

文章编号: 2095-4980(2020)04-0570-05

有机非线性光学晶体 DAST 的太赫兹发射性能

李宝珠, 武 聪, 庞子博

(中国电子科技集团公司 第四十六研究所, 天津 300220)

摘 要: 研究了 DAST 晶体的有效二阶非线性系数和太赫兹发射性能。实验以 DAST-甲醇溶液的亚稳区范围为依据, 采用溶液降温法进行 DAST 的生长。实验发现, 降温速率越快, 晶体的生长速度越快, 但晶体易发生多晶转变; 在晶体生长后期, 采用较慢的降温速率, 有利于晶体厚度的增加。经磨抛后的晶体表面粗糙度能够达到光学测试等级(微米级)要求。经测试, DAST 晶片有效二阶非线性系数平均值为 16.58 pm/V, 实现了频率范围 0.84~10 THz 的太赫兹波发射, 并在 2.72 THz 处具有最大发射强度。

关键词: DAST 晶体; 太赫兹; 有效二阶非线性系数; 性能

中图分类号: TN209

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2020097

Terahertz emission properties of organic nonlinear optical crystal DAST

LI Baozhu, WU Cong, PANG Zibo

(No. 46 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China)

Abstract: The effective second-order nonlinearity and terahertz emission properties of DAST crystal are mainly studied. Based on the metastable region of DAST-methanol solution, the growth experiment of DAST is carried out by solution cooling methods. It is found that the higher the cooling rate, the faster the crystal growth rate, but the polycrystalline is easy to occur. In the later stage of crystal growth, the lower cooling rate is beneficial to the increase of crystal thickness. After grinding, the surface roughness of the polished crystal could meet the optical test level(micron level) requirement. The average effective second order non-linear coefficient of DAST chip is 16.58 pm/V. Terahertz emission in the frequency range of 0.84–10 THz is realized, and the maximum emission intensity is at 2.72 THz.

Keywords: DAST; terahertz; effective second-order nonlinear coefficient; performance

随着无线通信技术的发展, 对无线通信速率和频率的要求逐年提高, 现有无线通信频段已趋于饱和, 而太赫兹频段是一个全新的空间^[1]。Terahertz(THz)辐射是指频率为 0.3~10 THz, 介于毫米波与远红外光之间的电磁辐射区域。THz 波段包含丰富的科学信息, 尤其是众多的有机大分子振动和转动能级处于该频谱范围, 因此科技工作者很早就开始关注这个领域。但由于缺乏合适的产生及探测手段, 对这一波段的研究和应用一直都是一个空白。直到 20 世纪 80 年代后期, 随着超短脉冲激光技术的发展, 人们发明了产生 THz 脉冲的光电导偶极天线技术和光整流技术以及与它们相对应的 THz 时域光谱探测技术, 科技工作者得以在 THz 领域开展深入而广泛的研究^[2]。与传统的光学和电磁学相比, THz 辐射特别是 THz 脉冲时域光谱技术具有很多独特的特点, 如瞬态性、高信噪比、相干探测特性、极宽的带宽和低光子能量等。基于这些特点和众多材料的物性, 人们在很多领域开展了对 THz 辐射的应用研究, 如对半导体和超导材料的载流子特性的研究, 对蛋白质等有机大分子的光谱特性的研究^[3], 对 THz 的三维成像和医学诊断的研究, 对 THz 波段的信息通信研究等。

近年来, 有关太赫兹技术的研究引起广泛的关注, 在物理、化学、天文学、材料科学、通信、探测、成像、生物和医学等领域都具有重要作用^[4-5]。有机非线性晶体 4-N,N-二甲胺基-4'-N'-甲基-氮杂茈的对甲苯磺酸盐简称“DAST 晶体”, DAST 是其英文名称 4-N,N-Dimethylamino-4'-N'-methyl-Stilbazolium Tosylate 的缩写, 属于单斜晶系, 分子式为 $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N}+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$ 。因其具有高的非线性系数、光电系数

收稿日期: 2020-03-12; 修回日期: 2020-04-30

作者简介: 李宝珠(1974-), 男, 高级工程师, 主要从事电子材料与有机复合材料的研究。email:501847418@qq.com

以及较低的介电常数，是迄今效率最高的 THz 非线性晶体，可用于太赫兹发射源与检测器。1989 年 Marder 等在《Science》期刊上首次报道了具有二阶非线性光学特性的 DAST 晶体^[6]。

国内虽能生长很多优良的非线性晶体，如 BBO 等，但对高性能 THz 晶体的研究一直比较匮乏。DAST 晶体属于有机吡啶盐类晶体，生长有机晶体一般采用溶液法进行，由于 DAST—甲醇溶液体系亚稳区狭窄，导致溶液过饱和度不稳定^[7]，且各文献报道的亚稳区范围略有不同，生长形状完整、高质量的 DAST 晶体十分困难，因此本文通过大量实验测定了 DAST—甲醇体系的亚稳区范围，并以此为指导，采用不同的降温速率进行籽晶—溶液降温法晶体的生长，同时，对实验获得的晶体进行了原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)、光致发光(Photoluminescence, PL)、太赫兹发射、二阶非线性系数的测试。

1 实验方法

1.1 实验原料

试剂：甲醇(天津市风帆化学试剂科技有限公司，优级)，无水乙醇(天津市风帆化学试剂科技有限公司，分析纯)，乙酸乙酯(天津市风帆化学试剂科技有限公司，分析纯)。源粉：自制 DAST 源粉，经三次提纯后使用。

1.2 DAST 晶体生长

实验采用籽晶—溶液降温法生长有机 DAST 晶体，在 DAST—甲醇溶液体系内进行晶体生长。图 1 为 DAST—甲醇体系中以温度作为变量的 DAST 在甲醇溶液中的溶解、析出曲线。其中，亚稳区是溶解与析出曲线交界的部分，在亚稳区上部的溶液是稳定的，亚稳区下方的溶液相对不稳定。晶体的生长在溶液的亚稳区中进行，因此明确 DAST—甲醇饱和溶液的亚稳区范围对 DAST 晶体的生长具有重要意义。本文根据实验得到的 DAST—甲醇溶液体系的亚稳区曲线为指导，进行 DAST 晶体的生长实验。

实验配制 600 ml 浓度为 0.03 g/ml 的 DAST—甲醇溶液，对应的亚稳区范围为 45.3~38.4 °C。籽晶尺寸为 (1~2) mm×(1~2) mm×(0.3~0.5) mm，降温初始温度为 48 °C(保温 24 h)，采用 1 °C/h 的降温速率降至 41 °C，于 41 °C 左右放入籽晶，降温速率采用 0.15 °C/d。

1.3 晶体测试

将实验制备的 DAST 晶体进行(001)面的磨抛，先用 5000#砂纸对晶体进行粗磨，将上下表面磨平，在无纺织布研磨垫上进行细磨，研磨液为一定比例的甲醇和正己烷混合溶液，最后在磨砂革抛光垫上进行表面抛光，抛光液为一定配比的无水乙醇和乙酸乙酯混合溶液，将磨抛后上下表面平整的晶体进行原子力显微镜表面粗糙度的测试。同时，对晶体进行了光致发光(PL)、二阶非线性系数和太赫兹发射性能的测试。

1.3.1 PL 测试

PL 采用 Raman 光谱仪进行测试，激光器波长为 514 nm。

1.3.2 有效二阶非线性系数测试

DAST 晶体的有效二阶非线性系数的主要测试仪器为 BK1000-1 型激光器、Zolix 公司 CR131 PMT 型检测器和 Omni-λ500 型单色仪、RIGOL 公司 DS1052E 型示波器等。二阶非线性系数测试入射波长为 1.57 μm，激光功率约 7 mJ，光阑孔径为 3 mm，测试波长 789 nm 倍频光信号强度，DAST 晶体沿 z 轴方向通光，以厚度 200 μm 的 CdSe 晶体为参比晶体，CdSe 晶体沿 y 轴方向通光。

DAST 样品厚度为 266 μm, 343 μm, 560 μm 和 915 μm，样品尺寸为(4±0.5) mm×(4±0.5) mm，制样后的样品如图 2 所示。

1.3.3 太赫兹发射性能测试

太赫兹发射性能测试的主要仪器为种子注入的倍频 Nd:YAG 激光器(美国 Spectra-Physics 公司，Quanta-Ray 激光器)、测热辐射计(美国 IR Labs 公司)和示波器(Tektronix 公司，TDS 620B 型)。DAST 晶体的太赫兹发射性

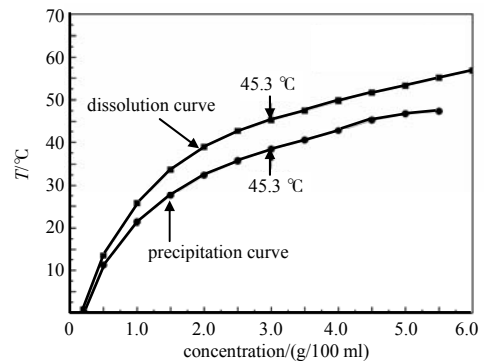


Fig.1 Metastable zone curves of DAST methanol solution system
图 1 DAST—甲醇溶液体系的亚稳区曲线



Fig.2 Test samples of effective second-order nonlinear coefficient of DAST crystals
图 2 DAST 晶体有效二阶非线性系数测试样品

能测试通过种子注入的倍频 Nd:YAG 激光器产生波长 532 nm 的绿光, 2 次经过光学参量振荡腔, 获得波长 1.3 μm 左右的双波长入射光, 经过 DAST 晶体时发生差频效应, 获得波长更长的太赫兹辐射, 利用测热辐射计将太赫兹辐射转变为电信号并用示波器显示其信号强度, 原理如图 3 所示。

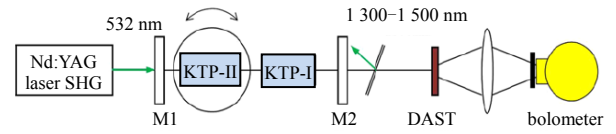


Fig.3 THz test schematic diagram of DAST crystals
图 3 DAST 晶体太赫兹测试原理图

2 实验结果与讨论

2.1 晶体生长实验结果分析

采用降温法生长的 DAST 晶体如图 4 所示, 晶体在 65 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 30 min, 获得晶体的尺寸约为 6 mm \times 6 mm。

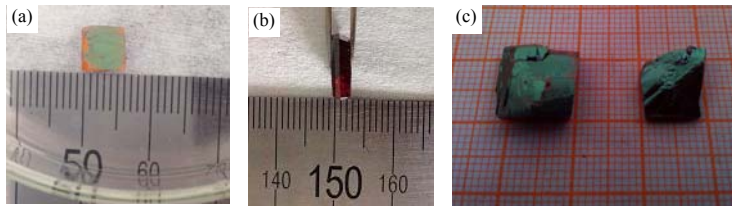


Fig.4 Photos of DAST crystals
图 4 DAST 晶体照片

实验中观察到, 采用阶段降温的方法进行晶体生长, 有利于晶体的稳定长大。在晶体生长前期, 降温速率越快, 晶体的生长速度越快。因为在较大的温度梯度下, 生长驱动力较大, 促使晶体不断长大, 如图 4(a)所示, 籽晶经过 35 h 生长即可获得尺寸 6 mm \times 6 mm 的晶体, 但晶体表现质量较差, 且晶体厚度仅 1 mm。但较大的温度梯度下, 晶体析出过快时, 易发生多晶转变, 如图 4(c)所示, 虽然晶体尺寸大, 但由于降温较快, 晶体发生多晶转变。晶体生长后期, 在较慢的降温速率下, 仍有利于晶体厚度的增加, 如图 4(b)所示, 在较慢降温速率下, 晶体的厚度可达 3 mm。

2.2 DAST 晶体表面 AFM 测试结果分析

DAST 晶体在进行光学性能测试时, 其表面粗糙度 R_a 需达到微米级, 图 5 为采用磨抛后晶体表面微观形貌和原子力粗糙度测试结果。可以看出, 经磨抛后晶体表面粗糙度 R_a 最大为 20.8 nm, 最小为 4.4 nm, 均能达到微米级测试要求; 另一方面, 当 DAST 晶体自然生长表面无法达到光学测试和应用时, 可以采用特殊的磨抛工艺进行加工, 得到可以测试和应用的晶体表面, 这也说明了对晶体进行加工工艺研究的必要性^[8]。

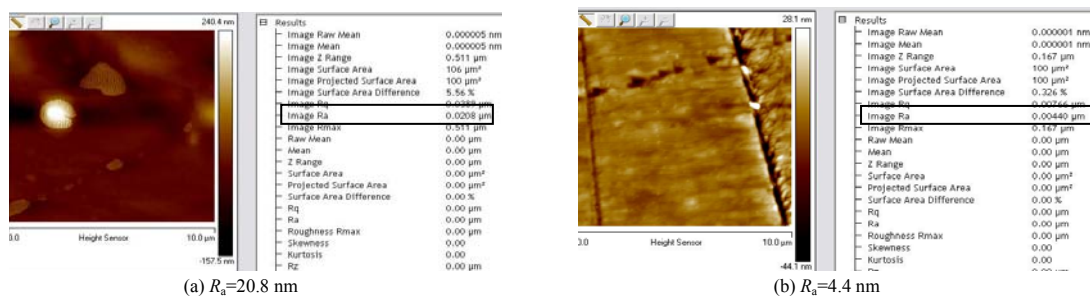


Fig. 5 AFM test diagrams of the polished surface of DAST crystals
图 5 DAST 晶体经磨抛后表面 AFM 测试图

2.3 DAST 晶体 PL 测试结果分析

采用 Raman 光谱仪, 进行晶体的 PL 测试。经测试软件数据分析, PL 谱中存在 3 个明显的峰值, 如图 6 所示, 与文献[9]报道基本一致。573.5 nm 是由 DAST 晶体中 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基团产生的特征峰。601.6 nm 是由另一个声色团(磺酸盐基团)中扭曲的分子间电荷转移过程产生的特征峰, 该分子中的电子激发形成中等极性状态, 极性激发态经历一个从供体分子(二甲胺基)到受体分子(磺酸盐基团)间的电子转移, 受体分子通过自由旋转的单键连接, 电子转移发生在具有离子相互作用的二甲胺基和磺酸盐基两个分子之间。647 nm 处峰不太明显, 初步分析

是由烯双键产生的特征峰。

2.4 有效二阶非线性系数测试结果

以厚度 200 μm 的 CdSe 晶片作参比, 推算 DAST 晶体的有效二阶非线性系数。在相同测试光路及测试条件下, 非线性晶体的倍频信号强度 P 正比于有效二阶非线性系数 d_{eff} 的平方与晶片厚度(通光方向长度) l 的乘积, 反比于入射基频光波长下晶体折射率 n_1 的平方与倍频光波长下晶体折射率 n_2 的乘积, 如式(1)所示, 其中 K 为常数。

$$P = \frac{d_{\text{eff}}^2 l}{n_1^2 n_2} K \tag{1}$$

有式(2)关系:

$$\frac{d_{\text{eff,DAST}}^2}{d_{\text{eff,CdSe}}^2} = \frac{P_{\text{DAST}} n_{1,\text{DAST}}^2 n_{2,\text{DAST}}}{P_{\text{CdSe}} n_{1,\text{CdSe}}^2 n_{2,\text{CdSe}}} \times \frac{l_{\text{DAST}}}{l_{\text{CdSe}}} \tag{2}$$

式中: $d_{\text{eff,CdSe}}, d_{\text{eff,DAST}}$ 分别为 CdSe, DAST 晶体的有效二阶非线性系数; $P_{\text{CdSe}}, P_{\text{DAST}}$ 分别为 CdSe, DAST 晶体的倍频信号强度; $n_{1,\text{CdSe}}, n_{1,\text{DAST}}$ 分别为入射基频光波长下 CdSe, DAST 晶体折射率; $n_{2,\text{CdSe}}, n_{2,\text{DAST}}$ 分别为倍频光波长下 CdSe, DAST 晶体折射率; $l_{\text{CdSe}}, l_{\text{DAST}}$ 分别为 CdSe, DAST 晶体厚度。

根据文献[10-12]报道, DAST 晶体在 1.57 μm 波长下 n_1 取 2.123, 在 789 nm 下 n_2 取 2.234; CdSe 晶体在 1.57 μm 波长下 n_1 取 2.491, 在 789 nm 下 n_2 取 2.653。CdSe 晶体的 $d_{\text{eff,CdSe}}=d_{15}\sin\theta\approx 18\sin 45^\circ=12.73$ pm/V。借助式(2)可推算出不同厚度 DAST 晶片的有效二阶非线性系数, 如表 1 所示。

表 1 不同厚度 DAST 晶片的有效二阶非线性系数

Table1 Effective second-order nonlinear coefficients of DAST wafers with different thicknesses

serial number	1	2	3	4	average value
thickness /μm	915	560	343	266	—
the average effective second-order nonlinear coefficient $d_{\text{eff}}(\text{pm/V})$	14.44	12.68	20.39	18.80	16.58

本次测试推算出的 DAST 晶片有效二阶非线性系数平均值为 16.58 pm/V, 与文献[13]报道值相符, 反映出二阶非线性系数应为晶体固有属性。

2.5 太赫兹发射性能测试结果

DAST 晶体的太赫兹发射是通过 1.3 μm 附近双波长入射光在 DAST 晶体中产生差频效应, 实现频率范围 0.84~10 THz 的太赫兹波发射, 并在 2.72 THz 处具有最大发射强度。在 13.5 mJ/cm² 激光脉冲下实现 2.72 THz 频率下太赫兹波的电场强度达 207 V/cm。DAST 晶体太赫兹发射频谱如图 7 所示。

DAST 晶体太赫兹发射强度计算为: 所用测热辐射计转换太赫兹辐射能量至电信号有 1 nJ 对应 10 V 的关系, 测热辐射计窗口使用的黑色聚乙烯衰减片在 2.72 THz 处透过率为 18.1%, 测得太赫兹辐射能量应为 $(3.76/10)\times(1/0.181)=2.08$ nJ。

太赫兹辐射强度 $I=2.08/4.67/[\pi\times(0.5)^2]=0.567$ W/mm²。

太赫兹辐射强度 I 可用式(3)计算:

$$I=0.5\epsilon_0 c_0 E^2 \tag{3}$$

式中: $\epsilon_0=8.854\times 10^{-12}$ F/m, 为真空电导率; $c_0=3\times 10^8$ m/s, 为光的传播速度。

太赫兹辐射的 $E: E^2=2\times 0.567\times 10^6/(8.854\times 10^{-12}\times 3\times 10^8)=4.27\times 10^8$ V²/m², $E=2.07\times 10^4$ V/m=207 V/cm, 即实现太赫兹波电场强度 207 V/cm。

3 结论

采用常规降温方法生长 DAST 晶体时发现, 随着降温速率的减慢, 晶体明显生长的温度也随之降低, 而慢

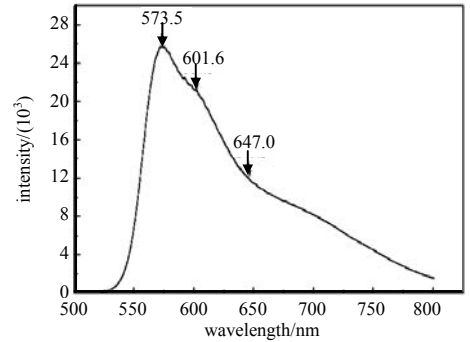


Fig.6 PL spectrum of DAST crystal
图 6 DAST 晶体的 PL 谱图

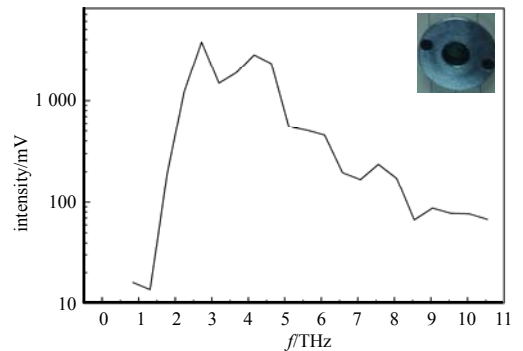


Fig.7 Terahertz emission spectrum of DAST crystals
图 7 DAST 晶体太赫兹发射频谱

的降温速率反而有利于晶体厚度方向的生长,实验获得晶体尺寸约为 6 mm×6 mm。采用阶段降温的方法进行 DAST 晶体的生长时,在晶体生长前期,降温速率越快,晶体的生长速度越快,但在较大的温度梯度下,晶体易发生多晶转变;在晶体生长后期,采用较慢的降温速率,仍有利于晶体厚度的增加。将实验获得的晶体进行磨抛后测试其表面粗糙度,晶体表面的 Ra 值能够达到光学测试等级(微米级)的要求。通过 DAST 晶体性能测试发现:PL 谱中存在 3 个明显的峰值,测试推算出的 DAST 晶片有效二阶非线性系数平均值为 16.58 pm/V,晶体实现了频率范围 0.84~10 THz 的太赫兹波发射,并在 2.72 THz 处具有最大发射强度。

参考文献:

- [1] 赵明明,余建军. 太赫兹通信系统的研究现状与应用展望[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2018,16(6):931-937. (ZHAO Mingming, YU Jianjun. Terahertz communication system: present and outlook[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2018,16(6):931-937.)
- [2] WU Q, ZANG X C. Free-space electro-optic sampling of terahertz beams[J]. Applied Physics Letters, 1995,67(24):3523.
- [3] WANG X H, ZHANG L L, HU Y, et al. Application of THz radiation in DNA spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006,26(3):385.
- [4] LI M, FORTIN J, KIM J Y. Dielectric constant measurement of thin films using goniometric terahertz time-domain spectroscopy[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2001,7(4):624-629.
- [5] FERGUSON B, WANG S, GRAY D A, et al. T-ray computed tomography[J]. Optics Letters, 2002,27(15):1312.
- [6] CHANG X A, CHEN D, ZANG H G, et al. New progress of research on nonlinear optical crystals[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007,36(2):327.
- [7] HAMEED H, YU W C, CHEN Z B, et al. An investigation on the growth and characterization of DAST crystals grown by two zone growth technique[J]. Journal of Crystal Growth, 2005,282(1-2):117-124.
- [8] 武聪,孟大磊,庞子博,等. DAST晶体的生长与表征[J]. 压电与声光, 2017,39(5):722-724. (WU Cong, MENG Dalei, PANG Zibo, et al. Growth and characterization of DAST crystal[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2017,39(5):722-724.)
- [9] KARTHIKEYAN C, HAJA-HAMEED A S, SAGAYA-AGNES-NISHA J, et al. Spectroscopic investigation on the efficient organic nonlinear crystals of pure and diethanolamine added DAST[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013(115):667-674.
- [10] 石顺祥,陈国夫,赵卫,等. 非线性光学[M]. 西安:西安电子科技大学出版社, 2003. (SHI Shunxiang, CHEN Guofu, ZHAO Wei, et al. Nonlinear optics[M]. Xi'an, China: Xidian University Press, 2003.)
- [11] NIKOGOSYAN D N. Nonlinear optical crystal—a complete summary[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009.)
- [12] MARDER S R, PERRY J W, YAKYMISHYN C P. Organic salts with large second-order optical nonlinearities[J]. Chemistry of Materials, 1994,6(8):1137-1147.
- [13] MEIER U, BÖSCH M, BOSSHARD C, et al. DAST—a high optical nonlinearity organic crystal[J]. Synthetic Metals, 2000, 109(1):19-22.