

# Новые оптические нелинейные материалы для генерации коротких импульсов терагерцевого диапазона на основе органических полимеров

С.Л.Микерин, А.И.Плеханов, А.Э.Симанчук, А.В.Якиманский

*Методом оптического выпрямления фемтосекундных лазерных импульсов получена генерация коротких (несколько периодов колебаний поля) терагерцевых импульсов в образцах пленок на основе полиимидов с ковалентным присоединением молекул хромофора типа DR. Ширина спектра полученных импульсов ограничена длительностью импульса накачки. Квадратичные нелинейно-оптические свойства придавались пленкам в процессе их изготовления за счет ориентации молекул хромофора во внешнем электрическом поле с помощью накладных электродов оригинальной конфигурации. Проведено сопоставление образцов с кристаллом ZnTe, а также исследование методами когерентной спектроскопии их спектров пропускания и дисперсии показателя преломления в диапазоне частот 0.5–2.6 ТГц. Исследованная полимерная композиция перспективна для применения в когерентных спектрометрах как с точки зрения увеличения ширины рабочего спектрального диапазона без провалов, так и для повышения пространственного разрешения в ближнепольной терагерцевой спектроскопии.*

**Ключевые слова:** когерентная терагерцевая спектроскопия, электрооптические полимеры, полиимиды.

## 1. Введение

Применение органических полимеров с приобретенными нелинейными оптическими свойствами (электрооптических полимеров [1]) для генерации и детектирования терагерцевых (ТГц) импульсов в когерентных (time-domain) спектрометрах [2] позволяет существенно расширить возможности спектроскопии ТГц диапазона. Электрооптические полимеры представляют собой композицию полимерной матрицы и молекул хромофора, ориентированных в процессе приготовления в одном направлении [3]. Направленный синтез хромофоров с большим дипольным моментом, высокой гиперполяризуемостью первого порядка и согласование резонансной полосы с длиной волны накачки позволяют получать нелинейные коэффициенты, на порядки большие, чем у кристаллических материалов, что обеспечивает преимущества в ширине и непрерывности спектрального рабочего диапазона.

В электрооптических полимерах молекулы хромофора могут быть механически смешаны с молекулами полимерной матрицы (система guest–host [4, 5]) или ковалентно присоединены к боковым цепям полимера [3, 6]. В процессе приготовления образца дипольные моменты молекул хромофора ориентируются в одном направлении во внешнем электрическом поле (полинг) вблизи температуры стеклования матрицы, которое удерживают до последующего полного остывания образца. В результате композиция становится нецентросимметричной, приобретая нелинейные оптические свойства, и становятся возмож-

ными, в частности, генерация второй гармоники, оптическое выпрямление, электрооптический эффект. Близость полосы поглощения молекул хромофора к длине волны излучения накачки существенно повышает нелинейный отклик композиции. Часто в качестве матрицы используют аморфный поликарбонат и полиметилметакрилат [4, 6]. Большой интерес представляют полимеры класса полиимидов, одной из особенностей которых является более высокая по сравнению с другими полимерами температура стеклования (180–300 °С для разных соединений), что позволяет улучшить стабильность и термическую стойкость упорядоченного состояния, а также они открывают широкие возможности для направленного синтеза [7].

Ранее методом генерации второй гармоники исследовалась квадратичная оптическая нелинейность и ее стабильность для композиций различных полиимидов и хромофоров в системе guest–host [8] и с ковалентным присоединением [3, 7, 9]. В настоящей работе сообщается об оптических свойствах в терагерцевом диапазоне полиимидных пленок [3, 7, 10] на основе 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметан диамина и 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифеноксифен)бензен диангирида с ковалентно присоединенными группами красителя DR13, а также о генерации в них терагерцевых импульсов методом оптического выпрямления.

## 2. Эксперимент

Электрооптический полимер (рис. 1) наносился на стеклянные подложки методом центрифугирования, сушки и запекания [7]. Толщина пленок не превышала 1 мкм. Часть образцов полинговалась по нормали к пленке традиционным методом коронного разряда [3]. Остальные образцы полинговались вдоль поверхности пленки при помощи накладных электродов разработанной нами конструкции. Образцы, полингованные в коронном разряде, использовались как контрольные при сравнении нели-

С.Л.Микерин, А.И.Плеханов, А.Э.Симанчук. Институт автоматизации и электротехники СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 1; e-mail: mikerinsl@iae.sbras.ru  
А.В.Якиманский. Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия, 199004 С.-Петербург, Большой просп., 31

Поступила в редакцию 21 января 2016 г.

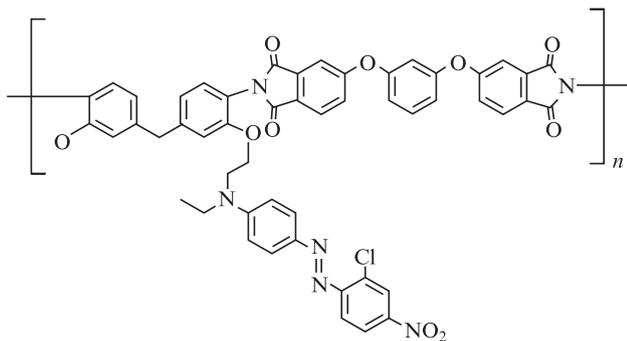


Рис.1. Структурная формула полимерной композиции.

нейного отклика методом генерации второй гармоники в установке, описанной в [3].

Было проведено численное моделирование распределения напряженности электрического поля в межэлектродном зазоре накладных электродов различных конфигураций методом конечных элементов (программа EStat\_Edu 7.0 Field Precision). В модели учитывалось возникновение проводимости в полимере и в подложке при нагреве. Было выполнено также контрольное моделирование для условий, описанных в [11] (два электрода толщиной 3 мкм и зазором 100 мкм на кварцевой подложке), и получено хорошее согласие результатов. Для полинга образцов использовалась конфигурация электродов, которая демонстрировала в расчетах наименьшие неоднородность и асимметричность распределения поля. Она представляла собой по существу плоский конденсатор с поперечным разрезом, в которой помещен образец. Электроды прижимались к образцу через изолирующую пленку полиэтилентерефталата толщиной 15 мкм, что позволило снизить ток в цепи и устранить разрушение полиимидной пленки. При межэлектродном зазоре 3 мм и напряжении между электродами 1610 В расчетная напряженность поля в образце составляла от 0.2 В/мкм (в середине) до 1.5 В/мкм (вблизи электродов). Ток в цепи не превышал 10 мкА при температуре нагрева 180 °С. Образцы удерживались под напряжением до 3.5 ч (включая время охлаждения).

Сравнение по нелинейному отклику методом генерации второй гармоники полученных образцов с контрольными образцами, у которых нелинейный коэффициент  $d_{33} \approx 5$  пм/В на длине волны 750 нм [3], показало, что нелинейность образцов при продольном полинге сравнима с нелинейностью контрольных образцов.

Для генерации и регистрации терагерцевых импульсов использовалось излучение фемтосекундного титансапфирового лазера (760 нм,  $\sim 70$  фс, 110 МГц, средняя мощность 200 мВт) в качестве накачки при возбуждении и как пробное при регистрации ТГц импульсов [12]. Пучок накачки фокусировался и падал на образец со стороны подложки под углом, близким к нормали; плоскость поляризации была параллельна направлению полинга в пленке. Важно отметить, что полимерная пленка не разрушалась под действием излучения накачки при наибольшей плотности средней мощности (в фокальном пятне)  $\sim 1.5$  кВт/см<sup>2</sup>, чему способствовало низкое поглощение красителя DR13 на частоте накачки [3]. Заметим, что в работе [13] сообщалось о разрушении образцов на основе аморфного поликарбоната с красителем DCDHF-6-V при плотности средней мощности  $\sim 2$  Вт/см<sup>2</sup>. Электрическое поле ТГц импульсов детектировалось методом

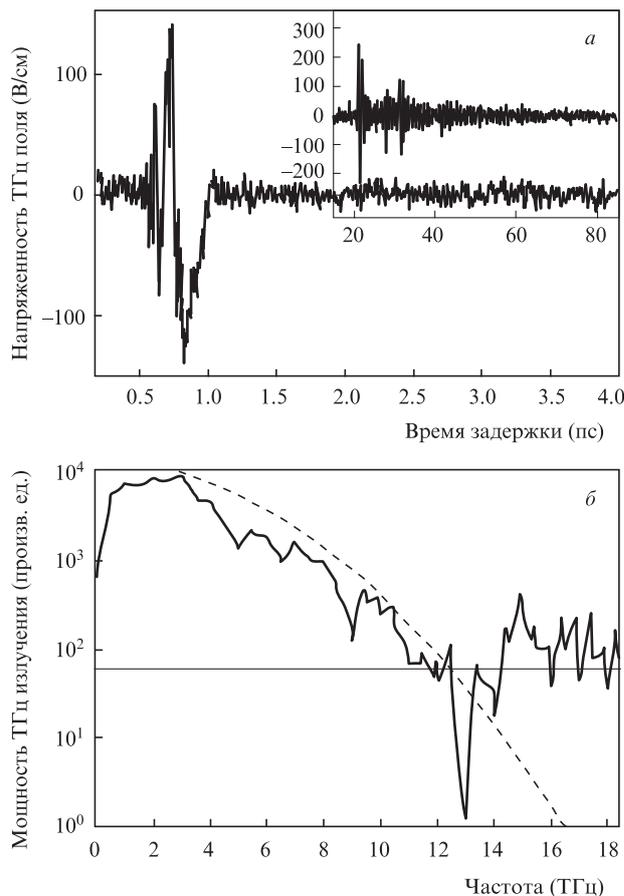


Рис.2. Терагерцевый импульс (а) и спектр его мощности (б).

электрооптического стробирования в кристалле ZnTe <110> толщиной 0.5 мм.

На рис.2 приведены терагерцевый импульс и спектр его мощности, усредненные по трем реализациям. При различии толщин образца пленки и кристалла ZnTe на два порядка амплитуда ТГц импульса от пленки всего в 2–2.5 раза меньше (на вставке рис.2,а для сравнения показан импульс, полученный от кристалла ZnTe <110> толщиной 0.5 мм). Генерируемый импульс имеет длительность менее 1 пс и состоит из нескольких колебаний поля. На рис.2,б горизонтальная линия показывает уровень шума, который определялся как средний квадрат амплитуды в спектре шумового сигнала, записанного при перекрытом ТГц пучке в тех же условиях. Провалы, присутствующие в спектре терагерцевого импульса в диапазоне частот 3–12 ТГц, отвечают полосам поглощения в атмосферных парах воды и в кристалле ZnTe в системе регистрации.

С целью характеристики оптических свойств электрооптического полимера в терагерцевой области были проведены измерения спектров показателей преломления и поглощения (рис.3) методами когерентной спектроскопии [14]. Из-за заметного поглощения терагерцевых импульсов в стекле использовался фрагмент неполингованной полимерной пленки, отслоенной от подложки.

Из рис.3,а видно, что в диапазоне частот 0.8–2.6 ТГц показатель преломления  $n_{\text{THz}} \approx 1.45$  и отклоняется от этого значения приблизительно на 0.02. Слабая дисперсия характерна и для некоторых других видов полиимидов [15] и рассматривается как положительная характеристика с

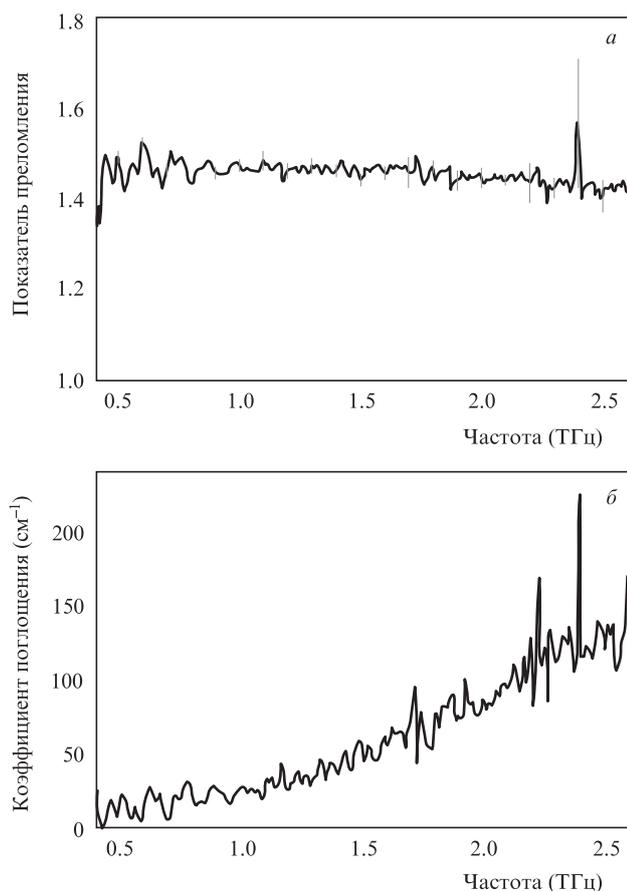


Рис.3. Дисперсии показателей преломления (а) и поглощения (б) электрооптического полимера в терагерцовой области спектра.

точки зрения постоянства фазовых соотношений между накачкой и терагерцевым излучением в широкой спектральной полосе. Спектр поглощения исследованного полимера (рис.3.б) не обнаруживает сильного поглощения и широких выраженных полос в диапазоне 0.8–2.6 ТГц. Использование данного полимера в когерентных спектрометрах позволяет получить максимально возможный динамический диапазон во всем рабочем спектральном интервале.

По данным [3] в области длин волн 750 нм полимер обладает показателем преломления  $n = 1.71$  и дисперсией  $\Delta n/\Delta\lambda \approx -2.5 \times 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$ . Поэтому групповой показатель преломления для импульса накачки  $n_{gr} = n(\lambda) - \lambda \Delta n/\Delta\lambda \approx 1.86 > n_{THz}$ ; это означает, что терагерцовое излучение обгоняет порождающий его импульс накачки. Источник возбуждения терагерцевых колебаний, которым является всплеск постоянного электрического поля, выпрямленного из оптических колебаний импульса накачки, распространяется в среде со скоростью  $c/n_{gr}$ , и при  $n_{gr} = n_{THz}$  реализуется накопление мощности ТГц волны по черенковскому механизму. Как следует из полученных данных, частота, при которой это возможно, лежит выше 2.6 ТГц. Тем не менее, эффекты накопления не успевают проявиться при столь малой толщине полимера, которая много меньше не только длины взаимодействия импульса накачки с ТГц волной  $L_{int} = c/(2fn_{gr} - n_{THz}) \approx 180 \text{ мкм}$ , но и излучаемой характерной длины волны  $\lambda_{THz} = cf$ ; отсюда следует, что генерация терагерцового излучения должна происходить в максимально широкой полосе частот, отвечающих появлению выпрямленных оптических колеба-

ний при пересечении импульсом накачки границы раздела на входе в пленку. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными: в целом спектр терагерцового импульса хорошо аппроксимируется спектральной кривой огибающей интенсивности импульса накачки длительностью 70 фс, показанной пунктиром на рис.2,б.

### 3. Заключение

В настоящей работе впервые получена генерация терагерцевых импульсов в электрооптическом полимере на основе 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметан диамидра и 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензен диангида с ковалентно присоединенными группами красителя DR13. При накачке фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 760 нм напряженность электрического поля терагерцового импульса, полученного от пленки толщиной менее 1 мкм, в 2.5 раза меньше, чем в кристалле ZnTe <110> толщиной 500 мкм. При этом терагерцевые импульсы (несколько колебаний поля) имеют субпикосекундную длительность. Исследованы также частотные зависимости энергетических и оптических свойств полимера в диапазоне частот 0.5–2.6 ТГц. Полученные результаты показали, что исследованная полимерная композиция перспективна для создания эффективных, широкополосных и стойких к излучению устройств для генерации и детектирования терагерцового излучения.

Авторы выражают благодарность Н.А.Николаеву, А.А.Мамрашеву и А.И.Малышеву за помощь в проведении измерений и В.Д.Угожаеву за плодотворные обсуждения конструкций электродов. Работа частично поддержана РФФИ (грант № 14-29-08134) и Программой Президиума РАН № 1.

1. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H. *Chem. Rev.*, **110**, 25 (2010).
2. Zhang X.-C., Xu J. *Introduction to THz wave photonics* (N.Y.: Springer, 2010, Ch. 2).
3. Yakimansky A.V., Nosova G.I., Solovskaya N.A., Smirnov N.N., Plekhanov A.I., Simanchuk A.E., Gorkovenko A.I. *Chem. Phys. Lett.*, **510**, 237 (2011).
4. Sinyukov A.M., Hayden L.M. *Opt. Lett.*, **27**, 55 (2002).
5. Hayden L.M., Sinyukov A.M., Leahy M.R., French J., Lindahl P., Herman W.N., Tweig R., He M. *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys.*, **41**, 2492 (2003).
6. Kaji T., Yamada T., Tominari Yu., Aoki I., Ueda R., Tanaka S., Otomo A., in *Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 40th Intern. Conf. IEEE (Hong Kong, 2015, p. 1).
7. Носова Г.И., Абрамов И.Г., Соловская Н.А., Смירнов Н.Н., Жукова Е.В., Лысков В.Б., Доброхотов О.В., Александрова Е.Л., Масляницын И.А., Шигорин В.Д., Якиманский А.В. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **53**, 316 (2011).
8. Stahelin M., Walsh C.A., Burland D.M., Miller R.D., Tweig R.J., Volsken W. *J. Appl. Phys.*, **73**, 8471 (1993).
9. Gorkovenko A.I., Plekhanov A.I., Simanchuk A.E., Yakimanskiy A.V., Nosova G.I., Solovskaya N.A., Smirnov N.N. *J. Appl. Phys.*, **116**, 223104 (2014).
10. Носова Г.И., Якиманский А.В., Соловская Н.А., Жукова Е.В., Смыслов Р.Ю., Тамеев А.Р., Александрова Е.Л., Магдесиева Т.В. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **53**, 111 (2011).
11. McLaughlin C.V., Zheng X., Hayden L.M. *Appl. Opt.*, **46**, 6283 (2007).
12. Микерин С.Л., Потешкина К.Д., Плеханов А.И., *Вестник Новосибир. ун-та. Сер. Физика*, **9**, № 2, 6 (2014).
13. Sinyukov A.M., Hayden L.M. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8515 (2004).
14. Анцыгин В.Д., Мамрашев А.А., Николаев Н.А., Потатуркин О.И. *Автоматрия*, **46**, 110 (2010).
15. Ree M., Chen K.J., Kirby D.P., Katzenellenbogen N., Grischkowsky D. *J. Appl. Phys.*, **72**, 2014 (1992).