

# Аномально большая нелинейность тонких пленок фталоцианина SnCl<sub>2</sub> при импульсном лазерном возбуждении

А.А.Борщ, М.С.Бродин, А.Б.Вербицкий, Я.И.Верцимаха, В.И.Волков, В.Р.Ляховецкий

*Впервые исследовалась нелинейная восприимчивость тонких пленок фталоцианинов двуххлористого олова (SnCl<sub>2</sub>Pc) как методом вырожденного четырехволнового взаимодействия (ВЧВ) излучения второй гармоники одномодового импульсного лазера на YAG:Nd<sup>3+</sup> ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau_p = 10$  нс,  $E = 1.5$  мДж, TEM<sub>00</sub>), так и методом нелинейной линзы (z-сканирования). Интенсивность первого порядка самодифракции при ВЧВ на динамических решетках, наводимых в SnCl<sub>2</sub>Pc, имеет кубическую зависимость от интенсивности запирающего пучка, что указывает на третий порядок нелинейного отклика исследуемого материала. Полученное значение нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) = (4.4 \pm 0.5) \times 10^{-7}$  ед. СГСЭ заметно превышает эту величину для известных в литературе фталоцианинов. Обсуждаются возможные механизмы, ответственные за нелинейный отклик нового синтезированного материала.*

**Ключевые слова:** фталоцианины, нелинейность рефракции, нелинейная оптическая восприимчивость, нелинейное поглощение.

## 1. Введение

Нелинейные свойства пленок некоторых металлофталоцианинов детально исследовались в предыдущие годы, главным образом, при лазерном импульсном возбуждении в области сильного поглощения (Q-полоса), в которой преобладает вклад локализованных экситонов Френкеля. Полученная оптическая нелинейная восприимчивость третьего порядка  $\chi^{(3)}$  зависит от природы центрального атома (группы) и составляет  $10^{-11} - 10^{-10}$  ед. СГСЭ [1, 2].

Целью настоящей работы было изучение особенностей нелинейных свойств пленок фталоцианинов при импульсном возбуждении в области слабого поглощения, где при несимметричной форме молекул существен вклад прямых переходов с образованием состояний с переносом заряда (СТ-состояний) [3]. Для этого в качестве модельного объекта впервые выбраны пленки фталоцианинов двуххлористого олова (SnCl<sub>2</sub>Pc), т.к. в них, как, например, и в SnPc [4], вклад СТ-состояний вблизи длины волны возбуждения второй гармоники используемого YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 532$  нм) должен быть преобладающим.

## 2. Методики измерений

Исследуемые пленки SnCl<sub>2</sub>Pc получены методом термического напыления в высоком вакууме при комнатной температуре кварцевой подложки. Толщина пленок в процессе напыления контролировалась кварцевым измерителем толщины с погрешностью 10 нм. Для того чтобы исследовать влияние полиморфных модификаций на

нелинейную восприимчивость, пленки заданной толщины (800 нм), полученные одновременно в процессе одного напыления, отжигались при разных температурах в диапазоне 60–200 °С на воздухе (в термошкафу) в темноте в течение трех часов.

На рис.1 показан спектр поглощения напыленной пленки SnCl<sub>2</sub>Pc, измеренный на стандартном спектрофотометре Specord M40 (стрелкой показано спектральное положение длины волны излучения используемого лазера). Для измерений нелинейной восприимчивости образцов мы использовали две методики: вырожденное четырехволновое взаимодействие (метод самодифракции) [5] и метод нелинейной линзы (z-сканирование) [6, 7]. Данные методики позволили определить нелинейную восприимчивость, характер нелинейности (методом самодифракции), а также знак нелинейности (методом нелинейной линзы) и характер нелинейного поглощения. В эксперименте в качестве источника излучения применялся импульсный одномодовый по поперечному индексу YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер с удвоением частоты генерации ( $\lambda = 0.532$  мкм). Лазер генерировал импульсы длительностью 10 нс с энергией 1 мДж и гауссовым амплитудным профилем.

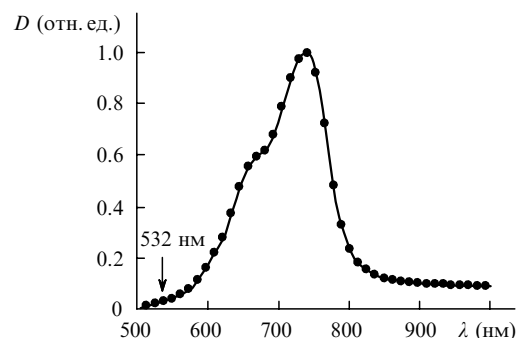


Рис.1. Спектр поглощения напыленной пленки SnCl<sub>2</sub>Pc ( $D$  – оптическая плотность).

### 3. Результаты измерений и их обсуждение

Измерения эффективности самодифракции  $\eta$  (отношение интенсивности в первом порядке дифракции  $I_1$  к интенсивности записывающего пучка  $I_0$ ) показали, что с увеличением толщины пленок  $d$  дифракционная эффективность  $\eta$  сначала возрастает (от  $1.5 \times 10^{-5}$  до  $1.65 \times 10^{-4}$ ), а при  $d > 800$  нм стремится к насыщению. В дальнейшем все измерения нелинейных характеристик проводились на пленках толщиной 800 нм.

Измерение экспозиционной характеристики динамических решеток, т.е. зависимости интенсивности пучка первого порядка дифракции  $I_1$  от интенсивности записывающего пучка  $I_0$ , показали, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются кубической кривой вида  $y = a + bx^3$  (сплошная кривая на рис.2), где  $y$  – ордината, соответствующая интенсивности пучка, дифрагировавшего в первый порядок, а  $x$  – абсцисса, соответствующая интенсивности записывающего пучка. Это свидетельствует о нелинейном отклике третьего порядка в исследуемом материале.

Кубическая нелинейная восприимчивость для неотожженных пленок определялась из полученных значений  $\eta$  с использованием следующих соотношений [5]:

$$n_2 = \frac{\lambda \sqrt{\eta}}{\pi d I_0} = (8.8 \pm 0.9) \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кВт}, \quad (1)$$

$$\chi^{(3)} = 3 \left( \frac{n_0}{4\pi} \right)^2 n_2 = (4.4 \pm 0.5) \times 10^{-7} \text{ ед. СГСЭ}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  – длина волны падающего излучения;  $n_0$  – линейный показатель преломления;  $n_2$  – коэффициент нелинейности показателя преломления.

Неотожженный образец был дополнительно исследован методом нелинейной линзы (рис.3). Из рис.3 видно, что в исследуемой среде наблюдается положительное изменение показателя преломления ( $\Delta n > 0$ ) в поле лазерной волны (измерения с диафрагмой, кривая 1) и что при этом имеет место просветление среды (измерения без диафрагмы, кривая 2). По разности пропусканий в пике и долине  $\Delta T_{pv}$  мы определили нелинейный показатель преломления  $n_2$  [8]:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{pv}}{0.406(1 - S)^{0.25} k_0 I_0 L_{\text{eff}}} = (4.8 \pm 2.4) \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кВт}, \quad (3)$$

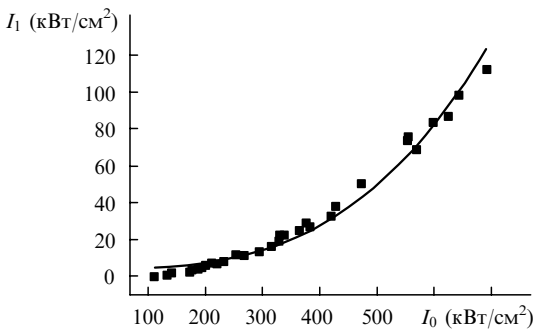


Рис.2. Экспозиционная характеристика динамической решетки, записываемой в тонкой пленке SnCl<sub>2</sub> импульсным лазерным излучением. Точки – эксперимент, сплошная кривая – аппроксимация кубической кривой.

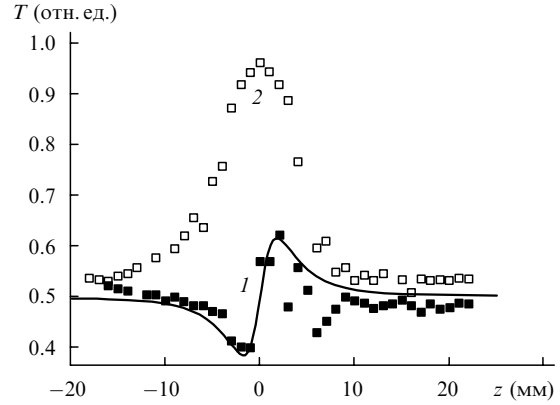


Рис.3. Результаты измерений нелинейного отклика методом нелинейной линзы с диафрагмой (1) и без нее (2);  $T$  – пропускание,  $z$  – смещение образца от центра перетяжки пучка.

что дает кубическую нелинейную восприимчивость

$$\chi^{(3)} = (2.3 \pm 1.2) \times 10^{-7} \text{ ед. СГСЭ}, \quad (4)$$

где  $k_0 = 2\pi/\lambda$ ;  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha d)]/\alpha$ ;  $\alpha$  – коэффициент поглощения. Из представленных результатов измерений видно, что величины  $\chi^{(3)}$ , полученные двумя методами, по порядку величины совпадают. Их различие находится в пределах погрешности измерений.

Для выяснения влияния полиморфных модификаций фталоцианина SnCl<sub>2</sub> мы измерили нелинейную оптическую восприимчивость  $\chi^{(3)}$  и оптическую плотность  $D$  набора из семи образцов, каждый из которых имел толщину 800 нм, а шесть из них отжигались при разных температурах в пределах 60–200 °С. Полученные зависимости приведены на рис.4. Видно, что при отжиге пленок толщиной 800 нм величины  $\chi^{(3)}$  и  $D$  немонотонно уменьшаются при увеличении температуры отжига. У обеих зависимостей наблюдаются два максимума (пика) при температурах около 80 и 145 °С. Поскольку относительная погрешность измерений  $\chi^{(3)}$  и  $D$  меньше наблюдаемых изменений этих величин, то указанные изменения можно объяснить формированием при данных температурах отжига двух термодинамически-устойчивых полиморфных модификаций.

Отметим, что подобная картина имеет место в пленках большинства металлофталоцианинов, особенно для фталоцианинов Pb и VO [9, 10]. Для подтверждения этого мы провели дополнительные измерения  $D$  на длине волны 532 нм для термически напыленных пленок PbPc и

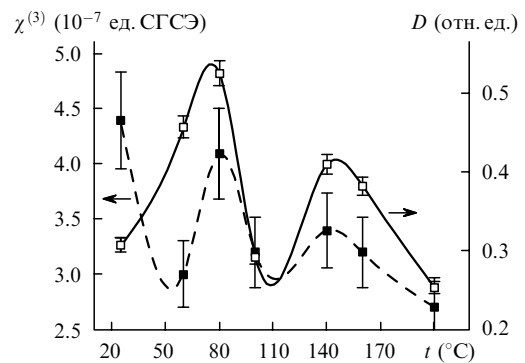


Рис.4. Зависимости нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  и оптической плотности  $D$  образцов толщиной 800 нм от температуры отжига.

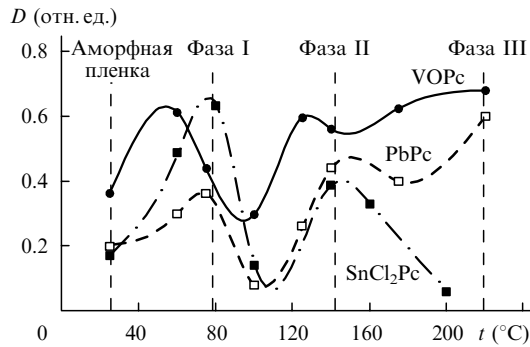


Рис.5. Результаты измерений оптической плотности  $D$  на  $\lambda = 532$  нм для термически напыленных пленок  $\text{SnCl}_2\text{Pc}$ ,  $\text{PbPc}$  и  $\text{VOPc}$ , оттоженных при разных температурах.

$\text{VOPc}$ , оттоженных при разных температурах (рис.5). Из рис.5 видно, что температурные зависимости  $D$  для двух указанных фталоцианинов подобны наблюдаемой температурной зависимости для исследуемого фталоцианина (с небольшим сдвигом по температуре для  $\text{VOPc}$ ). Показанная для других фталоцианинов фаза III формируется при более высокой температуре отжига (свыше  $200^\circ\text{C}$ ) [3, 9].

Таким образом, наблюдаемые зависимости  $\chi^{(3)}$  от температуры отжига пленок могут быть обусловлены изменением оптической плотности пленок на длине волны записи, которое связывается с изменением кристаллической структуры пленок.

Анализ возможных механизмов нелинейной рефракции в данном материале показывает, что, по всей видимости, СТ-состояния вносят определенный вклад в нелинейную рефракцию исследуемых образцов. Это подтверждают как наблюдаемая корреляция между нелинейной восприимчивостью  $\chi^{(3)}$  и оптической плотностью  $D$  при изменении температуры (см. рис.4), так и заметная роль СТ-состояний в различных структурных модификациях  $\text{SnCl}_2\text{Pc}$  [4]. Кроме того, значительный вклад в нелинейность показателя преломления исследуемых пленок может быть обусловлен насыщением поглощения (просветлением) образцов на  $\lambda = 532$  нм. Просветление хорошо видно при измерениях восприимчивости с помощью метода нелинейной линзы (см. рис.3, кривая 2). Используя данные, приведенные на рис.3, можно рассчитать интенсивность насыщения  $I_s$ . Для этого воспользуемся соотношением [11]

$$\ln \frac{I_{\text{in}}}{I_{\text{out}}} + \frac{I_{\text{in}} - I_{\text{out}}}{I_s} = \alpha d, \quad (5)$$

где  $I_{\text{in}}$  и  $I_{\text{out}}$  – интенсивности излучения на входе в образец и на выходе из него, и построим зависимость  $\ln(I_{\text{in}}/I_{\text{out}})$  от  $I_{\text{in}} - I_{\text{out}}$  (см. рис.6). По наклону полученной прямой определяем интенсивность насыщения  $I_s \approx 1.7$  МВт/см<sup>2</sup>. Далее, разложив выражение для обусловленной насыщением поглощения оптической восприимчивости [5]

$$\chi(I) = \frac{\chi_0}{1 + I/I_s} \quad (6)$$

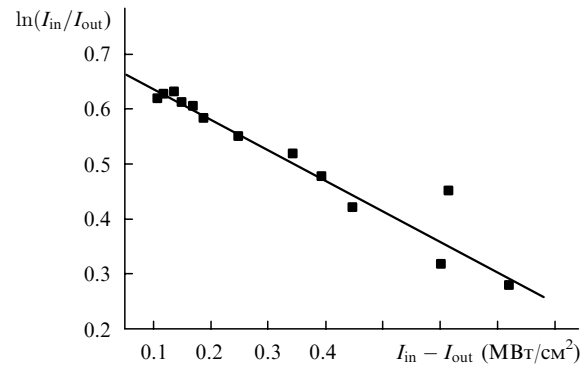


Рис.6. Зависимость (5) с учетом экспериментальных данных (точки), приведенных на рис.3 (кривая 2).

в ряд по малому параметру  $I/I_s \ll 1$  (где  $\chi_0$  – линейная оптическая восприимчивость), оценим кубическую нелинейную восприимчивость  $\chi^{(3)}$ , обусловленную насыщением поглощения. Оценка дает значение  $\chi^{(3)} \approx 10^{-5}$  ед. СГСЭ, что, однако, превышает кубическую нелинейную восприимчивость, полученную в эксперименте. Это различие может быть обусловлено тем обстоятельством, что экспериментально измеряемая кубическая восприимчивость  $\chi^{(3)}$  является результатом конкуренции различных механизмов нелинейности. Так, учитывая, что в данных образцах поглощение на  $\lambda = 532$  нм достаточно велико ( $\alpha \sim 3.7 \times 10^3$  см<sup>-1</sup>), предположим, что кроме отмеченных выше механизмов нелинейности вклад может давать и тепловой механизм. Этот вклад может иметь отрицательный знак, что приведет к уменьшению суммарной нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  по сравнению с ее оценками, учитывающими вклад только насыщения поглощения.

Вопрос об окончательном выяснении механизмов нелинейности требует детального исследования динамики нелинейного отклика, а также влияния полиморфизма на нелинейные свойства пленок  $\text{SnCl}_2\text{Pc}$ , что будет предметом наших дальнейших исследований.

1. Nalwa H.S., Miyata S. (Eds) *Nonlinear optics of organic molecules and polymers* (N.Y., London: CRC Press, 1997, part. IV, p.723–732).
2. Hosoda M., Wada T., Yamada A. et al. *Jap. J. Appl. Phys.*, **30**, L1486 (1991).
3. Vertsimakha Ya.I., Verbitsky A.B. *Papers Presented on the II Intern. Conf. on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON'96)* (Kurort Gohrisch, Germany, 1996, p.259).
4. Pan Y.-L., Chen L.B., Wang Y. et al. *Appl. Phys. A*, **65**, 425 (1997).
5. Borshch A.A., Brodin M.C., Volkov V.I. *Refractive nonlinearity of wide-band semiconductors and applications* (Chur, London, Paris, New-York, Melbourne: Harwood Academic Publishers, 1990).
6. Борщ А.А., Бродин М.С., Волков В.И. *ЖЭТФ*, **72**, 938 (1977).
7. Борщ А.А., Бродин М.С., Волков В.И., Крупа Н.Н. *Укр. физ. эс.*, **23**, 1977 (1978).
8. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
9. Griffiths C.H., Walker M.S., Goldstein P. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, **33**, 149 (1976).
10. Hsieh J.C., Liu C.J., Ju Y.H. *Thin Solid Films*, **322**, 98 (1998).
11. Gibson A.J., Rosito C.A., Raffo C.A., Kimmit M.F. *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 356 (1972).