

Электрооптические материалы на основе тонких пленок молекулярных кристаллов – преимущества и перспективы использования

Денисюк И. Ю., Бурункова Ю. Э., Смирнова Т. В.

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики

Оптический журнал, 2007 г., т. 74, с. 63-69.

В данной работе представлен обзор зарубежных публикаций за последние несколько лет, которые посвящены новым электрооптическим молекулярным кристаллам. Продемонстрирована перспективность их использования в электрооптических устройствах субмиллиметрового диапазона, обусловленная уникальной комбинацией высокой электрооптической чувствительности (до 700 пм/В) и низкой диэлектрической проницаемости (5.2). Представлены результаты экспериментов, проведенных авторами для получения ориентированных монокристаллических пленок молекулярных нелинейно-оптических кристаллов DAST толщиной несколько микрон и планарных монокристаллов. Нелинейно-оптические параметры экспериментально подтверждены генерацией второй гармоники в кристаллах. Измерены спектры люминесценции всех полученных кристаллов, и они подтверждают существование красителя, появляющегося в кристаллической фазе.

Оптическая связь и оптоэлектронная обработка радиосигналов СВЧ-диапазона в интегрально-оптических кристаллах являются новой областью современной техники, которая очень быстро развивается и представляет исключительную практическую значимость. Прогресс в этих областях напрямую связан с развитием элементной базы для соответствующих активных устройств. Применяемые долгие годы электрооптические элементы на основе LiNbO_3 нельзя использовать в крупносерийном производстве вследствие их дороговизны и сложности интеграции с пассивными схемами. Прорыв в технологии электрооптических элементов для телекоммуникационных систем и средств обработки радиосигналов гигагерцового диапазона и, особенно, в технологии перспективных элементов терагерцового диапазона непосредственно связан с последними зарубежными разработками электрооптических полимеров и оптических ИС на полимерах. По своим электрооптическим параметрам такие полимеры более чем на порядок превосходят LiNbO_3 , имеют низкое напряжение питания и на два порядка меньшую стоимость, что является неотъемлемым фактором для их широкого применения.¹

В настоящее время интенсивно развивается целый ряд перспективных телекоммуникационных и СВЧ систем, основанных на электрооптических полимерах: интегрально-оптические телекоммуникационные системы с уплотнением по длинам волн, переключатели и модуляторы, сверхбыстродействующие оптоэлектронные АЦП гигагерцового диапазона, оптоэлектронные элементы формирования и обработки СВЧ сигналов фазированных антенных решеток РЛС и систем спутниковой связи. Несмотря на выдающиеся параметры электрооптических полимеров, достигнутые в 1998 – 2004 г.г., они имеют ряд недостатков и нерешенных проблем, которые не преодолены и сегодня. Преимущества и проблемы использования электрооптических полимеров обобщены в обзоре Файерстоуна и др.² В частности, окончательно не решены вопросы температурной устойчивости наведенной анизотропии и старения, связанные с разориентированием молекул хромофоров в полимере при повышенных температурах эксплуатации ($+90^\circ\text{C}$). Введение хромофоров 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 хромофоров в полимере, однако при превышении некоторого порогового значения концентраций, составляющего порядка 20 об.%, наблюдается исчезновение нелинейно-оптической

восприимчивости материала в результате агрегации хромофор в коллоидные частицы, имеющие нулевой дипольный момент. Последнее объясняется диполь-дипольным взаимодействием хромофор 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 построения структур. Это предполагает создание нанокомпозитов, состоящих из молекулярных нанокристаллов со сверхвысокой гиперполяризуемостью, вводимых в отверждаемую ультрафиолетом матрицу в высокой концентрации, и планарных ориентированных монокристаллических пленок. 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.

На Рис.1 представлены сравнительные характеристики новых электрооптических материалов на основе молекулярных кристаллов DAST (4-диметиламино-N-метил-тозилат стильбазола).

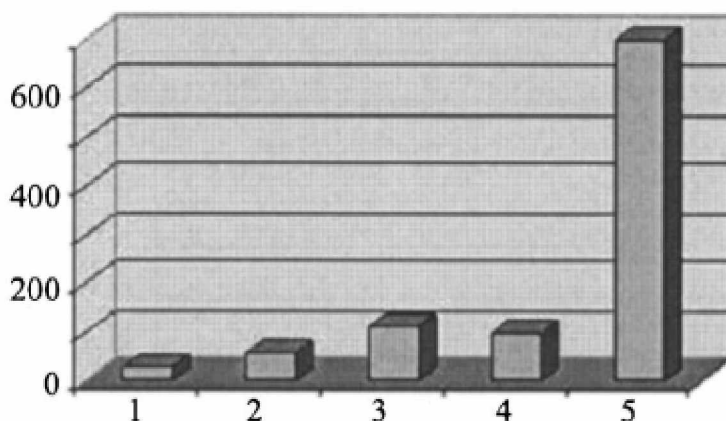


Рис.1. Сравнение молекулярных кристаллов с электрооптическими полимерами и ниобатом лития (ось Y представляет электрооптическую чувствительность в $\text{pm/V}^{3,4}$).

1 – ниобат лития, 2 – электрооптический полимер на основе дисперсного красителя в полиметилметакрилате, 3 – электрооптический полимер на основе хромофор CLD-1 в поликарбонате, 4 – монокристалл DAST, 5 – тонкопленочный ориентированный кристалл DAST (теоретический предел для DAST составляет 3000 pm/V).

Эти данные указывают на то, что молекулярные кристаллы обладают существенными преимуществами по сравнению с традиционным ниобатом лития, который они превосходят на два порядка по электрооптической чувствительности. Необходимо отметить помимо высокого электрооптического коэффициента и ряд других положительных свойств органических молекулярных кристаллов. Они характеризуются низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 5.2$), в то время как диэлектрическая проницаемость электрооптических полимеров составляет порядка 10, а ниобата лития – 30. Малая длина хромофор позволяет использовать эти материалы вплоть до ТГц области, в то время как длинные полисопряженные цепочки электрооптических полимеров ограничивают предельные частоты значением 300 ГГц. Высокая термостойкость и стабильность органических кристаллов DAST (до 300°C) обеспечивают возможность их использования в устройствах с высокой коммутируемой мощностью, что важно для применения в волноводной технике.

В целом, вышеперечисленные преимущества ставят молекулярные кристаллы DAST, метил-нитроанилин (2-метил-4-нитроанилин), бензил-метил-нитроанилин и нитрофенил-пролинол [N-(4-нитрофенил)-(L)-пролинол] в один ряд с наиболее перспективными материалами для коммутации и модуляции световых сигналов в области терагерцовых частот. В Таблице I приведены сравнительные характеристики DAST и нескольких традиционных электрооптических материалов с точки зрения их использования в диапазоне ТГц частот.

ТАБЛИЦА 1. Сравнение электрооптических материалов, которые могут быть использованы в диапазоне ТГц частот.⁵

Материал	r, пм/В	d, пм/В	n (800 нм)	n (1.5 – 3 ТГц)	Добротность
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	30.97	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	280000

Еще одним свойством монокристаллов DAST, имеющим особую важность для применения, является возможность их использования в качестве основы для создания многоэлементных переключателей поляризации терагерцового диапазона частот. Такие элементы могут быть созданы на основе ниобата лития, но по причине более низкой электрооптической чувствительности последнего, элемент должен иметь толщину несколько миллиметров, а управляющее напряжение будет составлять сотни вольт. После сравнения с соответствующими параметрами модулятора на основе пленок DAST (толщина 4 мкм, управляющее напряжение 4 В) становится очевидной неэффективность этих элементов с точки зрения практического применения. Структура тонкопленочных модуляторов/переключателей поляризации на основе DAST аналогична структуре хорошо известной жидкокристаллической ячейки, но в отличие от последней, ее диапазон частот может достигать нескольких терагерц, и ограничивается только возможностями полосковых линий передачи, по которым электрический сигнал поступает в элементы модулятора.⁶ Для сравнения можно отметить, что жидкие кристаллы могут работать только в частотах до 100 кГц, что на четыре порядка ниже. Вышеперечисленные преимущества молекулярных кристаллов демонстрируют эффективность их использования в качестве электрооптической среды и их перспективность в будущих технологиях ТГц и даже ПГц диапазона частот. Фактически в настоящее время они являются единственными кандидатами для применения в данной области.

Высокие электрооптические параметры молекулярных кристаллов обусловлены следующими факторами:⁷

1. Они состоят из молекул с сильной поляризацией, т.е. из молекул с сопряженными связями, в которых делокализованные π -электроны могут свободно перемещаться между донорской и акцепторной группами на противоположных краях молекулы, создавая внутримолекулярный комплекс с переносом заряда.
2. Молекулярная упаковка решетки образует нецентросимметричную кристаллическую структуру, которая обеспечивает ненулевой коэффициент нелинейной чувствительности второго порядка.
3. Нецентросимметричная структура решетки, состоящей из молекул с большим дипольным моментом, может быть сформирована только за счет использования определенных межмолекулярных взаимодействий, которые обеспечивают вращение молекул навстречу силам, вызванным диполь-дипольным взаимодействием.

Рассмотрим более подробно последнее требование. Фактически, высокое значение нелинейно-оптической чувствительности обычно сопровождается большим дипольным моментом. В результате после агрегации молекулы образуют пары, в которых они направлены навстречу друг другу, обеспечивая нулевой дипольный момент и, следовательно, нулевую нелинейно-оптическую чувствительность. Для преодоления этого эффекта были предложены различные решения, например,

- использование хиральных молекул полиоксиметилена (3-метил-4-нитропиридин-N-оксид);
- использование водородных связей между определенными группами в молекулах, заставляющих их вращаться навстречу силам диполь-дипольного взаимодействия (нитрофенил-пролинол);⁸
- использование со-кристаллизатора, молекула которого взаимодействует с одной частью молекулы хромофора, обеспечивая ее вращение навстречу силам дипольного взаимодействия (Рис.2).⁹

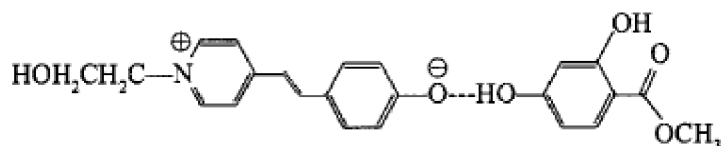


Рис. 2. Пример вращения молекул мероцианина (слева) навстречу дипольным силам, вызванным введением со-кристаллизатора метилдигидробензоата.

В последние десять лет был предложен новый метод, основанный на внутримолекулярном взаимодействии с применением органических кислот, т.е. предусматривающий использование солеобразных хромофоров, которые вращаются навстречу дипольным силам из-за кислотно-щелочного взаимодействия между отдельными группами в молекуле, например, между аминогруппой или нитрогруппой в одной части молекулы и такими неорганическими группами как SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, BF_4^- в другой ее части (DAST).^{10,11}

ЭКСПЕРИМЕНТ

Нами изучены процессы выращивания монокристаллов и ориентированных монокристаллических пленок.

В качестве объекта исследований был выбран молекулярный кристалл DAST, поскольку в настоящее время он обладает максимальной электрооптической чувствительностью и является наиболее перспективным материалом в электрооптических схемах применения. Химическая структура и кристаллическая решетка DAST изображены на Рис.3.

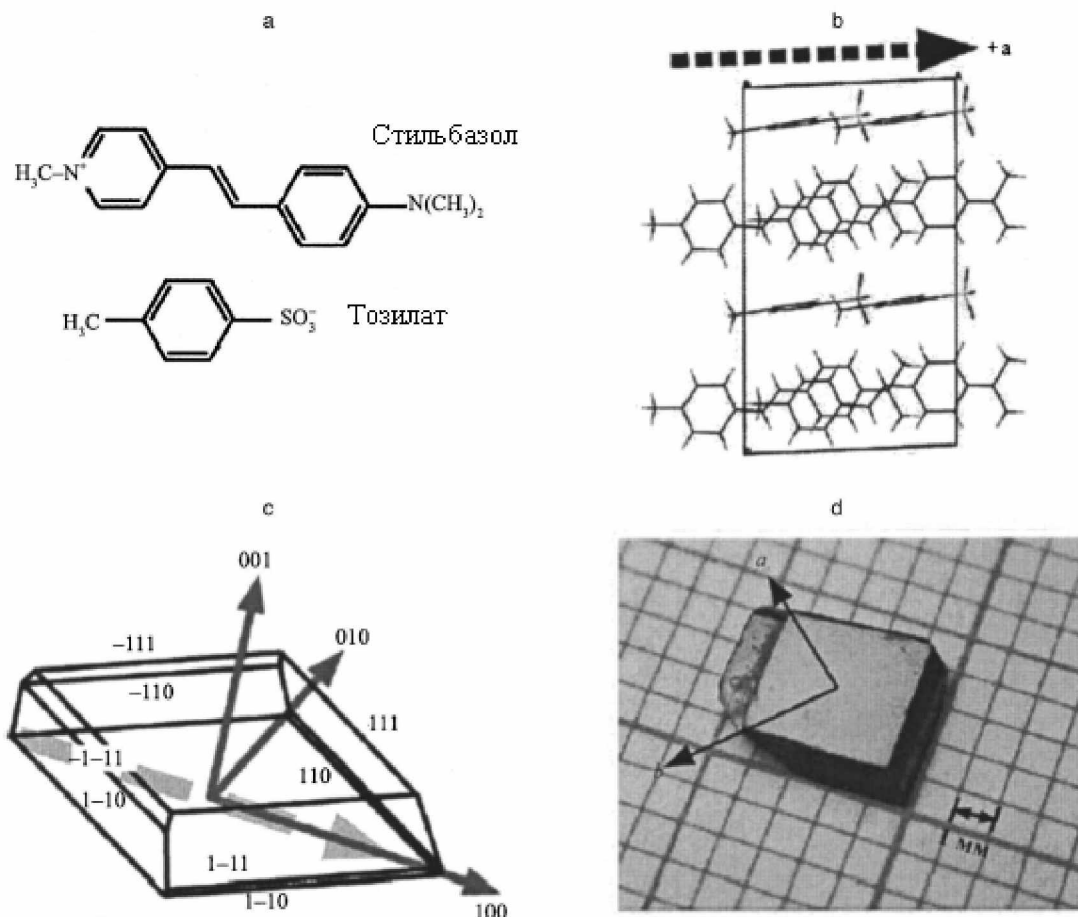


Рис. 3. (а) Химическая формула молекулы, (б) перекрытие молекул в кристаллической решетке, (с) расположение осей кристалла, (д) внешний вид молекулярного кристалла DAST с индикацией осей.¹²

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Для изготовления молекулярных монокристаллов в настоящее время используется несколько методов. Их можно разделить на два класса: методы, основанные на выращивании кристалла в растворе, и методы на базе сублимации вещества в вакууме или газовой среде.

В данной работе монокристаллы были получены по методу, основанному на выращивании из пересыщенного раствора, аналогичному методу, предложенному в работе 13. В качестве растворителей DAST использовался изопропиловый или метиловый спирт. Пересыщенный раствор создавался или путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре в течение недели или за счет медленного охлаждения раствора по заданной кривой. В результате были выращены практически идеальные монокристаллы, в которых отсутствовало двойникование. В поляризованном свете у них наблюдалось гомогенное окрашивание, что свидетельствует о том, что по структуре они гомогенны и имеют постоянное двойное лучепреломление по всему объему. На Рис. 4 представлена фотография кристалла $4 \times 0.8 \times 0.05$ мм после выращивания.

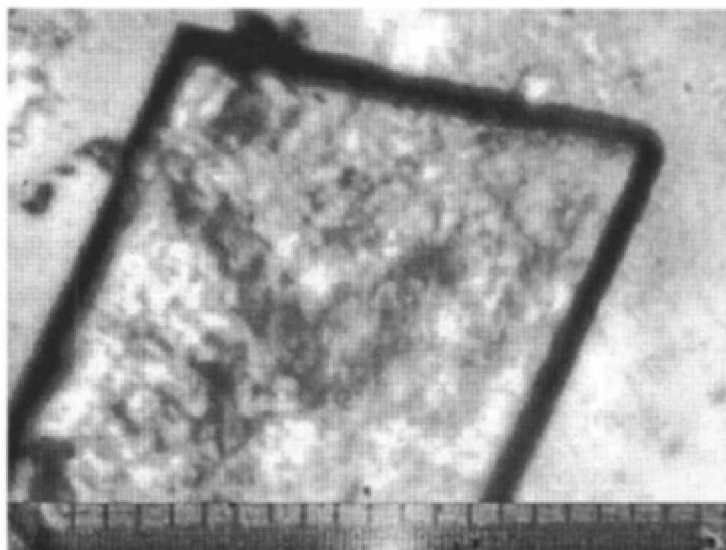


Рис. 4. Монокристалл DAST размером $4 \times 0.8 \times 0.05$ мм, выращенный на полимерной подложке в лаборатории (фотография в поляризованном свете). Внизу изображен микрометр, значение большого деления которого составляет 0.1 мм.

Важной проблемой с точки зрения использования кристаллов DAST в качестве активных компонентов электрооптических устройств является то, что они включают несколько видов кристаллов, которые преимущественно различны в плане электрооптической чувствительности. Поэтому после изготовления монокристаллы должны проходить проверку. Традиционным принятым методом быстрого анализа кристаллов (и электрооптических полимеров) на предмет наличия нелинейной чувствительности второго порядка является запись генерации второй гармоники или гипер-рэлеевского рассеяния. Вследствие особенностей спектра поглощения DAST, количественный анализ требует применения лазера, генерирующего излучение с длиной волны 1.5 мкм, чтобы вторая гармоника (0.75 мкм) попадала в окно пропускания и не абсорбировалась в кристалле. В первых экспериментах, когда в наличии не было лазера на эрбиевом стекле, был использован лазер на неодимовом стекле, генерирующий импульсы с длиной волны 1.06 мкм, длительностью импульса 5 нс и энергией 5 мДж. При прохождении света сквозь образцы кристаллов (толщиной несколько микрон) наблюдалось интенсивное зеленое свечение (генерация второй гармоники). В это время длина взаимодействия составляла всего лишь несколько микрон, т.е. на четыре порядка меньше, чем в стандартных кристаллах из дигидрофосфата калия и дейтерированного дигидрофосфата калия. В образцах большой толщины (10 мкм и более) наблюдалось красное свечение, что, по мнению авторов, вызвано генерацией второй гармоники (532 нм), ее абсорбцией в кристалле и вторичной люминесценцией в красной области спектра. Известно пять модификаций кристаллов DAST¹⁴, только две из которых (красная и желтая) обладают высокой нелинейно-оптической чувствительностью. Наиболее часто встречается красная модификация. Спектр фотолюминесценции полученных кристаллов соответствовал известному спектру люминесценции красной фазы.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ (ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ) МОНОКРИСТАЛЛОВ DAST

Существенным недостатком “классических” монокристаллов является их значительная толщина (более 50 мкм). Она не позволяет использовать их в качестве основы для создания компонентов волноводов. Также не представляется возможным встроить монокристалл в интегрально-оптическую схему, т.к. каждый монокристалл изготавливается индивидуально путем резки, шлифовки, полирования и т.д. Чрезвычайно перспективным является создание технологии, позволяющей непосредственно на подложке выращивать кристалл нужного размера, в котором можно по методу литографии формировать волноводную структуру. Особую важность это приобретает в связи с повсеместным использованием одномодовых планарных волноводов. Толщина кристаллического слоя в данном случае должна составлять порядка 2 - 4 мкм, а это практически невозможно при шлифовке поверхности большого кристалла. Следовательно, необходимо разработать специальную технологию, обеспечивающую непосредственное выращивание тонких монокристаллических пленок (толщиной несколько микрон) изначально имеющих гладкую поверхность, которая не требует механической обработки и имеет достаточно большую площадь (примерно 5×5 мм).

В последние годы было продемонстрировано, что тонкие (толщиной несколько микрон) монокристаллические пленки молекулярных кристаллов, в частности DAST, можно получить путем выращивания монокристалла на ориентированной органической подложке. Такие кристаллы, как например рассматриваемые в работе 15, позволяют создавать волноводную структуру толщиной 2 мкм, которая определяется технологией выращивания монокристаллической пленки, где площадь монокристаллической структуры составляет 10×5 мм, что достаточно для любых областей использования волноводов. В той же работе продемонстрировано еще одно очень важное свойство планарных кристаллов – их электрооптическая чувствительность намного выше, чем у монокристалла и достигает 700 пм/В, что в настоящее время является рекордным значением.

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 порядок и на 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 на поверхности кислотные или OH^- группы. В ряде опубликованных в последние годы работ указывалась возможность задания ориентации для роста DAST, но в них не описывались специальные методы или типы ориентирующих полимеров.

В наших экспериментах для ориентированного роста кристалла DAST были использованы одноосно ориентированные пленки поливинилового спирта, имеющего OH^- группы на поверхности, и отверждаемые ультрафиолетом полимеры, имеющие кислотные группы. Также исследовалась возможность ориентирования DAST на полиимидных поверхностях, шлифуемых по методу, используемому в жидкокристаллических модуляторах.¹⁶ Ориентированные пленки были размещены на стеклянной подложке на дне бюкса с пересыщенным раствором DAST в изопропиловом (или метиловом) спирте. В процессе медленного испарения изопропилового спирта раствор пересыщался, и из него начиналась медленная кристаллизация пленки DAST расположенной в плоскости подложки, либо образование друз кристаллов, если ориентирующее действие подложки отсутствовало.

При использовании шлифованных ориентирующих слоев полиимида не было отмечено ориентирующего воздействия, и монокристаллы формировались с произвольной ориентацией.

С другой стороны, при использовании ориентирующей одноосно вытянутой пленки из поливинилового спирта наблюдалась эффективная ориентация: образующиеся кристаллы имели малую толщину (5 мкм) и располагались только в плоскости пленки в направлении ее ориентации. При малой скорости роста не наблюдалось образования крупных кристаллов одновременно с тонкопленочными кристаллами, что свидетельствует о преимущественном росте кристалла DAST на поверхности ориентированного полимера, что и требовалось для нашей задачи. В течение недели сформировалась пленка DAST толщиной порядка 5 мкм, имеющая значительное двулучепреломление. Фотография пленки DAST представлена на Рис. 5.

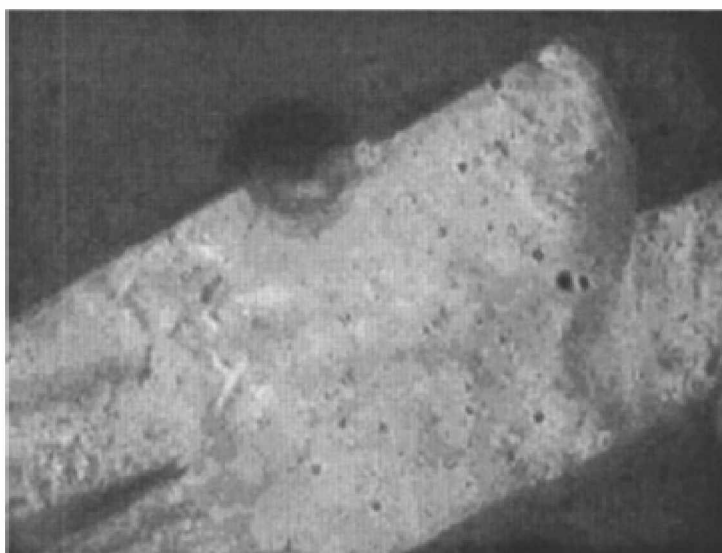


Рис. 5. Ориентированный тонкопленочный монокристалл DAST толщиной 5 мкм, сформированный на активной поверхности полимера. Фотография в поляризованном свете.

Полученный тонкопленочный монокристалл DAST занимал площадь диаметром 30 мм, но области монокристалла, видимые в поляризованном свете, имели размер не более 1×2 мм, что вполне достаточно для всех необходимых измерений оптических параметров. На этом образце были выполнены измерения спектров поглощения и люминесценции, требуемые для идентификации полученной модификации кристалла, а также были сделаны измерения генерации второй гармоники с помощью технологии, описанной выше для монокристаллов. Генерация гармоники (зеленое люминесцентное излучение, 532 нм) наблюдалось на большей части области кристалла, и это 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 форме, известной из литературы. Фотография такого планарного кристалла правильной формы представлена на Рисунке 6а. Для сравнения представлена форма кристалла DAST красной модификации из работы 17 (Рис. 6б).

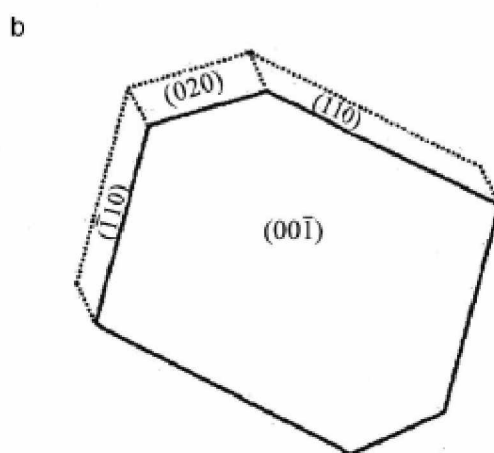
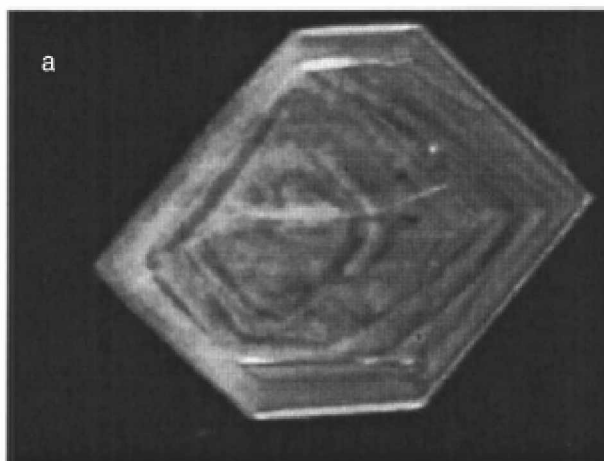


Рис. 6. (а) Монокристалл DAST (красной модификации), выращенный на ориентирующей подложке в лаборатории. Ширина рамки – 2 мм. (б) Расчетная красная модификация DAST.

Спектр люминесценции тонкопленочного кристалла DAST, изображенного на фотографии (Рис. 6), красной кристаллической модификации и молекулярной модификации из работы 18 представлены на Рис. 7.

ВЫВОДЫ

Данные эксперименты продемонстрировали возможность выращивания как большого монокристалла DAST, так и тонкой монокристаллической пленки, в которых ориентация кристаллов определяется ориентирующей полимерной подложкой. Был проверен способ ориентирования тонкопленочного кристалла DAST. Кристаллическая модификация полученных кристаллов соответствует красной модификации DAST, и это подтверждается как формой кристалла, так и его спектром люминесценции. Принимая во внимание наблюдаемую в пленке генерацию второй гармоники, можно сделать вывод, что выращенная монокристаллическая пленка обладает высокой нелинейной чувствительностью, которая требуется для нелинейно-оптических систем.

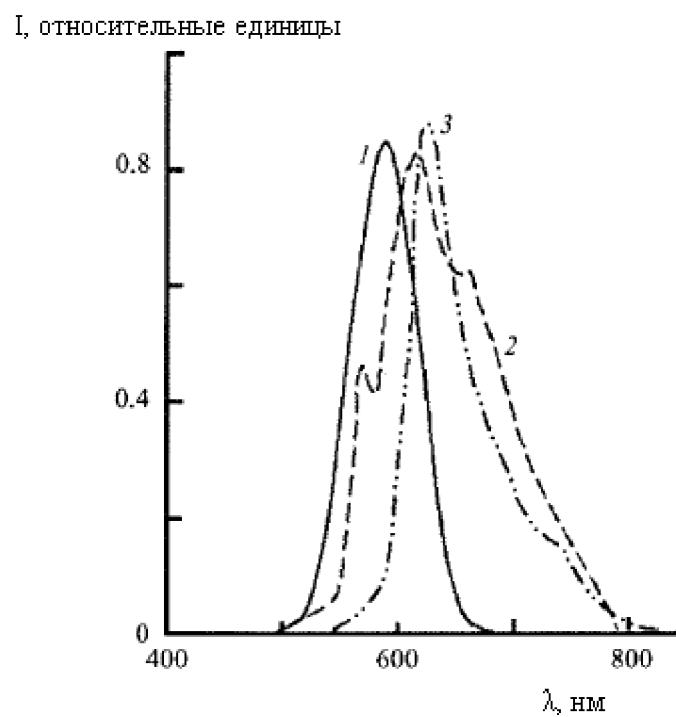


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции DAST. 1 – Молекулярная модификация, 2 – красная кристаллическая модификация, 3 – планарный кристалл, изображенный на Рис. 6.