

## Особенности генерации и взаимодействия терагерцевого излучения с кристаллом бифталата натрия (NaAP)

© Ф.А. Кожевников<sup>1</sup>, В.Л. Маноменова<sup>2</sup>, Е.Б. Руднева<sup>2</sup>, Н.Н. Козлова<sup>2</sup>, А.С. Синько<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

Поступила в редакцию 02.07.2025 г.

В окончательной редакции 27.08.2025 г.

Принята к публикации 19.09.2025 г.

Исследован новый терагерцевый молекулярный кристалл бифталата натрия (NaAP). Высокодобротные ИК и КР-активные колебательные моды кристалла NaAP в терагерцевом диапазоне частот позволяют осуществлять генерацию узкополосного терагерцевого излучения при возбуждении среды сверхкороткими лазерными импульсами. Установлено, что спектральные характеристики поглощения и преломления в терагерцевом диапазоне сильно зависят от температуры и ориентации кристалла. Полученные данные позволяют считать кристалл NaAP перспективным нелинейно-оптическим материалом для терагерцевой фотоники и оптоэлектроники.

**Ключевые слова:** терагерцевое излучение, молекулярный кристалл, терагерцевая спектроскопия, нелинейно-оптическая генерация.

DOI: 10.61011/OS.2025.09.61768.8346-25

### Введение

Терагерцевый диапазон частот (0.1–10 THz) привлекает значительный научный и технологический интерес благодаря уникальным возможностям для приложений. К ним относятся фундаментальные исследования новых магнитоактивных, диэлектрических и биологических материалов [1], а также практические задачи, такие как системы мониторинга космоса [2], идентификация веществ по их характерному спектральному „отпечатку“ [3], неразрушающий контроль и системы безопасности [4]. В последние годы наряду с широкополосными системами возрастает потребность в эффективных и компактных узкополосных терагерцевых источниках. Они необходимы для развития высокоселективной резонансной спектроскопии, нелинейной терагерцевой фотоники и перспективных систем высокоскоростной беспроводной связи.

Один из подходов к созданию терагерцевых источников основан на нелинейно-оптических эффектах в кристаллах. Для этой цели исследуются различные типы материалов: неорганические диэлектрики и сегнетоэлектрики, полупроводники и органические и полуорганические молекулярные кристаллы. Характерной особенностью молекулярных кристаллов является наличие множества низкочастотных колебательных мод (фононов), связанных со слабыми межмолекулярными взаимодействиями. При возбуждении кристалла фемтосекундным лазерным импульсом возможно резонансное усиление нелинейного отклика на частотах собственных колебаний решетки, что позволяет эффективно преобра-

зовать энергию широкополосной накачки в интенсивное узкополосное терагерцевое излучение [5–7].

В рамках данного подхода перспективным классом соединений являются кислые фталаты щелочных металлов (MAP, где M = K, Rb, Na, Cs и др.), давно и успешно применяемых в различных областях оптики, например, в качестве электрооптических модуляторов и эффективных монохроматоров мягкого рентгеновского излучения [8–14]. Ранее были детально изучены их пьезоэлектрические, акустооптические и нелинейно-оптические свойства в видимом диапазоне. Однако, несмотря на столь долгую историю исследований, эти кристаллы до недавнего времени оставались практически неизученными в терагерцевом диапазоне частот. Хотя возможность генерации широкополосного терагерцевого излучения в кристалле бифталата натрия была кратко продемонстрирована ранее [15], особенности, связанные с резонансным фоновым откликом, который является ключом к созданию узкополосных источников, до сих пор не были обнаружены и соответственно не исследовались. Наши предыдущие исследования кристалла бифталата рубидия (RbAP) [6] и кристалла гидрофосфита гуанилмочевины (GUHP) [5,7] уже подтвердили высокую эффективность генерации узкополосного терагерцевого излучения в молекулярных кристаллах. В настоящей работе мы представляем всестороннее исследование молекулярного кристалла бифталата натрия (NaAP). Целью данной работы являлось изучение анизотропии спектральных характеристик генерации терагерцевого излучения в кристалле NaAP — новой эффективной среды для компактных, перестраиваемых узкополосных терагерцевых источников. Полученные результаты по-

могут углубить понимание потенциала использования кристаллов бифталата натрия в терагерцевой фотонике и оптоэлектронике.

## Методы и материалы

### Рост кристалла

Кристаллы бифталата натрия выращивали в кристаллизаторах объемом 1.5 л методом снижения температуры раствора в температурном диапазоне от 45 до 40 °С. Синтез кристаллизационных растворов проводили путем растворения соли  $C_6H_4COOH \cdot COONa$  (ОСЧ) в трижды дистиллированной воде. Перегретые на 5–7 °С выше температуры насыщения растворы подвергались фильтрации через фильтры с порами диаметром 10  $\mu m$  для очистки от механической примеси. Рост проводили в отсутствие перемешивания, в качестве затравок были использованы кристаллы, полученные спонтанным зародышеобразованием.

### Методы исследования оптических и терагерцевых свойств кристалла

В рамках экспериментов по изучению спектральных свойств пропускания в терагерцевом диапазоне применялся терагерцевый спектрометр *TeraSmart* (<sup>TM</sup>*MenloSystems*) с антеннами от <sup>TM</sup>*Fraunhofer* IIS, выступающими в роли приемников и источников. Согласно техническому паспорту, спектральный диапазон установки превышает 6 THz, динамический диапазон — более 100 dB, а частотное разрешение — менее 1.2 GHz. Из-за особенностей оптического отклика полупроводниковой подложки антенн на частоте около 4 THz в спектре терагерцевого импульса наблюдается провал, вследствие чего реальный спектральный диапазон был ограничен интервалом 0.2–3.6 THz.

Объекты исследования помещались в медную оправу, которая закреплялась на холодном пальце гелиевого криостата замкнутого цикла, способного охлаждать образцы до криогенных температур ниже 10 K. Основой криостата являются холодная голова RDK-408D2 (<sup>TM</sup>SHI Cryogenics Group) и колпак с никелированной поверхностью и отверстиями-окнами. Для контроля температуры образца использовался кремниевый диодный датчик модели DT-670-CU (<sup>TM</sup>*Lake Shore Cryotronics*) с температурным диапазоном 1.4–500 K при заявленной точности  $\pm 22$  mK.

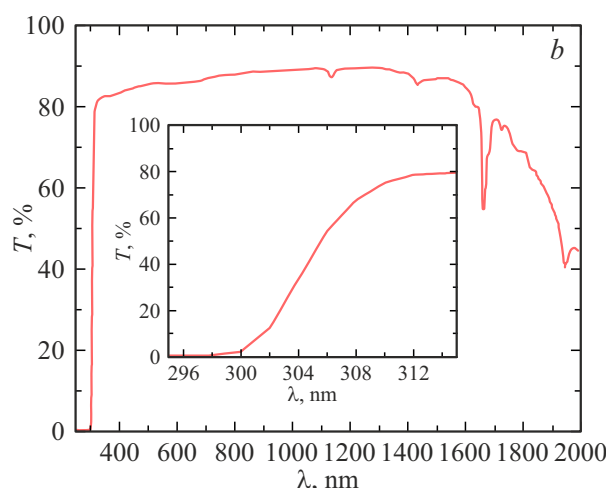
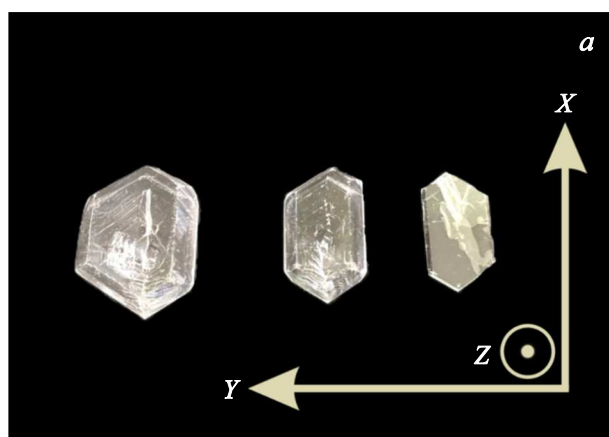
Для изучения эффекта генерации терагерцевого излучения в исследуемых образцах применялся метод терагерцевой эмиссионной спектроскопии, работающий по тем же принципам, что и классическая терагерцевая спектроскопия (THz–TDS), где источник излучения — сам объект исследования. В качестве источника возбуждающего излучения использовалась лазерная система, в которой выходной лазерный пучок формировался фемтосекундным регенеративным титан-сапфировым

усилителем *SpitfirePro* (<sup>TM</sup>*Spectra Physics*) с центральной длиной волны 802 nm, длительностью импульсов 120 fs, частотой повторения 1 kHz и энергией импульса до 1.8 mJ. Для фокусировки лазерного излучения во всех экспериментах использовалась линза с фокусным расстоянием 280 mm: образец помещался в сходящийся пучок на расстоянии 160 mm от линзы, так что на нем формировалось пятно диаметром  $\sim 2.6$  mm. Поляризация возбуждающего излучения контролировалась при помощи призмы Глана–Тейлора и пластинки  $\lambda/2$ ; поляризация терагерцевого излучения — при помощи сетчатого полиэтиленового терагерцевого поляризатора. Детектором терагерцевых импульсов служил электрооптический кристалл ZnTe (110) толщиной 1 mm в схеме балансного детектора. В качестве измерителя мощности терагерцевого излучения использовалась акустооптическая ячейка Голя (<sup>TM</sup>*Tydex*). Эксперименты по терагерцевой спектроскопии проводились в камере, заполненной сухим воздухом, что позволяло избегать влияния поглощения излучения водяными парами.

Для исследования спектральных характеристик пропускания выращенных кристаллов в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах использовался спектрофотометр <sup>TM</sup>*Shimadzu* UV-3600, способный регистрировать спектры пропускания образцов в диапазоне длин волн 185–3300 nm.

## Результаты и их обсуждение

Кристалл бифталата натрия  $C_6H_4(COOH)(COONa) \times 1/2 H_2O$  относится к полярному нецентросимметричному классу *mm2* ромбической сингонии. Данный кристалл отличается от большинства других бифталатов присутствием в кристаллической структуре молекул воды [16,17]. Для привязки кристаллофизической системы координат к кристаллографической была выбрана пространственная группа симметрии *B2ab* (№ 41), ранее установленная в [16,18,19]. Данная группа является нестандартным представлением пространственной группы *Aba2* [19] (переход из одной в другую возможен циклической перестановкой осей) и была выбрана для избежания путаницы при использовании диэлектрических и оптических свойств из предыдущих работ. Габитус выращенного кристалла NaAP аналогичен габитусу кристаллов других бифталатов [6] и представлен на рис. 1, а, где также указаны направления осей кристаллофизической системы координат выбранной пространственной группы. Кристалл уплощен в направлении [001]. За кристаллофизическую ось X принимается направление [100], которое является полярным, так как в целом структура бифталата натрия подобна структурам бифталатов  $NH_4$  и K [19,20]. Нормаль к совершенной плоскости спайности (001) принимается в кристаллах NaAP за ось Z.



**Рис. 1.** (а) Габитус кристалла NaAP и кристаллофизическая система координат XYZ, соответствующая кристаллографической *abc* (аналогичный габитус можно наблюдать для бифталата натрия в работах [14,20]). (b) Коэффициент пропускания *T* кристалла NaAP в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах длин волн в неполяризованном свете (толщина образца составляла 375  $\mu\text{m}$ ); вставка изображает спектр пропускания в диапазоне длин волн от 295 до 315 nm.

### Оптические свойства пропускания кристалла NaAP

Спектры оптического пропускания с-среза кристалла NaAP были зарегистрированы в неполяризованном свете в спектральном диапазоне 250–2000 nm (рис. 1, b). В ближней ИК области спектра наблюдаются выраженные полосы поглощения с максимумами на длинах волн около 1130, 1432, 1660 и 1945 nm. Коротковолновая граница области прозрачности (край фундаментального поглощения) для кристалла NaAP определена на длине волны 298 nm. На основе анализа края поглощения с использованием методики Таука [21] была оценена ширина запрещенной зоны. В предположении прямого разрешенного межзонного перехода  $E_g$  составило  $4.12 \pm 0.03$  eV.

### Терагерцевые свойства пропускания кристалла NaAP

Исследования спектров поглощения в терагерцевом диапазоне проводились для двух ортогональных ориентаций электрического поля терагерцевого излучения относительно кристаллооптических осей образца, обозначенных как *X* и *Y* (рис. 1, a).

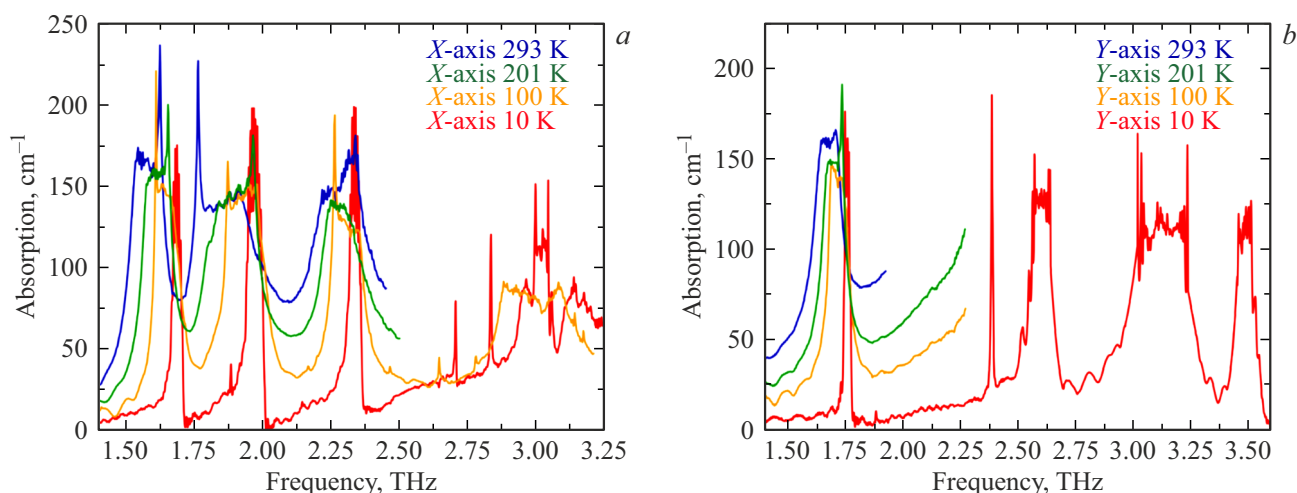
Для ориентации вдоль выделенного направления *X* при криогенной температуре 10 K в спектре коэффициента поглощения в диапазоне 0.2–3.25 THz идентифицируются шесть выраженных пиков, соответствующих активным фоновым модам (рис. 2, a). Из-за высокого уровня поглощения и соответственно ограниченного динамического диапазона терагерцевого спектрометра при комнатной температуре регистрируются только три низкочастотные фоновые моды. Для оценки температурной зависимости параметров мод, включая те пики,

интенсивность которых превышала предел регистрации (усеченные пики), их профили качественно аппроксимировались функцией Брейта–Вигнера–Фано (БВФ) [6]. Выбор данной функции был обусловлен наблюдаемой асимметрией и нелоренцевой формой пиков поглощения в исследуемом кристалле при низкой температуре. Анализ данных аппроксимации показал, что резонансные частоты всех мод демонстрируют монотонное смещение в низкочастотную область с ростом температуры. В качестве примера для фоновой моды, расположенной в области  $\sim 1.6$  THz, ее центральная частота изменяется с 1.68 THz при 10 K до 1.57 THz при 293 K.

При ориентации электрического поля терагерцевого излучения вдоль выделенного направления *Y* при 10 K в спектре поглощения также проявляются активные фоновые моды, однако их количество в частотном диапазоне 0.2–3.5 THz составило пять (рис. 2, b). Как и для *X*-направления, для качественного определения центральных частот пиков использовалась процедура аппроксимации вышеупомянутой функцией. Фоновые моды для кристаллооптической оси *Y* также демонстрируют „красное“ смещение с ростом температуры. Например, для первой наблюдаемой в данной поляризации моды ее резонансная частота изменялась с 1.76 THz при 10 K до 1.67 THz при 293 K.

Кроме того, на рис. 2 для обеих ориентаций кристалла наблюдается увеличение ширины на полувысоте линии поглощения при росте температуры, что может быть объяснено тепловым движением атомов, которое приводит к уменьшению когерентности колебаний в кристаллической решетке бифталата натрия.

Кристалл NaAP обладает совершенной спайностью вдоль плоскости (001), которая характеризуется возможностью без усилий раскалывать кристалл на тонкие пластины. Благодаря этому свойству были получены



**Рис. 2.** Спектры коэффициента поглощения по интенсивности для двух выделенных направлений  $X$  ( $a$ ) и  $Y$  ( $b$ ) кристалла NaAP толщиной  $560\ \mu\text{m}$  в терагерцевом диапазоне частот при разных температурах.

тонкие образцы исследуемого кристалла в диапазоне толщин от  $40$  до  $256\ \mu\text{m}$ . Уменьшение толщины образца сократило путь луча в кристалле и привело к увеличению динамического диапазона терагерцевого спектрометра, что позволило полностью разрешить некоторые пики для  $X$  и  $Y$  выделенных направлений. Однако из-за технических сложностей эксперименты можно было проводить только вне криостата, т.е. при температуре  $293\ \text{K}$ .

Для оси  $X$  в спектральном диапазоне  $0.2$ – $2.4\ \text{THz}$  были полностью разрешены три пика поглощения (рис. 3,  $a$ ). При аппроксимации функцией БВФ были получены точные значения центральных частот ( $1.57$ ,  $1.85$  и  $2.27\ \text{THz}$ ) и ширин на полувысоте идентифицированных пиков, на основе которых были рассчитаны параметры добротности  $Q = \nu/\Delta\nu$ . Для первого, второго и третьего пиков  $Q = 20$ ,  $13$  и  $11$  соответственно. Для оси  $Y$  в результате аппроксимации удалось охарактеризовать только первый пик в исследуемом спектральном диапазоне с центральной частотой  $1.67\ \text{THz}$ , значение  $Q$  для которого составило  $28$  (рис. 3,  $b$ ). Стоит отметить, что в случае более толстого образца, когда аппроксимация проводилась для не полностью разрешенных в рамках динамического диапазона спектрометра данных при  $293\ \text{K}$ , были рассчитаны аналогичные значения для центральных частот соответствующих пиков, что подтверждает правильность выбранной функции аппроксимации. Также стоит отметить небольшое несоответствие высокочастотного склона третьего пика для выделенного направления  $X$  ( $2.27\ \text{THz}$ ) в случае разных толщин кристалла. Оно объясняется потерей данных в центральной области пика из-за ограничений динамического диапазона и последующими ошибками при применении процедуры фурье-преобразования детектируемого временного профиля сканирующего терагерцевого импульса.

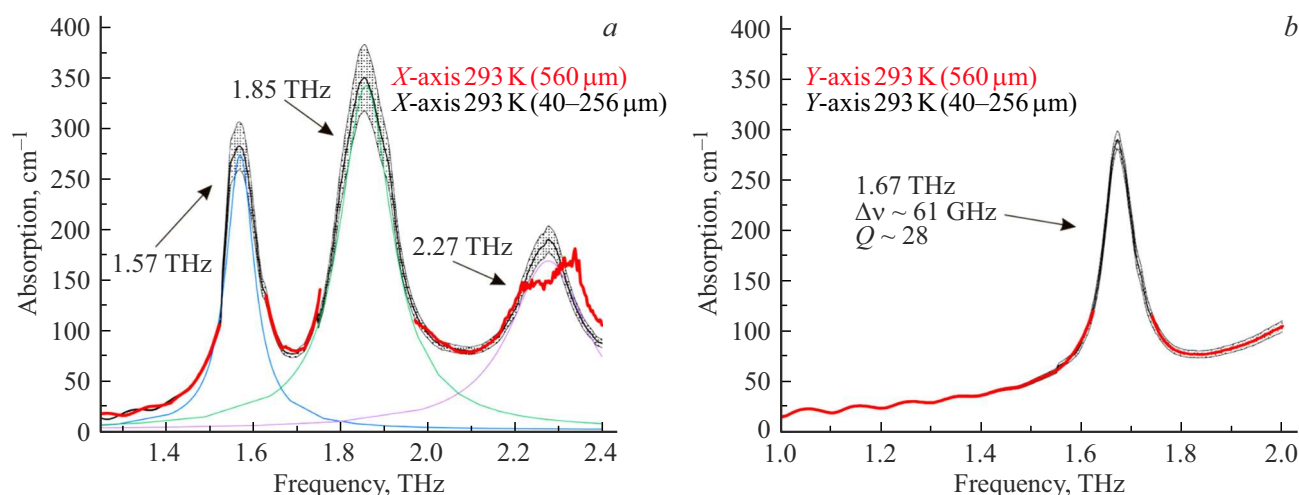
В ходе исследований также были получены данные о частотной зависимости коэффициентов преломления

кристалла NaAP. Характер изменения показателя преломления для кристалла бифталата натрия совпал с аналогичным поведением показателя преломления бифталата рубидия [6]: также наблюдаются особенности в области фоновых резонансов и монотонный рост с ростом частоты вне этих областей. Значения для оси  $Y$  превышали таковые для оси  $X$  в терагерцевом диапазоне частот вне области резонансов (область фоновых резонансов из-за ограничений динамического диапазона спектрометра не была количественно измерена).

Температурная зависимость коэффициента преломления также оказалась анизотропной: вдоль оси  $X$  наблюдалось его увеличение с ростом температуры, тогда как для  $Y$ -ориентации в области до  $\sim 1.2\ \text{THz}$ , предшествующей линии поглощения, изменения значений с температурой были незначительны. На частоте  $0.5\ \text{THz}$  вдали от фоновых резонансов можно оценить базовый уровень показателя преломления для осей  $Y$  и  $X$ :  $n_Y^{\text{THz}} = 2.58$  ( $10\ \text{K}$ ),  $2.58$  ( $100\ \text{K}$ ),  $2.59$  ( $201\ \text{K}$ ),  $2.59$  ( $293\ \text{K}$ ),  $n_X^{\text{THz}} = 1.95$  ( $10\ \text{K}$ ),  $1.97$  ( $100\ \text{K}$ ),  $2.00$  ( $201\ \text{K}$ ),  $2.05$  ( $293\ \text{K}$ ).

### Генерация терагерцевого излучения в кристалле NaAP

Генерация терагерцевого излучения в исследуемых кристаллах NaAP осуществлялась с использованием стандартной схемы, предполагающей нормальное падение возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения на поверхность образца и детектирование сгенерированного терагерцевого импульса в геометрии на пропускание. В качестве источника возбуждения использовалось излучение титан-сапфирового регенеративного лазерного усилителя с центральной длиной волны  $802\ \text{nm}$  и длительностью импульсов  $120\ \text{fs}$ . Экспериментальные исследования свойств терагерцевой генерации проводились в широком диапазоне температуры образца



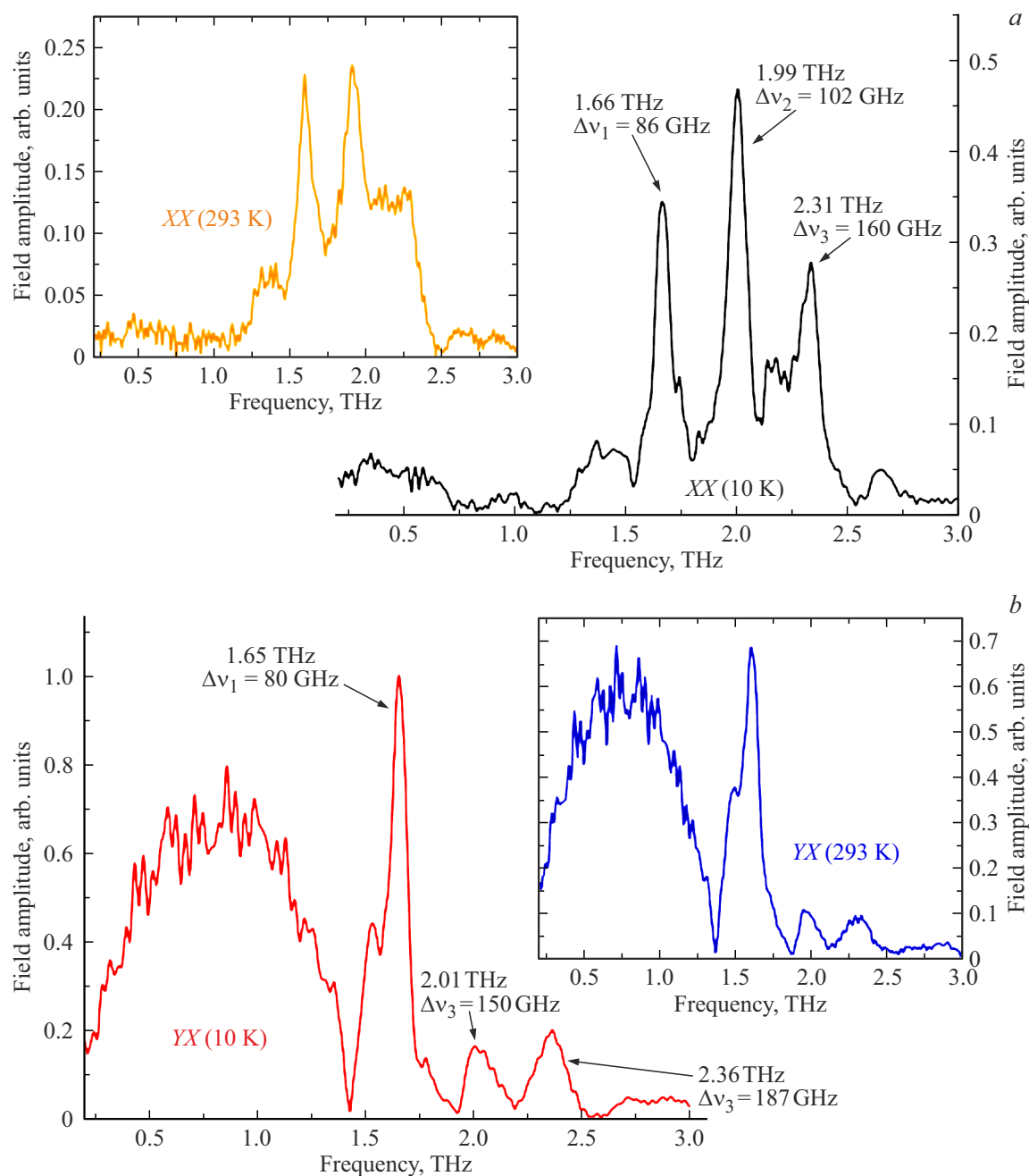
**Рис. 3.** Спектры коэффициентов поглощения по интенсивности для двух выделенных направлений  $X$  (а) и  $Y$  (b) кристалла NaAP для набора образцов в диапазоне толщин 40–256  $\mu\text{m}$  (черная линия со стандартным отклонением) и образца толщиной 560  $\mu\text{m}$  (красная линия) при температуре 293 K.

от 10 до 293 K. Временные профили поля сгенерированных в образцах NaAP терагерцевых импульсов регистрировались посредством времяразрешающего метода импульсной терагерцевой спектроскопии, основанного на электрооптическом стробировании с шагом подвижки, соответствующим 50 fs по временной шкале. Для детального изучения временных профилей и последующего анализа спектральных характеристик генерируемого терагерцевого излучения была выбрана и поддерживалась постоянная энергия импульса оптической накачки, падающего на образец, составляющая 400  $\mu\text{J}$ . Обработка полученных временных форм сигналов методом преобразования Фурье позволяла исследовать спектральные особенности процесса генерации терагерцевого излучения для различных выделенных кристаллооптических направлений и при различных температурах образца.

На рис. 4, а представлены характерные спектры терагерцевого излучения, сгенерированного в кристалле NaAP, для случая, когда поляризация как возбуждающего лазерного излучения, так и терагерцевого анализатора были ориентированы вдоль выделенного кристаллооптического направления  $X$  (далее — конфигурация  $XX$ ). Приведены данные, соответствующие двум крайним значениям температурного диапазона: 10 и 293 K. При криогенной температуре 10 K в исследованном спектральном диапазоне от 0.2 до 3 THz отчетливо наблюдаются три хорошо разрешенные линии генерации. Среди них особо выделяется второй, наиболее интенсивный пик, центральная частота которого составляет 1.99 THz, а его спектральная ширина на половине высоты (FWHM) оценена в 102 GHz. При нагревании кристалла до комнатной температуры (293 K) наблюдается значительное, в несколько раз, падение амплитуд всех зарегистрированных линий генерации. Так, к примеру, в  $XX$ -ориентации первый пик смещается в низкочастотную область с уменьшением центральной

частоты до 1.59 THz, значение его амплитуды уменьшается в 1.5 раза, а FWHM увеличивается до 120 GHz. Второй пик аналогично смещается по частоте в низкочастотную область и достигает значения 1.92 THz. FWHM также растет и достигает 190 GHz, а амплитуда аналогично первому пику падает в полтора раза. Принципиально важным является тот факт, что поведение линий генерации, а именно их центральные частоты и относительные интенсивности полностью коррелируют с данными, полученными ранее при исследовании спектров поглощения в соответствующей  $X$ -ориентации образца, что однозначно указывает на резонансный характер процесса генерации терагерцевого излучения, связанный с возбуждением одновременно ИК и КР-активных фононных мод кристалла [5,6].

На рис. 4, b представлен аналогичный набор экспериментальных данных, полученных при тех же условиях, что и для предыдущего случая, однако здесь возбуждающее лазерное излучение было поляризовано вдоль оси  $Y$ , в то время как ориентация терагерцевого анализатора сохранялась вдоль оси  $X$  (конфигурация  $YX$ ). Качественно полученные спектры генерации в этой конфигурации не демонстрируют кардинальных отличий от случая  $XX$ , однако количественные характеристики претерпевают существенные изменения. В частности, амплитуда первого, доминирующего пика генерации, расположенного на той же центральной частоте 1.65 THz, в конфигурации  $YX$  значительно, в несколько раз, увеличивается по сравнению с  $XX$ -конфигурацией, и одновременно наблюдается его заметное сужение — спектральная ширина уменьшается до 80 GHz. При этом следует обратить внимание на то, что вторая и третья, более высокочастотные, линии генерации в этой ориентации демонстрируют снижение своих амплитуд, при этом подвергаются небольшому спектральному расширению, их ширина увеличивается

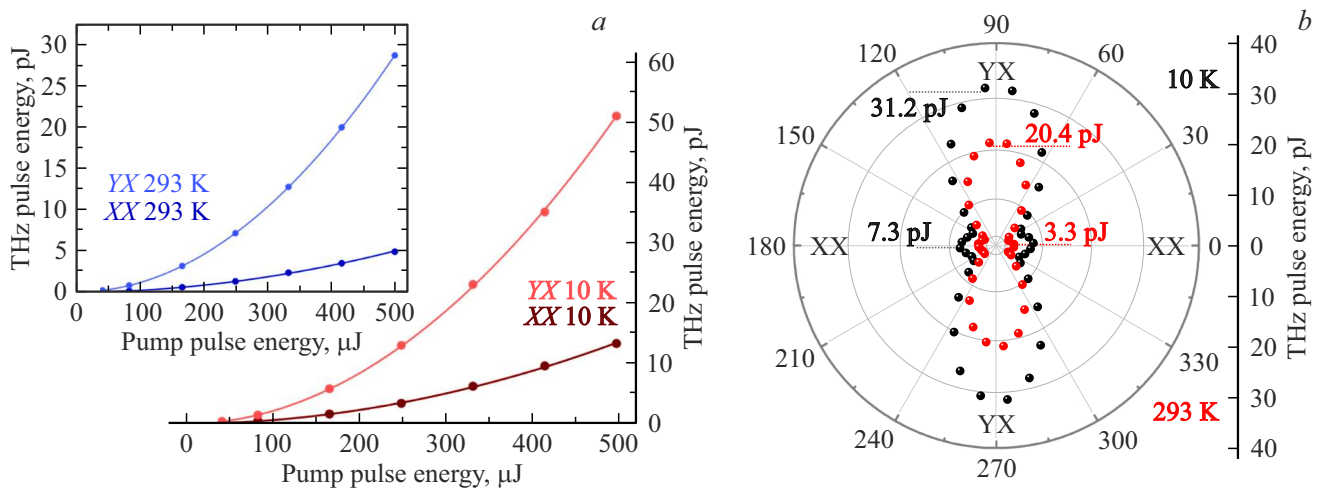


**Рис. 4.** Спектры сгенерированного в кристалле NaAP терагерцового излучения для случаев XX (a) и YX (b) при температурах 10 и 293 K.

по сравнению с XX-конфигурацией. При нагревании же кристалла YX-конфигурация демонстрирует меньшее падение амплитуд пиков относительно XX-случая, центральные частоты пиков смещаются до 1.59, 1.97 и 2.2 THz для 1-го, 2-го и 3-го пиков соответственно, а FWHM увеличиваются до 120, 200 и 290 GHz. Также стоит выделить наблюдаемую в низкочастотной области спектра, примерно от 0.2 до 1.2 THz, широкополосную компоненту генерации, которая становится более выраженной в конфигурации YX, — она характеризуется быстрым нелинейно-оптическим откликом электронной

подсистемы кристалла [5,6]. Такое перераспределение эффективности генерации объясняется различиями в дисперсионных свойствах материала для ортогональных направлений и, как следствие, разной степенью выполнения условия фазового синхронизма. Эффективность процесса оптического выпрямления требует согласования группового показателя преломления лазерной накачки ( $n_g$ ) и фазового показателя преломления генерируемой терагерцовой волны ( $n^{THz}$ ). Для кристалла NaAP показатели преломления на длине волны накачки 632.8 nm составляют  $n_x \approx 1.48$ ,  $n_y \approx 1.64$  и  $n_z \approx 1.65$  [13] (важно





**Рис. 5.** Зависимость энергии генерируемого терагерцевого излучения от энергии возбуждающего лазерного излучения (а) и от азимутального угла поляризации лазерного излучения относительно оси X (b) при температурах 10 и 293 K.

также отметить, что в указанной работе пространственная группа симметрии кристалла указана как *Aba2*, мы же приняли в качестве нормировки осей группу *B2ab*, для которой требуется циклическая перестановка осей:  $n_x \rightarrow n_y$ ,  $n_y \rightarrow n_z$ ,  $n_z \rightarrow n_x$ , а в терагерцевом диапазоне —  $n_x^{\text{THz}} \approx 1.95$  и  $n_y^{\text{THz}} \approx 2.58$  (10 K). В обеих рассматриваемых конфигурациях (XX и YX) детектируется X-компонента терагерцевого поля. Сравнивая фазовую рассогласованность, можно сделать оценку, что для конфигурации YX она меньше, чем для конфигурации XX. Поскольку фазовый синхронизм выполняется значительно лучше в YX-конфигурации, это приводит к наблюдаемому многократному росту амплитуды доминирующего пика генерации (рис. 4). Эффективность процесса генерации также в значительной мере определяется нелинейно-оптической восприимчивостью  $\chi^{(2)}$ , которая в спектральной области фоновой моды также характеризуется резонансным поведением по-разному в зависимости от выделенного направления как для терагерцевого излучения, так и для импульса накачки.

Важным дополнительным результатом является тот факт, что при ориентации терагерцевого анализатора вдоль оси Y сигнал генерации, независимо от поляризации накачки, оказался на уровне шума. Этот эффект также находит объяснение в дисперсионных свойствах кристалла. Для генерации Y-поляризованного терагерцевого излучения ( $n_y^{\text{THz}} \approx 2.58$ ) фазовая рассогласованность становится критически большой для обеих поляризаций возбуждающего лазерного излучения вдоль X и Y. Столь сильная дефазировка между импульсом накачки и генерируемой волной эффективно подавляет процесс генерации. Кроме того, полное отсутствие сигнала также может быть обусловлено правилами отбора, накладываемыми тензором нелинейной восприимчивости  $\chi^{(2)}$ , компоненты которого, отвечающие за генерацию Y-поляризованного поля, могут быть пренебрежимо малы [6].

На рис. 5, а представлены результаты экспериментального исследования зависимостей энергии терагерцевых импульсов, сгенерированных в монокристалле NaAP, от энергии и поляризации возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения в случаях XY- и XX-ориентации установки при 10 и 293 K. Важной выявленной особенностью является то, что при температуре 10 K регистрируемая энергия терагерцевого импульса оказывается заметно выше при использовании конфигурации YX по сравнению с конфигурацией XX. Эта же самая тенденция в поведении эффективности генерации сохраняется и при повышении температуры образца до комнатной (293 K), хотя абсолютные значения энергии сгенерированного терагерцевого импульса при этом закономерно уменьшаются в несколько раз. Это может быть обусловлено, в частности, ростом поглощения на терагерцевых частотах и изменением условий фазового синхронизма. В рамках проведенных в настоящей работе измерений была достигнута максимальная энергия сгенерированного терагерцевого излучения 52 pJ при энергии оптической накачки 500 μJ. Следует отметить, что в данных экспериментах не преследовалась цель оптимизации и достижения максимальной эффективности преобразования, поэтому, учитывая возможность дальнейшего увеличения энергии накачки вплоть до порога лазерного разрушения кристалла, можно ожидать потенциально значительно большей эффективности генерации терагерцевого излучения. Полученная экспериментально зависимость энергии терагерцевых импульсов от энергии возбуждающего лазерного импульса, как видно из рисунка, с хорошей степенью сходимости аппроксимируется квадратичной функцией. Такое поведение является характерным признаком нелинейно-оптического отклика второго порядка (квадратичной нелинейности), лежащего в основе наблюдаемой генерации терагерцевого излучения, например, посредством эффекта оптического выпрямления [6].

Было проведено измерение зависимости эффективности генерации от ориентации поляризации возбуждающего лазерного излучения относительно кристаллооптических осей при энергии накачки  $400\text{ }\mu\text{J}$  (рис. 5, *b*). В ходе этих измерений поляризация лазерного излучения накачки вращалась на  $360^\circ$ , начиная от ориентации, соответствующей ранее описанной конфигурации ХХ (поляризация накачки и анализатора параллельны оси Х кристалла), и последовательно проходя через все промежуточные углы, чтобы в итоге вернуться к исходной конфигурации. Важно отметить, что для регистрации средней мощности генерируемого терагерцевого излучения в этих экспериментах, как и при исследовании зависимости энергии терагерцевого импульса от энергии накачки, использовалась ячейка Голея, а параметры самого лазерного возбуждения (длина волны, длительность и энергия импульса) поддерживались идентичными тем, что применялись в предыдущих измерениях для обеспечения сопоставимости результатов. Анализ полученных угловых зависимостей выявил четко выраженную анизотропию эффективности генерации терагерцевого излучения. В частности, при криогенной температуре образца 10 К было установлено, что конфигурация, при которой поляризация накачки ориентирована вдоль оси Y, а поляризация терагерцевого анализатора — вдоль оси X, характеризуется значительно большим значением энергии генерируемого терагерцевого излучения — до  $31.2\text{ pJ}$ . В то же время для ортогональной ориентации накачки вдоль оси X (конфигурация ХХ), детектируемая энергия терагерцевого излучения оказывалась существенно меньше и составляла порядка  $7.3\text{ pJ}$ . Эти наблюдения находятся в полном согласии с ранее полученными данными по исследованию зависимости энергии терагерцевого импульса от энергии накачки, где было показано, что аппроксимирующая параболическая зависимость для YX-конфигурации располагалась значительно выше аналогичной зависимости для ХХ-конфигурации, указывая на более высокую эффективность нелинейного преобразования. Общая тенденция анизотропной генерации и ее зависимость от температуры сохраняется и при повышении температуры образца до комнатной (293 К). Аналогично криогенным условиям наблюдается падение абсолютных значений детектируемых энергий терагерцевого излучения (до  $20.4\text{ pJ}$  для YX-ориентированной накачки и до  $3.3\text{ pJ}$  для ХХ-ориентированной накачки при 293 К). Тем не менее даже при комнатной температуре конфигурация с поляризацией накачки, близкой к оси Y (при X-анализаторе), продолжает демонстрировать существенно более высокие значения генерируемого терагерцевого излучения по сравнению с конфигурацией, где накачка поляризована вдоль оси X, подтверждая сохранение выраженной анизотропии нелинейно-оптического отклика кристалла NaAP в широком температурном диапазоне.

## Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследования нового нелинейно-оптического источника — молекулярного кристалла бифталата натрия — и впервые продемонстрирована его высокая эффективность для генерации узкополосного терагерцевого излучения.

Установлено, что наличие в кристалле набора высокодобротных и одновременно ИК и КР-активных фононных мод позволяет при возбуждении сверхкороткими лазерными импульсами реализовать режим резонансного оптического выпрямления. Это позволяет осуществить генерацию терагерцевого излучения с минимальной спектральной шириной линии порядка 80 GHz. Пр продемонстрирована сильная анизотропия процесса генерации: выбором поляризации лазерной накачки удастся не только в несколько раз увеличить общую эффективность преобразования, но и управлять распределением энергии между генерируемыми спектральными линиями. Показано, что спектральные характеристики как поглощения, так и генерации сильно зависят от температуры, что открывает возможность для температурной перестройки центральной частоты излучения.

Таким образом, исследованная возможность генерации узкополосного терагерцевого излучения, а также возможность управления его характеристиками через поляризацию накачки и температуру делают кристалл NaAP перспективным материалом для создания компактных терагерцевых источников.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“ в части выращивания образцов кристаллов и проведения исследований по терагерцевой спектроскопии и в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова в части исследования свойств генерации терагерцевого излучения.

## Список литературы

- [1] A. Leitenstorfer, A.S. Moskalenko, T. Kampfrath, J. Kono, E. Castro-Camus, K. Peng, N. Qureshi, D. Turchinovich, K. Tanaka, A.G. Markelz, M. Havenith, C. Hough, H.J. Joyce, W.J. Padilla, B. Zhou, K.-Y. Kim, X.-C. Zhang, P.U. Jepsen, S. Dhillon, M. Vitiello, E. Linfield, A.G. Davies, M.C. Hoffmann, R. Lewis, M. Tonouchi, P. Klarskov, T.S. Seifert, Y.A. Gerasimenko, D. Mihailovic, R. Huber, J.L. Bolland, O. Mitrofanov, P. Dean, B.N. Ellison, P.G. Huggard, S.P. Rea, C. Walker, D.T. Leisawitz, J.R. Gao, C. Li, Q. Chen, G. Valušis, V.P. Wallace, E. Pickwell-MacPherson, X. Shang, J. Hesler, N. Ridler, C.C. Renaud, I. Kallfass, T. Nagatsuma, J.A. Zeitler, D. Arnone,



- M.B. Johnston, J. Cunningham. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **56** (22), 223001 (2023). DOI: 10.1088/1361-6463/acbe4c
- [2] S.S. Dhillon, M.S. Vitiello, E.H. Linfield, A.G. Davies, M.C. Hoffmann, J. Booske, C. Paoloni, M. Gensch, P. Weightman, G.P. Williams, E. Castro-Camus, D.R.S. Cumming, F. Simoens, I. Escorcia-Carranza, J. Grant, S. Lucyszyn, M. Kuwata-Gonokami, K. Konishi, M. Koch, C.A. Schmuttenmaer, T.L. Cocker, R. Huber, A.G. Markelz, Z.D. Taylor, V.P. Wallace, J.A. Zeitler, J. Sibik, T.M. Korter, B. Ellison, S. Rea, P. Goldsmith, K.B. Cooper, R. Appleby, D. Pardo, P.G. Huggard, V. Krozer, H. Shams, M. Fice, C. Renaud, A. Seeds, A. Stöhr, M. Naftaly, N. Ridler, R. Clarke, J.E. Cunningham, M.B. Johnston. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50** (4), 043001 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/50/4/043001
- [3] M. Takahashi. *Crystals*, **4** (2), 74–103 (2014). DOI: 10.3390/cryst4020074
- [4] X. Fu, Y. Liu, Q. Chen, Y. Fu, T.J. Cui. *Front. Phys.*, **10**, 869537 (2022). DOI: 10.3389/fphy.2022.869537
- [5] A.S. Sinko, N.V. Surovtsev, A.V. Kargovsky, N.A. Nikolaev, V.L. Manomenova, N.N. Kozlova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin, A.P. Shkurinov. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, **13** (5), 526–538 (2023). DOI: 10.1109/TTHZ.2023.3286662
- [6] A.S. Sinko, N.N. Kozlova, V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin, N.E. Novikova, Ph.A. Kozhevnikov, M.R. Konnikova, A.P. Shkurinov. *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, **18** (6), 1516–1529 (2024). DOI: 10.1134/S1027451024701490
- [7] A. Sinko, P. Solyankin, A. Kargovsky, V. Manomenova, E. Rudneva, N. Kozlova, N. Sorokina, F. Minakov, S. Kuznetsov, N. Nikolaev, N. Surovtsev, I. Ozheredov, A. Voloshin, A. Shkurinov. *Sci. Rep.*, **11** (1), 23433 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-02862-3
- [8] N. Kejalakshmy, K. Srinivasan. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36** (15), 1778 (2003). DOI: 10.1088/0022-3727/36/15/305
- [9] Г.С. Беликова, Л.М. Беляев, М.П. Головей, Ю.В. Писаревский, И.М. Сильвестрова, Т.И. Турская. *Кристаллография*, **19** (3), 566–572 (1974).
- [10] Л.М. Беляев, Г.С. Беликова, А.Б. Гильварг, И.М. Сильвестрова. *Кристаллография*, **14** (4), 645–651 (1969).
- [11] M. Barsukova, G. Belikova, L. Belyaev, V. Boiko, A. Gil'varg, S. Pikuz, A. Faenov, A. Chugunov. *Instrum. Exp. Tech.*, **23** (4), 1028 (1980).
- [12] K. Yamashita, M. Watanabe, O. Matsudo, J. Yamazaki, I. Hatsukade, T. Ishigami, S. Takahama, K. Tamura, M. Ohtani. *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1), 1217–1220 (1992). DOI: 10.1063/1.1143087
- [13] A. Miniewicz, S. Bartkiewicz. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **2** (4), 157–163 (1993). DOI: 10.1002/amo.860020402
- [14] S. Chandran, R. Paulraj, P. Ramasamy, K.K. Maurya. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **27**, 1383–1390 (2017). DOI: 10.1007/s10904-017-0592-y
- [15] S. Yadav, M. Kumari, D. Nayak, G. Moona, R. Sharma, N. Vijayan, M. Jewariya. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **31** (02), 2230001 (2022). DOI: 10.1142/S0218863522300018
- [16] R.A. Smith. *Structural Science*, **31** (9), 2345–2347 (1975). DOI: 10.1107/S0567740875007546
- [17] Ю.А. Соколов, В.Ю. Галицкий, Г.С. Беликова, Т.М. Охрименко. *Кристаллография*, **21** (4), 836–837 (1976).
- [18] Y. Okaya, R. Pepinsky. *Acta Crystallogr.*, **10** (4), 324–328 (1957). DOI: 10.1107/S0365110X57000936
- [19] В.Ф. Березницкая, В.И. Андрианов, В.И. Симонов. *Кристаллография*, **21** (5), 922–928 (1976).
- [20] H. Schwarz, R. Fiedler, H. Follner. *Cryst. Res. Technol.*, **20** (3), 351–359 (1985). DOI: 10.1002/crat.2170200310
- [21] J. Klein, L. Kampermann, B. Mockenhaupt, M. Behrens, J. Strunk, G. Bacher. *Adv. Funct. Mater.*, **33** (47), 2304523 (2023). DOI: 10.1002/adfm.202304523