

УДК 535.3

П. КУКК, Э. РЕЙНОТ, Т. ХАЛДРЕ

## КАРС-ДИАГНОСТИКА ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

(Представил П. Саари)

Нелинейные методы оптической спектроскопии использовались для анализа качества твердотельных объектов в связи с генерацией второй гармоники [1]. Существенным отличием линейных и нелинейных методов оптического анализа является чувствительность последних к локальным изменениям фазы световой волны, в то время как линейные интерферометрические методы чувствительны к суммарному изменению фазы на всей длине исследуемого объекта.

В настоящей работе исследовались возможности КАРС-диагностики (когерентное антистоксово комбинационное рассеяние света) для анализа оптического качества некоторых твердотельных прозрачных объектов. С этой целью измерялись пространственные и ориентационные зависимости КАРС-сигнала от стеклообразных матриц из полистирола и кристаллических матриц из антрацена, изготовленных разными способами.

### 1. Приготовление объектов

Монокристаллические матрицы антрацена («Fluka Puriss» с дополнительной очисткой зонной плавкой — 100 проходов) — чистые или с примесью тетрацена с концентрацией  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  моль/моль изготавливались двумя способами.

1) Выращиванием из расплава методом Бриджмена со скоростью роста 2 мм/ч получались стержни длиной 2—3 см и диаметром 1 см. Исследуемые объекты толщиной  $\approx 1$  мм вырезали лезвием бритвы параллельно плоскости *ab* кристалла антрацена. На этих объектах наблюдались глазом в отраженном свете ступеньки раскола, связанные с некоторой неточностью вырезания кристалла.

2) Сублимацией в атмосфере инертного газа аргона при давлении 0,3 атм и температуре  $\approx 160^\circ\text{C}$  получались пленки антрацена (плоскость пленки соответствует *ab*-плоскости кристалла) толщиной около 50 мкм и площадью 20—30 мм<sup>2</sup>. Из множества полученных пленок для измерения подбирались объекты, на которых не было наблюдаемых глазом дефектов.

Использование поляризационного микроскопа («Полам» Р-112 с 40 $\times$  увеличением) для предварительного подбора объектов оправдано в случае тонких пленок антрацена (чистые или с малой концентрацией примеси). В этом случае высококачественные объекты в микроскопе одноцветны, т. е. у них постоянная толщина и отсутствуют домены другой ориентации. В случае толстых монокристаллов антрацена можно оценить только качество поверхностей по плотности ступенек раскола.

Концентрация примеси в сублимированных кристаллах, которая определялась путем растворения их в бензоле и измерения оптической плотности раствора на спектрофотометре, соответствует концентрации примеси в исходном материале. В кристаллах, выращенных из рас-

плава, количественных анализов не проводилось, но визуально наблюдалось увеличение концентрации примеси в сторону роста кристаллов (эффект зонной плавки).

Примесь тетрацена в полистирол вводили путем растворения в нужном отношении тетрацена (г. д. а.) и полистирола (стирол очищен вакуумной возгонкой) в бензоле (г. д. а.). Для получения тонких  $L=0,05-0,5$  мм пленок полистирола раствор наливали тонким слоем в стеклянные чашки Петри, а для получения более толстых объектов  $L \geq 1$  мм — в стеклянную кювету. Бензол испарялся в сушильном шкафу при температуре  $30^\circ\text{C}$  в течение двух недель. Толстые объекты имели две оптические высококачественные поверхности, а тонкие — только одну. У последних наблюдались некоторые неровности толщины и с помощью микроскопа более мелкомасштабные дефекты на верхней поверхности (плотностью  $20\text{ см}^{-2}$ ,  $\varnothing 40-60$  мкм). Высококачественные поверхности толстых объектов в некоторой мере портятся со временем, так как после разлома кюветы из полистирола испаряются остатки бензола, что ведет к уменьшению толщины объекта от края в сторону центра и в отраженном свете у них наблюдаются «полосы равной толщины», распространяющиеся вдоль границы объекта.

Под воздействием дневного света примесь тетрацена в полистироле разлагается в течение нескольких дней, а в темноте объекты сохраняются месяцами. Экспериментальные результаты исследования резонансных КАРС-спектров примеси тетрацена в вышеуказанных матрицах опубликованы в [2].

## 2. Система измерения

Экспериментальная установка измерения КАРС-спектров (рис. 1) состояла из двух лазеров на красителях VL-6 и VL-10 производства Тартуского филиала СКБ АН ЭССР (ширина линии генерации  $0,8\text{ см}^{-1}$ , мощность импульса длительностью 10 нс до 100 кВт), накачиваемых эксимерным лазером ЭЛИ-3 на ХеС1 производства СКБ АН ЭССР (мощность импульса на 308 нм 7 МВт, частота повторения импульсов до 50 Гц) [3]. Длины волн используемых лазеров накачки  $\lambda_2=4960\text{ \AA}$  и  $\lambda_2=5330\text{ \AA}$  находились в области прозрачности объектов, а в случае примеси тетрацена длина волны КАРС-сигнала находилась в области слабого поглощения между двумя сильными полосами поглощения.

Световые лучи лазеров под углами фазового синхронизма сводились в объекте с помощью линзы  $л_2$  с фокусным расстоянием 20 см. Для точной юстировки перекрывания лучей накачки на пути одного светового луча использовалась тонкая линза  $л_1$  (с фокусным расстоянием 4 м), которая находилась на двухкоординатном трансляторе с точностью смещения 10 мкм. Угол фазового синхронизма оптимизировали смещением полупрозрачной пластины, с помощью которой своди-

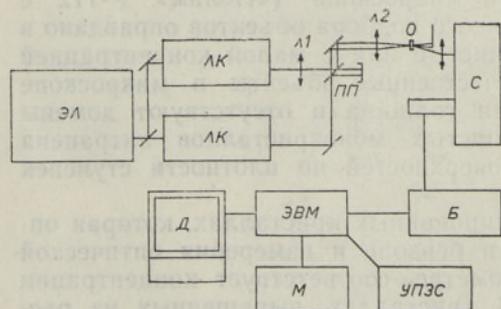


Рис. 1. Экспериментальная установка. ЭЛ — эксимерный лазер, ЛК — лазер на красителях, С — спектрофотометр ДФС-24, Б — стробирующий усреднитель, ЭВМ — ЭВМ «Электроника 60», М — магнитофон «Кварз 3», Д — дисплей с клавиатурой, УПЗС — матричный принтер, О — объект,  $л_1$  и  $л_2$  — линзы, ПП — полупрозрачная пластинка.

лись два луча накачки. Генерируемый КАРС-сигнал выделяли пространственно диафрагмой  $\varnothing$  5—6 мм на удалении 120 мм от объекта и спектрально с помощью спектрометра ДФС-24. Сигнал регистрировали с помощью ФЭУ-86 или ФЭУ-79 и дигитализировали стробирующим усреднителем импульсного сигнала «ВОХСАР» М 162 фирмы «Princeton Applied Research». Данная система регистрации обеспечивает временное разрешение 5 нс и чувствительность детектирования до одного фотоэлектрона на каждую лазерную вспышку. Для накопления данных и управления экспериментом использовалась ЭВМ «Электроника-60», которая была дополнена: 1) графическим дисплеем; 2) телеграфным и магнитофонным интерфейсом для связи с другими ЭВМ и сохранения информации на стандартной кассете; 3) «картой» реального времени, с помощью которой осуществляется прием цифровой информации, вывод спектров на матричный принтер и управление одновременно двумя шаговыми двигателями. Для программного обеспечения создан язык высшего уровня EXPER, который упрощает использование прерываний, управление внешними устройствами, а также обработку измеренных спектров [4].

### 3. Результаты

Так как линии рассеяния антрацена поляризованы [5], то в первую очередь мы постарались провести ориентационные измерения для определения главных осей кристалла антрацена. Для этого измеряемый объект прикреплялся так, чтобы плоскость  $ab$  кристалла была приблизительно перпендикулярна к лучам накачки на ротаторе, ось поворота которого с точностью 0,2—0,3 мм совпадала с точкой прохождения лучей накачки через объект. Диаметр лучей накачки в объекте составлял 50—70 мкм. Это значит, что сигналы, измеряемые при углах поворота объекта  $\varphi$  и  $\varphi+180^\circ$ , получаются от разных геометрических мест объекта и сравнение соответствующих сигналов дает информацию о пространственной однородности объекта. На рис. 2 отражены результаты измерения интенсивности КАРС-сигнала на внутримолекулярном колебании  $1402\text{ см}^{-1}$  антрацена в зависимости от угла поворота объекта для четырех вариантов кристаллов.

*А* — монокристаллическая пленка чистого антрацена. Угловая зависимость сигнала позволяет однозначно определить ориентацию исследуемого кристалла. Максимум сигнала соответствует совпадению плоскости поляризации лучей накачки с направлением  $b$  кристалла антрацена [5]. Точность измерения спектров характеризуется измерениями шумов во времени (40 с) при фиксированном угле поворота кристалла в концах спектров *А* (измеряется фон при блокировке более красного луча накачки) и *Б* (измеряется максимум сигнала, где шумы составляют 9% от его величины).

*Б* — монокристалл антрацена, выращенный из расплава. В этом случае нужно учитывать свойства двулучепреломления кристалла антрацена [5], которые в толстых кристаллах при фиксированном угле между лучами накачки обуславливают выполнение условия фазового синхронизма только для двух углов поворота кристалла. В спектре это отражается в сужении основных максимумов ( $0^\circ$  и  $180^\circ$  для которых был оптимизирован угол фазового синхронизма) и проявлении дополнительных максимумов (при  $90^\circ$  и  $270^\circ$ ). Для данных измерений существенно, что отношение интенсивностей основных и дополнительных максимумов, а также их мелкомасштабная структура зависят от конкретного объекта. Полученный результат показывает, что в толстых кристаллах антрацена имеются некоторые крупномасштабные дефекты кристаллической решетки (дислокации, блоки другой ориентации, не-

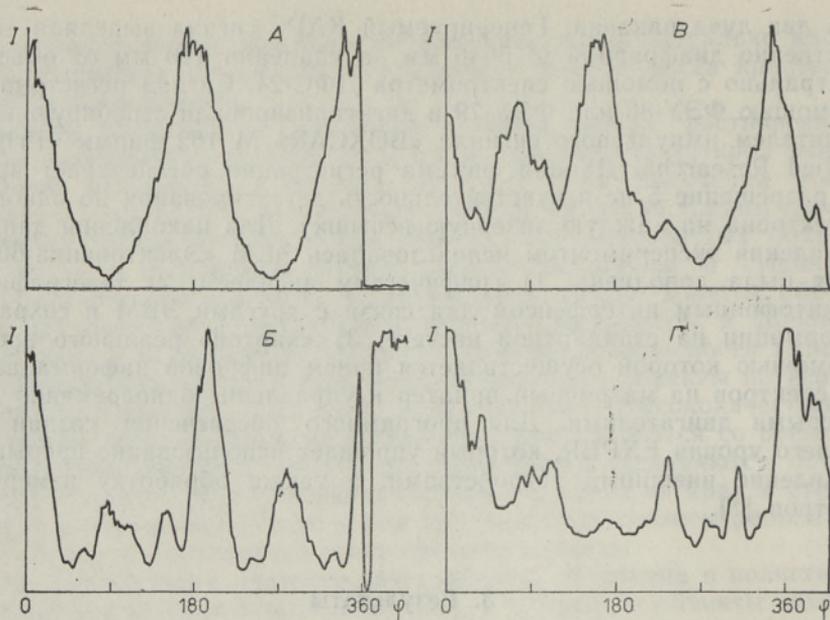


Рис. 2. Спектры ориентационных зависимостей: *A* — сублимированный чистый кристалл антрацена, *B* — чистый кристалл антрацена, выращенный из расплава, *B* — сублимированный кристалл антрацена с примесью тетрацена, *Г* — кристалл антрацена с примесью тетрацена, выращенный из расплава.

ровности толщины объекта), которые портят фазы волн накачки. Отдельные точечные дефекты с размерами элементарной ячейки кристалла ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ) не могут существенно влиять на фазу световой волны длиной порядка  $5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ .

*B* — монокристаллическая пленка антрацена с примесью тетрацена. Здесь наблюдается существенная несимметричность спектра  $I(\varphi) \neq I(\varphi + 180^\circ)$ , а также значительные вариации спектров от объекта к объекту, но общий вид спектров позволяет и в этом случае определить ориентацию кристалла относительно плоскости поляризации лучей накачки.

*Г* — кристалл антрацена с примесью тетрацена, выращенный из расплава. Для этих объектов спектры, измеренные в разных геометрических точках объекта, отличаются уже так значительно, что для определения ориентации кристалла нужно усреднить несколько спектров.

У наиболее качественных пленок кристалла антрацена в спектре отражения при комнатных, а также гелиевых температурах наблюдается интерференционная картина, связанная с тем, что пленка работает как низкокачественный интерферометр Фабри—Перо (сплошная кривая на рис. 3). Этот результат показывает, что в таких объектах сохраняется важная для нелинейной оптики фа-

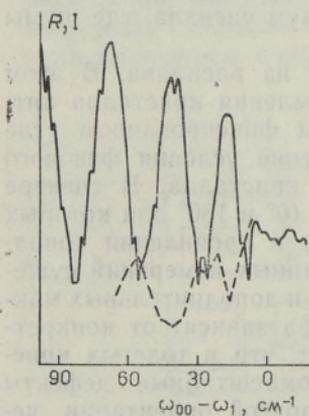


Рис. 3. Спектр отражения сублимированного кристалла антрацена с примесью тетрацена (сплошная линия) и профиль возбуждения КАРС (прерывистая линия).

за волн накачки. По периоду интерференционной картины  $\Delta v$  можно определить толщину измеряемого объекта  $L = (1 \cdot n \cdot \Delta v)^{-1}$ , где  $n$  — показатель преломления, а по контрасту интерференционной картины можно оценить коэффициенты отражения на поверхности кристалла  $R$

и эффективное усиление поля внутри кристалла в  $k = \frac{\pi \sqrt{R}}{1 - R}$  раз (в конкретном случае  $L = 0,1$  мм,  $R = 0,35$ ,  $k = 2,9$ ). Интерферометр не работает в области  $\omega_1 \geq \omega_{00}$  из-за сильного поглощения луча накачки на частоте  $\omega_1$  на чистоэлектронном переходе  $\omega_{00}$  примеси тетрацена.

Эффект увеличения интенсивности поля внутри кристалла отражается также в низкотемпературном спектре предрезонансного возбуждения КАРС (зависимость интенсивности линии от частоты  $\omega_1$  в области  $\omega_1 < \omega_{00}$ ). Для колебаний  $\Omega = \omega_1 - \omega_2 = 1206$  см<sup>-1</sup> основного состояния примеси тетрацена этот результат указан прерывистой линией на рис. 3, где максимум профиля возбуждения соответствует минимуму отражения (максимум прохождения) и контраст спектра возбуждения  $K_B = 3$ . Последняя величина ниже теоретической  $K^2 = 8,2$  и показывает, что внутри кристалла имеются дефекты, сбивающие фазу световых волн и уменьшающие эффективность КАРС-процесса.

Что касается эффективности КАРС-процесса, то по теоретическим расчетам она должна быть значительно больше в толстых объектах ( $I \sim L^2$ ), но в экспериментах наблюдаются лишь несистематические двух-трехкратные отличия от разных кристаллов. Это тоже указывает на более высокую концентрацию дефектов в толстых кристаллах по сравнению с тонкими кристаллическими пленками. Сравнение ориентационных зависимостей КАРС-сигналов четырех разных вариантов

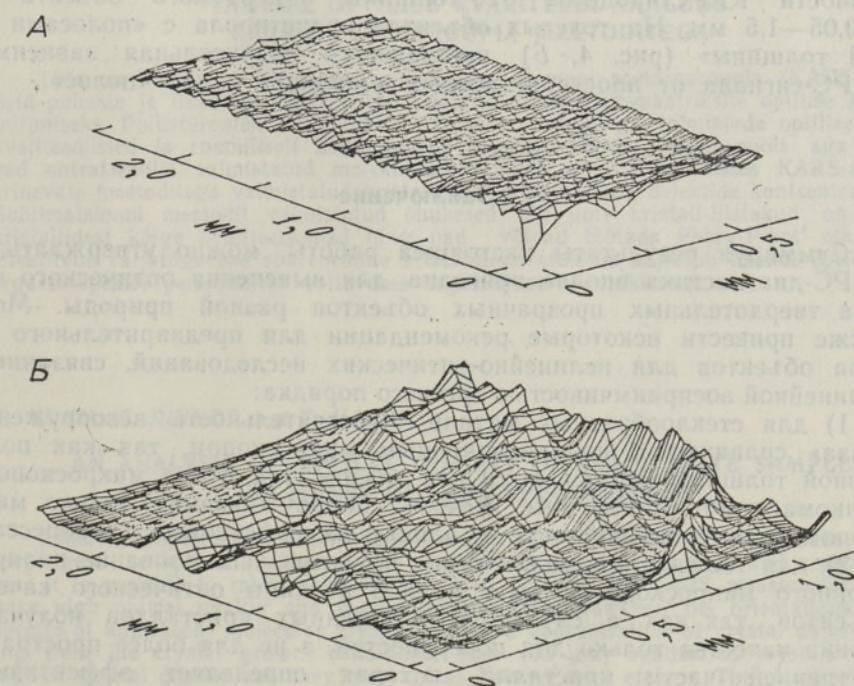


Рис. 4. Пространственная зависимость интенсивности КАРС-сигнала: А — высококачественный объект из полистирола, Б — полистирол с характерными «полосами равной толщины».

кристаллов показывает, что в этих спектрах отражается оптическое качество объектов, т. е. присущая им концентрация разных дефектов кристаллической решетки, которые определяются уже условиями изготовления объекта. Метод пока не позволяет определить конкретный тип дефектов кристаллической решетки, но полученные результаты хорошо коррелируются результатами исследования плотности дислокации кристаллов антрацена неоптическими методами [6]. Так, например, установлено, что средняя плотность дислокации на  $ab$ -плоскости кристалла составляет  $10-10^2$  и  $10^5-10^6$   $\text{см}^{-2}$  для чистых кристаллов, выращенных путем сублимации и из расплава соответственно, а добавление примеси ведет к увеличению плотности дислокации еще в  $10^2-10^3$  раз.

Стеклообразная матрица полистирола является изотропной и на ней невозможно провести ориентационные измерения. Для оценки пространственной однородности этих объектов они крепились на двухкоординатный транслятор с точностью смещения 10 мкм и КАРС-сигнал измерялся на частоте  $1400$   $\text{см}^{-1}$  на бесструктурной широкой ( $\approx 300$   $\text{см}^{-1}$ ) полосе нерезонансного рассеяния. На рис. 4 изображены результаты измерения пространственной однородности (с разрешением 50 мкм) толстого объекта из полистирола в стеклянной кювете (толщина стенки 1,2 мм и объекта 1,4) со сканированием объекта относительно лучей накачки. В случае А имеем дело с высококачественной матрицей, где локальные дефекты обуславливают изменение сигнала, незначительно превосходящее уровень шумов измерения (9%). Почти таким же оптическим качеством обладают тонкие объекты  $L = 0,05-0,5$  мм из полистирола, изготовленные в чашках Петри, несмотря на то что у последних имеется только одна оптически высококачественная поверхность. О значительной пространственной однородности полистирола свидетельствует и квадратичная зависимость эффективности КАРС-процесса от толщины измеряемого объекта  $L = 0,05-1,5$  мм. На толстых объектах полистирола с «полосами равной толщины» (рис. 4, Б) наблюдается значительная зависимость КАРС-сигнала от пространственных координат вдоль «полос».

### Заключение

Суммируя результаты настоящей работы, можно утверждать, что КАРС-диагностика вполне пригодна для выяснения оптического качества твердотельных прозрачных объектов разной природы. Можно также привести некоторые рекомендации для предварительного подбора объектов для нелинейно-оптических исследований, связанных с нелинейной восприимчивостью третьего порядка:

1) для стеклообразных матриц «чувствительность невооруженного глаза» сравнима с поляризационным микроскопом, так как полосы равной толщины наблюдаются как глазом, так и под микроскопом, а мелкомасштабные точечные дефекты, обнаруживаемые только микроскопом, в значительной мере не влияют на эффективность процесса;

2) для толстых кристаллических объектов использование поляризационного микроскопа не дает полной картины оптического качества объектов, так как в случае несовершенных кристаллов получается оценка качества только для поверхностей, а не для более пространной внутренней части кристалла, которая определяет эффективность КАРС-процесса;

3) для тонких двулучепреломляющих кристаллов поляризационный микроскоп позволяет получить полную (по критериям КАРС) картину оптического качества объекта;

4) общим для стеклообразных и кристаллических матриц является утверждение, что дефекты оптического качества объектов, обнаруживаемые глазом, как правило, обуславливают уменьшение эффективности КАРС-процесса не менее двух порядков.

Авторы благодарны А. Фрейбергу за внимание к работе и С. Савину за помощь в измерении двухмерных спектров пространственной однородности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цернике Ф., Мидвингер Дж. Прикладная нелинейная оптика. М., Мир, 1976.
2. Кукк П. Л., Фрейберг А. М. // ФТГ, 1989, 31, вып. 9, 174.
3. Михельсоо В. Т., Клементи Т. И. // Тр. ИФ АН ЭССР, 1984, № 56, 7.
4. Рейнот Т. О., Рюнкару Э. В. // Тез. докл. VII Республ. конф. молодых ученых. Паланга, 1985, 114.
5. Бродин М. С., Марисова С. М. // Физика молекулярных кристаллов. Киев, Наукова думка, 1986, 21.
6. Силиньш Э. А. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. Рига, Зинатне, 1978, 344.

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
26/XII 1988

P. KUKK, E. REINOT, T. HALDRE

#### TAHKISE OPTILISE KVALITEEDI ANALÜÜS KARS-SPEKTROSKOPIA MEETODITEGA

Töös on kasutatud koherentse anti-Stokes—Ramani spektroskoopia (KARS) meetodeid puhaste ja lisandiga aktiveeritud kristalliliste ja klaasmaatriksite optilise kvaliteedi uurimiseks. Polüstüroolist on võimalik erinevate meetoditega valmistada optiliselt kõrgekvaliteedilised ja ruumiliselt homogeensed klaasmaatriksid. Teiselt poolt aga kajastuvad antratsseenist valmistatud molekulaarkristallide orientatsioonilistes KARS-spektrites erinevate meetoditega valmistatud kristallidele iseloomulikud defektide kontsentratsioonid. Sublimatsiooni meetodil valmistatud õhukesed (50  $\mu\text{m}$ ) kristall-liistakud on uuritud kristallide kõige kvaliteetsemad ning nad võivad töötada Fabry-Perot' etalonidena. Efektüivne väljatugevuse suurenemine kristallilises etalonis kajastub lisandi KARS-joonte ergastusspektri perioodilises sõltuvuses ergastavast lainepikkusest.

P. KUKK, E. REINOT and T. HALDRE

#### AN ANALYSIS OF OPTICAL QUALITY OF SOLID STATE SAMPLES BY MEANS OF CARS SPECTROSCOPY

Coherent Antistokes Raman Spectroscopy (CARS) methods have been used to investigate the optical quality of pure and impurity-activated glassy and crystal matrices. It is possible to make polystyrene glassy matrices for CARS measurements which have high optical quality and spatial homogeneity. However, the orientational CARS spectra of anthracene molecular crystals reflect a concentration of crystal defects resulting from the crystal growth conditions. Thin (50  $\mu\text{m}$ ) sublimated crystals have the highest optical quality and they may act as Fabry-Perrot etalons. The effective increase of the field power inside a crystal etalon can be observed in the periodical dependence of the impurity CARS line excitation profile on the pumping wavelength.