

УДК 535:530.182

**НАБЛЮДЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ  
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ DAST****Л.Н. Капорский, А.С. Кныш**

Создана двухканальная лазерная установка с фотоэлектрической регистрацией, позволяющая осуществлять измерение основных характеристик процесса получения излучения второй гармоники с помощью молекулярных кристаллов DAST, различающихся условиями их синтеза. Для оценки нелинейной восприимчивости кристаллов DAST использован метод относительных измерений, при которых в качестве эталонного образца использован ниобат лития как в форме монокристалла, так и в форме множества мелких кристаллов.

**Ключевые слова:** генерация второй гармоники, молекулярные кристаллы, DAST, нелинейная восприимчивость.

**Введение**

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию кристаллических и полимерных материалов с нелинейными оптическими свойствами. Существенное улучшение этих свойств определяется в значительной степени успехами в разработке принципиально новых сред, к числу которых относятся электрооптические материалы на основе DAST (4-*N*, *N* dimethylamino-4'-*N'*-methyl-stilbazolium tosylate). Высокие нелинейные электрооптические параметры молекулярных кристаллов обусловлены рядом факторов, из числа которых следует отметить следующие [1].

1. Молекулярные кристаллы состоят из сильно поляризуемых молекул, имеющих сопряженные связи, в которых делокализованные  $\pi$ -электроны легко перемещаются между донорной и акцепторной группами на противоположных концах молекулы, создавая внутримолекулярный комплекс с переносом заряда.
2. Молекулярный тип формирования решетки образует нецентросимметричную структуру, что обеспечивает ненулевое значение нелинейной восприимчивости второго порядка.
3. Нецентросимметричная структура решетки, образуемая из молекул с высоким дипольным моментом, может формироваться только с использованием таких межмолекулярных взаимодействий, которые обеспечивают поворот молекулы навстречу силам, возникающим из-за диполь-дипольного взаимодействия.

**Получение монокристаллов DAST**

Для получения молекулярных монокристаллов используются две группы методов [2]: методы, основанные на росте кристаллов в растворе, и методы, основанные на сублимации вещества в вакууме или газовой среде. В настоящей работе использованы кристаллы DAST, полученные методом выращивания из пересыщенного раствора. В качестве растворителя DAST были использованы изопропиловый либо метиловый спирт.

Важным вопросом с точки зрения использования полученных кристаллов DAST в качестве активных элементов электрооптических устройств является наличие нелинейных свойств. Для DAST это тем более актуально, поскольку DAST имеет несколько кристаллических форм, существенно различающихся по электрооптической чувствительности. Поэтому необходима проверка монокристаллов после изготовления. Обще-

принятым методом экспресс-анализа кристаллов (и электрооптических полимеров) на наличие нелинейной восприимчивости второго порядка являются методы регистрации генерации второй гармоники.

### Получение тонкопленочных монокристаллов DAST

Ранее было показано [3], что тонкие монокристаллические пленки молекулярных кристаллов DAST могут быть получены при росте монокристалла на ориентирующей органической подложке. Такие кристаллы позволили сформировать волноводную структуру, толщина которой составила 2 мкм и определялась технологией наращивания монокристаллической пленки, в то время как площадь монокристаллической структуры составила 10×5 мм, что достаточно для любых волноводных областей применения. Также показано, что электрооптическая чувствительность значительно больше по сравнению с монокристаллом и достигает 700 пм/В, что является рекордной величиной на сегодняшний день.

### Условия эксперимента

С целью необходимых корректировок режима синтеза кристаллов DAST и оценки характерной для этих кристаллов нелинейной оптической восприимчивости второго порядка  $\chi^{(2)}$  нами была создана установка и разработана методика проведения измерений с учетом специфических особенностей кристаллов DAST различного типа.

На рис. 1 приведена схема установки для количественной оценки нелинейно-оптических характеристик органических молекулярных кристаллов DAST, синтезированных при варьировании условий их получения. Учитывая технические трудности измерения с достаточной точностью интенсивности возбуждающего излучения на исследуемых кристаллах DAST, оценку нелинейной оптической восприимчивости второго порядка проводили относительным методом сравнения с эталонным образцом, в качестве которого использовали кристалл ниобата лития [4].

В работе использовали лазер на гранате с неодимом (1), работающий в моноимпульсном режиме. Частота следования импульсов составляла 12,5 и 25 Гц. Длительность импульсов излучения на уровне 0,5 составляла 15 нс. Излучение задающего генератора усиливалось однокаскадным усилителем (2), после которого средняя мощность лазерного излучения, измеренная с помощью ИМО–2М, составляла 280 мВт (при 12 Гц). Диаметр пучка излучения, ограниченный выходной диафрагмой, составлял 3 мм. Далее на пути пучка размещался фильтр КС–19 (3), ограничивающий засветку измерительной части установки светом ламп накачки, линза (4) с фокусным расстоянием 750 мм и светоделительная пластинка (5), отводившая часть излучения на приемную головку измерителя мощности (6), который позволял осуществлять постоянный мониторинг стабильности уровня мощности генератора. После этого лазерный пучок направлялся на ребро 90° угла прямоугольной призмы (7) и разделялся на два самостоятельных пучка. Разделительная призма крепилась на столике с микрометрическим перемещением в направлении, перпендикулярном исходному лазерному пучку. Это позволяло легко добиваться равенства интенсивности излучения обоих пучков. После выравнивания интенсивности пучков каждый из них направлялся в свой фотометрический узел, включавший исследуемый образец и эталон (8, 9), систему нейтральных и цветных фильтров (СЗС–23, СЗС–24, НС) (10, 11) и фотоприемник типа ФД–24К (12, 13). Сигналы фотоприемников регистрировались двухканальным цифровым запоминающим осциллографом типа PCS500A (14).

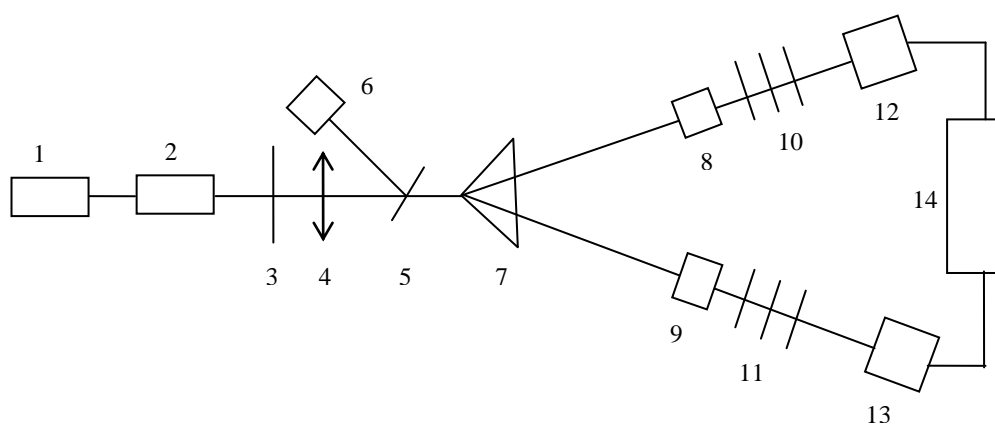


Рис.1. Принципиальная оптическая схема экспериментальной установки

В процессе выполнения работы особое внимание было уделено подготовке кристаллов DAST к проведению измерений. Выращенные кристаллы DAST относительно больших размеров ( $4 \times 1,0 \times 0,05$  мм) отделялись от основы, на которой они были выращены, и переносились в центральную часть стеклянной пластинки толщиной 0,5 мм (размер пластинки  $40 \times 40$  мм). Поверхность пластинки была предварительно покрыта тонким слоем клеящего вещества, прозрачного для волн с длиной 532 мкм. Спектр поглощения клеящего вещества был предварительно проверен на прозрачность в области рабочих длин волн. Кристаллы DAST, закрепленные на стеклянной пластинке, занимали площадь  $0,15 \text{ см}^2$ , что было достаточно для их полного перекрытия пучком лазерного излучения. Мелкие кристаллы DAST, выращенные на поверхности тонкой полимерной модифицирующей пленки, переносились на стеклянную пластинку вместе с пленкой. Выбор такого метода закрепления исследуемых образцов объясняется тем, что как пластинки с образцами, так и оправа эталонного кристалла ниобата лития имели одинаковые размеры с фильтрами малого каталога цветного стекла ( $40 \times 40$  мм) и перед фотоприемником располагались в вертикальном положении.

В ряде случаев возникала необходимость непосредственной регистрации (фоторегистрирования) кристаллов DAST, светящихся под действием возбуждающего лазерного излучения с длиной волны 1,06 мкм. С этой целью в один из пучков возбуждающего лазерного излучения вводилось поворотное зеркало, направлявшее излучение вертикально вниз на пластинку, на которой располагались исследуемые кристаллы DAST, которые можно было в процессе эксперимента рассматривать в бинокулярный микроскоп, один из окуляров которого был заменен на веб-камеру. Фотография выращенного кристалла приведена на рис. 2 [2].

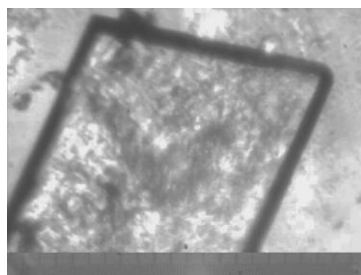


Рис. 2. Наибольший по размеру монокристалл DAST (фотография в поляризованном свете), размер кристалла  $4 \times 0,8 \times 0,05$  мм

### Метод оценки нелинейной восприимчивости

Непосредственное определение нелинейной восприимчивости в опытах по получению второй гармоники связано со значительными трудностями, главная из которых – точное измерение интенсивности возбуждающего и генерируемого излучений. Эти трудности возрастают в тех случаях, когда объектом исследования являются либо мелкие кристаллические частицы, либо порошки. Решение этих вопросов оказывается возможным при использовании относительного метода сравнения двух образцов, нелинейные характеристики одного из которых известны. Получаемые в этом случае сигналы, соответствующие относительному значению нелинейной восприимчивости, позволяют надежно идентифицировать нелинейные свойства исследуемых образцов.

Рассмотрим кратко основные соотношения, описывающие процесс генерации второй гармоники. Для плоских волн при заданной амплитуде возбуждающей волны  $E_{\text{нак}}(z) = \text{const}$  выражение для поля второй гармоники  $E_{2\omega}(z)$  имеет вид [5]:

$$E_{2\omega}(z) = \frac{4\pi\omega}{cn_{2\omega}\Delta k} \chi^{(2)}(2\omega) E_{\omega}^2 \exp(i\Delta kz) - 1, \quad (1)$$

где  $\Delta k = 2k_1 - k_2$  – волновая расстройка. Переходя от выражения для поля второй гармоники к ее интенсивности, получим:

$$I_{2\omega} = \frac{cn_{2\omega}}{8\pi} |E_{2\omega}|^2 = \frac{128\pi^3 \omega^2}{c^3 n_{\omega}^2 n_{2\omega}} |\chi^{(2)}(2\omega)|^2 \cdot I_1^2 \sin^2 \frac{\Delta kz}{2}, \quad (2)$$

где  $I_1$  и  $I_{2\omega}$  – интенсивность возбуждающего излучения и излучения второй гармоники;  $n_{\omega}$  и  $n_{2\omega}$  – показатели преломления для первой и второй гармоник;  $\chi^{(2)}(2\omega)$  – нелинейная квадратичная восприимчивость.

Для получения максимальной интенсивности второй гармоники или, иначе, получения максимального коэффициента преобразования лазерного излучения во вторую гармонику необходимо выполнить условие синхронизма:  $\Delta k = 0$ . При этих условиях наблюдается резкое возрастание интенсивности второй гармоники, и интенсивность  $I_{2\omega}$  увеличивается квадратично с ростом длины взаимодействия  $z$ . Заметим при этом, что поперечный размер лазерного пучка не ограничивает длину взаимодействия волн. Условие синхронизма может быть обеспечено лишь в случае, когда преобразующая нелинейная среда будет являться одноосным отрицательным двулучепреломляющим кристаллом [ $n_e(\omega) < n_o(\omega)$ ].

Выражение (2) описывает процесс преобразования как для образца с неизвестной нелинейной восприимчивостью, так и для эталонного образца, восприимчивость которого известна. Введя дополнительные обозначения, вычислим отношение  $(I_{2\omega})_{\text{LiNbO}_3} = (I_{2\omega})_{\text{DAST}}$ . В результате выполненных преобразований получим:

$$\frac{(I_{2\omega})_{\text{LiNbO}_3}}{(I_{2\omega})_{\text{DAST}}} = \frac{(n_{\omega}^2 n_{2\omega})_{\text{DAST}}}{(n_{\omega}^2 n_{2\omega})_{\text{LiNbO}_3}} \cdot \frac{|\chi^{(2)}(2\omega)|_{\text{LiNbO}_3}}{|\chi^{(2)}(2\omega)|_{\text{DAST}}}. \quad (3)$$

С использованием (3) можно производить оценку величины оптической нелинейной восприимчивости кристаллов DAST, различающихся условиями синтеза.

### Результаты и их обсуждение

Для проверки работоспособности установки была проведена серия экспериментов по определению эффективности получения второй гармоники лазерного излучения и угловой ширины синхронизма. В качестве испытуемых образцов были взяты традици-

онно используемые для этих целей монокристаллы КДП и ниобата лития. Кристаллы DAST на этом этапе работы использовали только для визуальной разбраковки по факту наличия или отсутствия свечения с длиной волны 532 нм. В первой серии экспериментов по определению эффективности преобразования возбуждающего излучения в излучение второй гармоники было установлено, что эффективность (кпд) преобразования для кристаллов КДП составляла 15% , а для ниобата лития 12–13%. Отметим при этом, что линейный размер кристалла КДП в направлении распространения излучения был в шесть раз больше, чем у кристалла ниобата лития. Дробление кристаллов на частицы размером 2–3 мм снижало эффективность преобразования в 3–5 раз. При этом большее снижение наблюдали для КДП. Наблюдаемое снижение эффективности преобразования в этом случае может быть объяснено рядом причин:

- при переходе к мелким частицам происходит сокращение пути вынуждающего излучения в веществе преобразователя;
- нарушаются условия точной реализации углового синхронизма для случайно расположенных мелких частиц кристалла;
- часть возбуждающего излучения может быть потеряна из-за неплотного расположения мелких частиц в облучаемой зоне.

Эти результаты подтверждаются опытами по определению угловой ширины синхронизма. На рис. 3 приведена зависимость выхода преобразованного излучения (532 нм) от величины угла поворота кристалла КДП. Если положение кристалла, при котором регистрируется максимальный эффект преобразования излучения, принять за нулевое, то снижение эффективности преобразования в два раза наблюдается при повороте кристалла на  $\pm 4$  угл. мин. Наблюдаемая кривая имеет очень острый максимум. Аналогичные опыты, проведенные с мелкими частицами, показали, что в этом случае происходит не только снижение эффективности преобразования, но и сильное увеличение угла, в пределах которого распределяется излучение второй гармоники (до 10–15°).

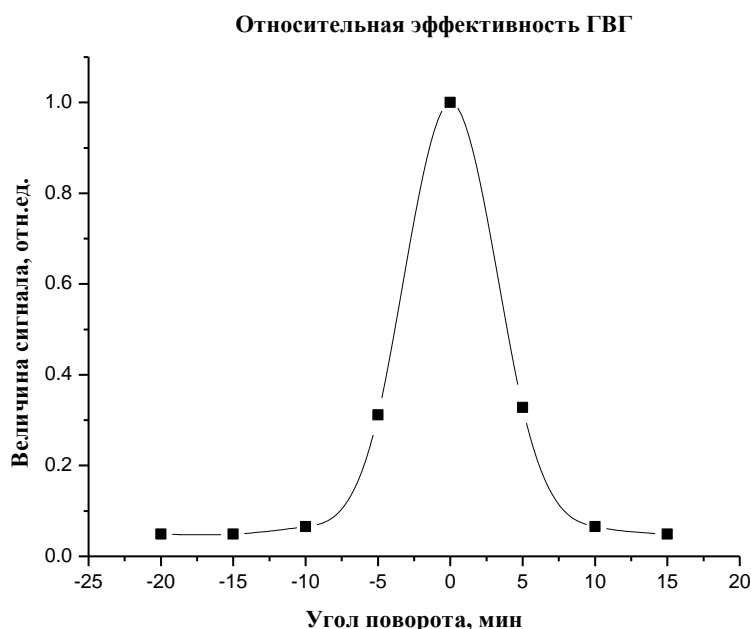


Рис. 3. Зависимость относительной величины сигнала от угла поворота кристалла

Полученные на начальном этапе работы результаты представляют интерес для дальнейшего развития работы в направлении исследования кристаллов DAST как нелинейно-оптических преобразователей лазерного излучения.

### Заключение

В ходе работы была прослежена зависимость интенсивности излучения от нелинейной восприимчивости второго порядка. Для измерения интенсивности создана установка с фотоэлектрической регистрацией, позволяющая проводить количественные измерения основных параметров процесса преобразования возбуждающего излучения (1,06 мкм) в излучение второй гармоники (0,53 мкм) при использовании кристаллов DAST, различающихся условиями их синтеза. Для ряда образцов измерена эффективность преобразования (кпд), определено направление и угловая ширина синхронизма. Начаты эксперименты по оценке нелинейной восприимчивости кристаллов DAST методом относительных измерений с использованием эталона из ниобата лития.

Авторы выражают благодарность Ю.Э. Бурунковой за предоставленные образцы кристаллов DAST и консультации по их синтезу.

### Литература

1. 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. – № 127. – P. 99–104.
2. Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э., Смирнова Т.В. Электрооптические материалы на основе тонких пленок молекулярных кристаллов – преимущества и перспективы использован // *Опт. журнал*. – 2007. – № 2. – С. 63 – 70.
3. Cai B., Radmer O., Zawadzki C., Yao H.H., Keyl N., Vito T.K. DAST crystal waveguide fabrication by photobleaching method // *J. of Nonlinear Optical Physics & Materials*. – 2004. – Vol. 13. – P. 195–208.
4. Агринская Н.В., Кудрявцев В.В., Лукошин В.А. Исследование нелинейной оптической восприимчивости второго порядка в кристаллических молекулярных соединениях группы халконов // *Физика твердого тела*. – 1999. – Т. 41. – Вып. 11. – С. 2084–2087.
5. Коротеев Н.И., Шумай И.Л. *Физика мощного лазерного излучения*. – М.: Наука, 1991. – 312 с.

*Капорский Лев Евгеньевич*

– ГОИ им. С.И. Вавилова, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, any-knysh@yandex.ru

*Кныш Анна Сергеевна*

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студентка, romanart1@inbox.ru