Molec. Physics. 1971. V. 4. P. 116–124.
4. Meier U., Bosch M., Bosshard C., Gunter P. DAST a high optical nonlinearity organic crystal // Synthetic Metals. 2000. V. 109. P. 19–22.
5. 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 Applied Physics. 2002. V. 2. P. 349–353.
6. Jazbinsek M., Mutter L., Gunter P. Photonic Applications With the Organic Nonlinear Optical Crystal DAST // Quantum Electronics. 2008. V. 14. № 5. P. 1298–1311.
7. Nanjo H., Komatsu K., Suzuki T.M. Restoration of defects generated on the DAST crystal surface by scanning with AFM cantilever tip // Thin Solid Films. 2004. № 464–465. P. 425–428.
8. Forrest S., Burrows P., Stroustrup A. Intense second harmonic generation and long-range structural ordering in thin film of an organic salt grown by organic vapor phase deposition // Appl. Phys. 1996. V. 68. P. 1326–1328.

9. Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э., Смирнова Т.В. Электрооптические материалы на основе тонких пленок молекулярных кристаллов – преимущества и перспективы использования // Оптический журнал. 2007. Т. 74. № 2. С. 63–69.
10. Желтиков А.М. Сверхкороткие импульсы и методы нелинейной оптики. М.: Физматлит, 2006. С. 154–160.
11. Achintya K. Bhowmik, Jianjun Xu, Mrinal Thakur. Polarized optical absorption and photoluminescence measurements in single-crystal thin films of 48-dimethylamino- N-methyl-4-stilbazolium tosylate // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 3291–3293.
12. Bierlein J.D., Vanherzeele H. Potassium titanyl phosphate: properties and new applications // JOSA. B. 1989. V. 6. № 4. P. 622–633.
13. Шкаликов А.В., Самарцев В. Исследование процессов параметрического взаимодействия волн при преобразовании излучения фемтосекундной длительности в нелинейных кристаллах // Ученые записки Казанского Государственного университета (физ.-мат. науки). 2010. Т. 152. кн. 2. С. 186–191.