

## НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

# Высокоэффективная генерация гармоник в политиофене

Н.Т.Васенин, А.В.Иваненко, В.М.Клементьев, Л.В.Кулик,  
Д.А.Невоструев, Б.Н.Нюшков, С.И.Трашкеев, М.Н.Хомяков

*Сообщается о наблюдении высокоэффективной генерации гармоник в полупроводниковом полимере RR-P3HT (regioregular poly (3-hexylthiophene)), проявляющем высокую нелинейную восприимчивость ( $\chi^{(2)} > 10^{-6}$  м/В) при накачке импульсным излучением волоконного лазера. Эффективность генерации гармоник в RR-P3HT оказывается сравнимой или выше, чем у жидких кристаллов, которые использовались в опорных экспериментах для оценки восприимчивости (квадратичная восприимчивость нематического жидкого кристалла, НЖК 1289,  $\chi^{(2)} \approx 2 \times 10^{-6}$  м/В). Генерация в политиофене со случайной структурой RRa-P3HT (regiorandom poly (3-hexylthiophene)) при тех же мощностях излучения накачки не наблюдалась. Экспериментально продемонстрировано, что условием для получения генерации второй и третьей гармоник в полимерной среде наряду с высокой плотностью мощности накачивающего излучения является наличие высокого градиента плотности мощности (более  $10^{13}$  Вт/м<sup>3</sup>). Предварительный теоретический анализ позволяет предположить, что в нелинейное преобразование излучения в полупроводниковых полимерных средах существенный вклад может вносить квадрупольный механизм, являющийся следствием регулярности структуры RR-P3HT в тонком слое, прилегающем к стенке.*

**Ключевые слова:** нелинейная оптика, генерация гармоник, политиофен, жидкие кристаллы.

### 1. Введение

За последние несколько десятилетий полимерная (органическая) электроника приобрела актуальность для многих новых областей исследований и технологий [1]. Прежде всего это связано с относительно простыми способами обработки и изготовления полимерных элементов, сочетающих свойства неорганических проводников и полупроводников. Использование этих способов, совместно с современными нанотехнологиями, привело к созданию органических электронных и электрооптических аналогов традиционных устройств. Несмотря на очевидные успехи применения органических полупро-

дников в электронных устройствах, некоторые предсказанные и ожидаемые свойства либо не были обнаружены, либо имели неудовлетворительные характеристики для технологического применения. В частности, к ним относятся нелинейно-оптические свойства электронной природы (электронная нелинейность), обеспечивающие частотное преобразование излучения. Интерес исследователей, работающих в области нелинейной оптики, к органическим материалам заметно упал за последние 30 лет. Наиболее полный обзор достижений в этой области к 1987–1990 гг. можно найти в двухтомной монографии [2], а единую картину оптической нелинейности для обоих классов сред – органических и неорганических – в работе [3].

В этих и других подобных работах полупроводниковые органические среды в отдельный подкласс не выделяются и математические модели нелинейности строятся на основе разложения поляризуемости по степеням только электрического поля, т.е. принимается во внимание дипольная поляризуемость (дипольная модель). В более поздних работах [4, 5] рассматривается конкретный материал – политиофен, но результаты анализируются на основе той же дипольной модели. Результатом исследований нелинейно-оптических свойств различных полимерных материалов является достижение нелинейной восприимчивости (например, для NPP (N-(4-nitrophenyl)-L-prolinol)  $\chi^{(2)} \approx 10^{-11}$  м/В [2]), ненамного превышающей аналогичные значения для неорганических сред. Из работ [2–4] следует довольно пессимистичный вывод, наиболее четко сформулированный в [3], о технологической нецелесообразности использования полимеров в нелинейно-оптических устройствах. Тем не менее работы в этой области продолжаются, хотя и не так интенсивно, как ранее.

Большие нерезонансные нелинейные восприимчивости при объемной генерации комбинированных частот

**Н.Т.Васенин, В.М.Клементьев, М.Н.Хомяков.** Институт лазерной физики СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 13/3; e-mail: vasennin@mail.ru

**А.В.Иваненко.** Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2; e-mail: vanenko.aleksey@gmail.com

**Л.В.Кулик.** Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3; e-mail: chemphy@kinetics.nsc.ru

**Д.А.Невоструев.** Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2; Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3

**Б.Н.Нюшков.** Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2; Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630092 Новосибирск, просп. К.Маркса, 20; e-mail: borisn@ngs.ru

**С.И.Трашкеев.** Институт лазерной физики СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 13/3; Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3; e-mail: sitskv@mail.ru

Поступила в редакцию 17 декабря 2020 г., после доработки – 4 марта 2021 г.

(резонансные в работе не рассматриваются), превышающие на несколько порядков восприимчивости в твердых органических и неорганических полупроводниках, отмечены в термотропных жидких кристаллах (ЖК) нематического типа [6, 7]. Оптическая нелинейность в ЖК относится по своей природе к комбинированной ориентационно-электронной нелинейности и при моделировании требует учета членов разложения поляризуемости не только по степеням электрического поля (дипольная составляющая), но и по его градиентам (квадрупольный тип поляризуемости) [8–10]. Чистые (без растворителей, красителей, нано- и полимерных добавок) термотропные ЖК не относятся к полимерным средам и не имеют полупроводниковых свойств твердых кристаллов. Тем не менее ориентационные структуры в ЖК (молекулы выстроены вдоль выделенного направления) можно в какой-то степени отождествить с молекулярной цепочкой. Исходя из этого можно предположить наличие больших нерезонансных нелинейностей в полимерах, обладающих полупроводящими свойствами. В частности некоторые полимеры являются в исходном состоянии жидкими кристаллами, так называемые полимерные ЖК, часть из них относится к лиотропным ЖК [8], т.е. их ориентационные свойства появляются только в растворе с определенной концентрацией. Исследуемый нами политиофен с гексильными заместителями (региорегулярный поли-3-гексилтиофен RR-P3HT), хорошо растворим в неполярных органических растворителях [11], в отличие от незамещенного политиофена, использованного в [12]. В растворах RR-P3HT может проявлять свойства лиотропного ЖК [13]. В настоящей работе использовался политиофен в твердой фазе после высушивания растворителя (хлороформ) в течение не менее суток.

Таким образом, полимеры могут стать «новой», более технологичной нелинейно-оптической средой, т.к. многие из них по сравнению с ЖК – твердые, а часть из них растворима [4]. Растворимость полимера упрощает технологию приготовления из них образцов [1], а твердость, в отличие от жидкокристалличности с большими ориентационными пространственными и временными флуктуациями, приводит к существенному уменьшению рассеяния и нестабильности генерации.

В работе [4] исследовалась генерация третьей гармоники (ГТГ) в политиофене RR-P3HT и была измерена кубическая нелинейная восприимчивость  $\chi^{(3)}$ , составившая  $\sim 10^{-19} \text{ м}^2/\text{В}^2$ , т.е. она оказалась меньше, чем в неорганических полупроводниках (в GaAs  $\chi^{(3)} \approx 10^{-18} \text{ м}^2/\text{В}^2$ ) [15]; такая нелинейная восприимчивость явно недостаточна для технологических приложений. В работе [5] наблюдалась одновременная генерация второй и третьей гармоник, с помощью которой изучались фотоэлектрические свойства смесей RR-P3HT с фуллеренами, однако оценки для нелинейных восприимчивостей не приведены.

В настоящей работе впервые показано, что условием для получения более эффективной, чем в предыдущих исследованиях, генерации гармоник в полимерной среде является наличие высокого градиента плотности мощности (более  $10^{13} \text{ Вт}/\text{м}^3$ ), а не только высокий уровень плотности мощности накачивающего излучения. В полимере RR-P3HT обнаружены условия генерации гармоник, реализующие восприимчивости  $\chi^{(2)} > 10^{-6} \text{ м}/\text{В}$  при накачке импульсным излучением волоконного лазера. Эффективность генерации гармоник в RR-P3HT оказывается близкой или даже выше, чем у жидких кристаллов [6, 7],

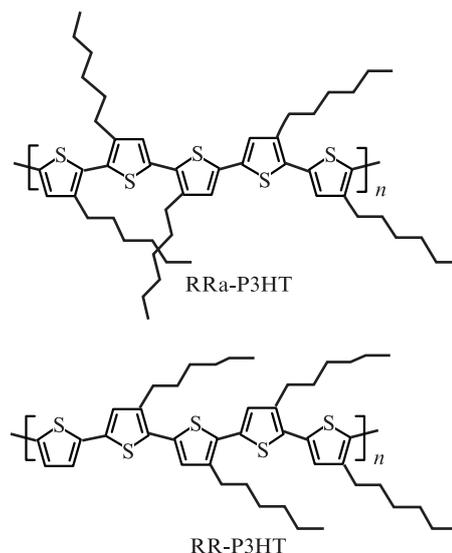


Рис.1. Расположение гексильных заместителей в RRa-P3HT и RR-P3HT.

используемых в сравнительных экспериментах для оценки восприимчивостей. Из предварительного теоретического анализа полученных результатов следует, что в нелинейное преобразование излучения в полимерных средах существенный вклад вносит квадрупольный механизм, являющийся следствием регулярности структуры RR-P3HT в тонком слое, прилегающем к подложке.

Структурно RR-P3HT, в отличие от его региорандомного полностью аморфного аналога (RRa-P3HT), является «полукристаллическим» [1]. В пленках RR-P3HT кристаллические области размером от ста нанометров до микрометра чередуются (хаотично перемешаны) с аморфными областями. Соотношение объемов аморфных и кристаллических областей зависит от способа приготовления пленки RR-P3HT и его термической истории. Химические структуры RR-P3HT и RRa-P3HT различаются расположением гексильных заместителей (рис.1). Отметим, что в соответствии с правилами Евросоюза (EC Regulation No. 1272/2008) RR-P3HT и RRa-P3HT являются нетоксичными, экологически безопасными веществами.

## 2. Особенности генерации гармоник в органических полимерах и жидких кристаллах

Внимание к вопросам нелинейной оптики органических сред [1–4, 16, 17] обусловлено, прежде всего, возможностью обнаружения в них больших (по сравнению с неорганическими материалами) коэффициентов нелинейных восприимчивостей. Однако до сих пор не получено органическое вещество, удовлетворяющее всем необходимым требованиям прикладной нелинейной оптики. В работе [4], посвященной исследованию ГТГ в самом перспективном полупроводящем полимере – региорегулярном поли-3-гексилтиофене (RR-P3HT) (regioregular poly-3-hexylthiophene), на основе сравнительных экспериментов показано, что коэффициент восприимчивости для третьей гармоники (ТГ) ниже, чем для GaAs. Тем не менее теоретические предпосылки, приводимые для полупроводниковых полимеров [2, 16, 17], вполне обоснованы, а причиной отсутствия экспериментальных данных,

подтверждающих высокую нелинейность, может быть отсутствие учета специфических свойств полимеров, отличающих их от твердых неорганических кристаллов. Для учета таких свойств, на наш взгляд, следовало бы исходить из аналогии с высокоэффективным частотным преобразованием излучения в ЖК [9, 18], несмотря на различие в агрегатных состояниях ЖК и твердых полимеров [19].

При объемной генерации гармоник в ЖК есть ряд особенностей, отсутствующих в неорганических материалах [20]. В частности недеформированный (однородный) нематический ЖК (НЖК) в объеме не имеет центров инверсии. Но ЖК, в отличие от твердых кристаллов, относятся к так называемым мягким средам, и их структура вместе с симметрией в объеме может легко меняться под действием внешних факторов. К ним относятся и влияния, которые можно объединить одним термином – нелинейное самовоздействие излучения [21]. В результате генерация четных гармоник условно разбивается на два последовательных этапа: вначале под действием электрического поля волны происходит объемная деформация, как правило, приводящая к изменениям однородного направления оптической оси (директора) НЖК в пространстве и снимающая центральную симметрию, затем, как и в твердых кристаллах за счет электронов, – нелинейная генерация четных гармоник. В частности пороги генерации, как правило, определяются порогами начала деформации структуры ЖК. Здесь важно то, что для эффективной ГВГ (как и для ГТГ, но без требований к симметрии) необходимо соответствующее изменение структуры ЖК. Вопросы генерации гармоник в ЖК были рассмотрены в [22], где в основу была положена аналогия с неорганическими кристаллами и не рассматривались ориентационные процессы нелинейного самовоздействия волны.

Особенности нелинейно-оптических свойств ЖК, в том числе и большая (на несколько порядков больше, чем у неорганических кристаллов) нелинейная восприимчивость, обусловлены ориентационной структурой нематического и смектического жидкокристаллического состояния [6, 7, 18, 20, 23], которая в какой-то степени аналогична планарной структуре молекул RR-РЗНТ в области, контактирующей с подложкой [1]. В соответствии с этим, как и в работе [20] для ЖК, нами было сделано предположение о квадрупольном механизме генерации и, как следствие, о влиянии на частотное преобразование излучения в политиофене дополнительного фактора – градиента интенсивности (или градиента электрического поля) накачивающего излучения. Как и ожидалось, эффективность преобразования излучения в гармоники достаточно сильно зависит от этого фактора.

### 3. Эксперимент

В качестве источника накачки в экспериментах использовалась волоконная импульсная лазерная система (лазер + усилитель) с длиной волны излучения  $\lambda \approx 1560$  нм. Схема экспериментальной установки приведена на рис.2. Частота следования импульсов 15.6 МГц, длительность 50 пс, средняя мощность излучения 400 мВт, пиковая мощность  $\sim 480$  Вт, энергия в импульсе  $\sim 25$  нДж. На выходе лазерной системы для управления поляризационным состоянием излучения располагался волоконный контроллер. В установке использовалось стандартное волокно SMF-28e с диаметром сердцевинки  $w_0 =$

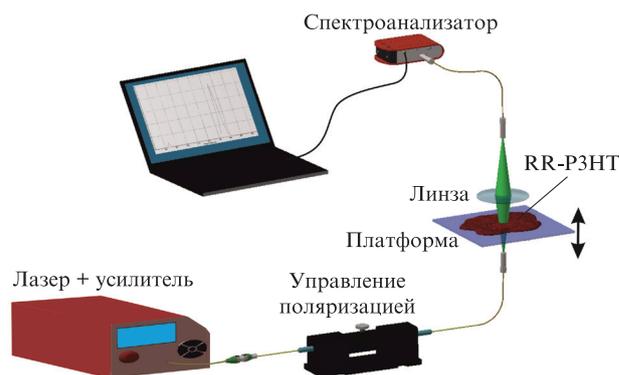


Рис.2. Схематическое изображение экспериментальной установки.

8.2 мкм. Выходной торец волокна контроллера поляризации формировал расходящийся конический пучок с профилем, близким к гауссову, и шириной на торце, совпадающей с  $w_0$ . Генерация ВГ ( $\lambda/2 = 780$  нм) за счет собственной нелинейности лазера накачки в среднем не превышала 20–30 пВт, при этом ГТГ не наблюдалась. Спектр проходящего излучения в видимом и ближнем ИК диапазонах регистрировался спектрометром QEPPro (Ocean Optics). Для измерения интенсивности вместо спектрометра устанавливался измеритель мощности с фильтрами для выделения излучения гармоник.

Региорегулярный РЗНТ с регулярностью свыше 98.5% (Ossila Ltd) использовался без дополнительной очистки, другие необходимые реактивы – ацетон, этанол и хлороформ (Sigma Aldrich) – дополнительной очистке также не подвергались. Стекло и кварцевые подложки очищали механически в растворе моющего средства, а затем их обрабатывали ультразвуком в дистиллированной воде, ацетоне и этаноле в течение 10 мин на каждом этапе. В конце процесса очистки подложки сушили в потоке чистого воздуха и обрабатывали в течение 30 мин УФ лампой на воздухе, что приводило к генерации озона. Остатки органических веществ на подложке при взаимодействии с озоном окислялись. Растворы RR-РЗНТ приготавливали растворением 1.7 мг RR-РЗНТ в 1 мл хлороформа путем нагревания в течение 2 мин при 60 °С. Для изготовления слоя RR-РЗНТ 300 мкл раствора наносили на подложку с размерами 23 × 23 мм. Полученный после испарения хлороформа слой имел равномерный коричнево-золотистый цвет. Чтобы получить пленки RR-РЗНТ большей толщины концентрация этого полимера в растворе пропорционально увеличивалась.

В сравнительных экспериментах использовался без какой-либо очистки НЖК – коммерческая смесь бифинилов НЖК 1289 (НИОПИК, Россия).

Для исследования зависимостей генерации гармоник от параметров накачивающего излучения подложка с RR-РЗНТ могла перемещаться с помощью микрометрической платформы, изменяя свое положение (расстояние  $h$ ) относительно неподвижного торца оптоволокна. Такое перемещение позволяло плавно изменять диаметр гауссова пучка  $w$  накачивающего излучения, падающего на образец. Используемое в экспериментах лазерное и диагностирующее оборудование не выявило генерации гармоник от чистых подложек и других элементов установки.

Характерный спектр пропускания приготовленных образцов политиофена приведен на рис.3. Видно, что с учетом рассеяния и френелевского отражения от границ в области накачки ( $\lambda = 1560$  нм) и второй гармоники ( $\lambda/2 =$

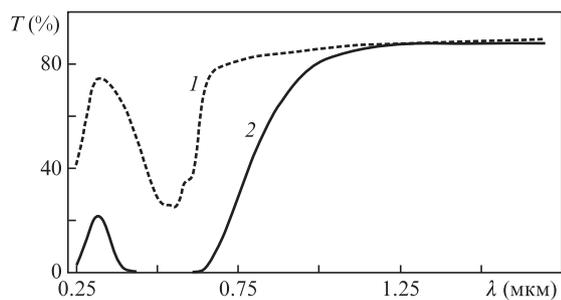


Рис.3. Спектры пропускания пленки RR-P3NT толщиной 0.12 (1) и 0.7 мкм (2) на стеклянной подложке.

780 нм) образец достаточно прозрачен. На длине волны ТГ ( $\lambda/3 = 520$  нм) имеется существенное поглощение, влияние которого на ГТГ будет обсуждаться ниже.

Толщина пленок RR-P3NT измерялась с помощью сканирующего нанотвердомера «Наноскан-3D» (<http://nanoscan.info/>). Для этого на поверхность образца алмазным наконечником наносилась царапина – так, чтобы происходило отслоение полимерной пленки от твердой подложки. Для визуализации остаточного следа царапины и определения толщины пленки использовался тот же прибор в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ) (рис.4). Видимая неоднородность – следствие выдавливания полимера при нанесении царапины. Используемое оборудование позволяло практически локально определять толщину покрытия с погрешностью не хуже 5%. После нескольких измерений за толщину пленки принималась средняя по всем измерениям величина.

Для сравнительных экспериментов использовалась схема, аналогичная схеме из [18]. Капля раствора полистирола или ЖК наносилась на полированный торец телекоммуникационного оптоволоконного коннектора (керамическая ферула, диаметр 2.4 мм) типа FC/PC (плоский торец без скоса) с одномодовым волокном (рис.5). Волокно с внешним диаметром  $\sim 100$  мкм находилось в центре, внутри ферулы. Вначале проводились эксперименты с полистиролом, раствор которого предельно освобождался от растворителя (высушивался). Затем измерялась толщина покрытия (см. выше). После этого торец ферулы тщательно очищался, на него капельным способом наносился НЖК 1289 и осуществлялись необходимые оптические измерения. В заключение с исполь-

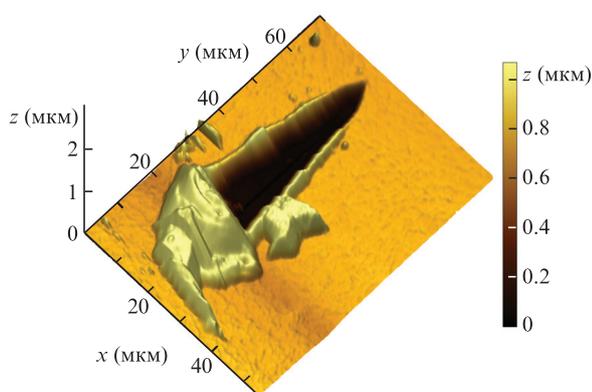


Рис.4. АСМ-изображение остаточного следа царапины в пленке RR-P3NT на кварцевой подложке. Толщина однородного слоя  $\sim 0.7$  мкм. Цветные варианты рис.4, 6 и 8 помещены на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

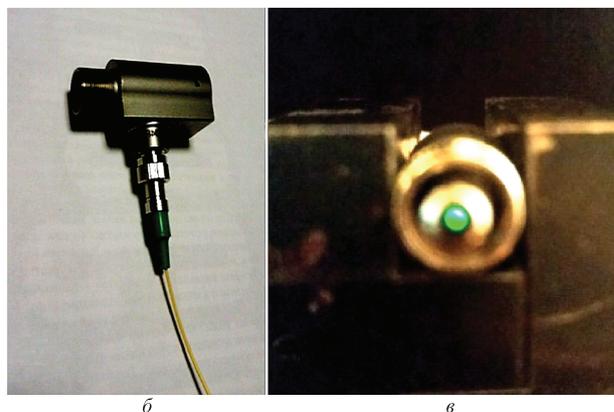
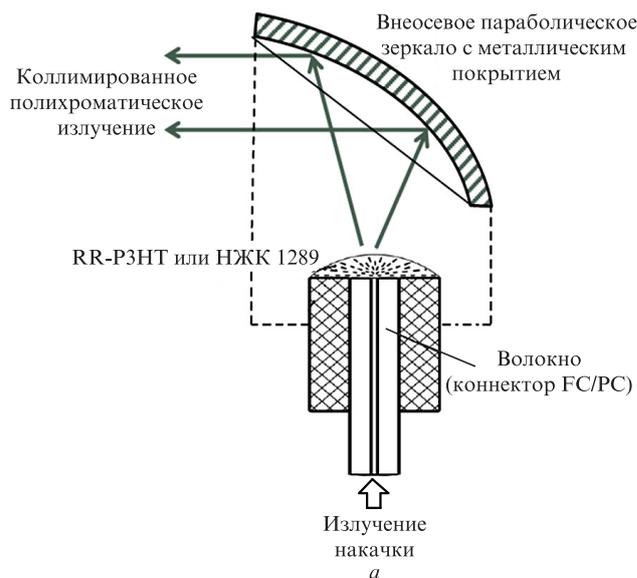


Рис.5. Схема образца с исследуемой средой (полистирол или ЖК), наносимой на торец коннектора оптоволоконного кабеля (а). На фотографиях приведены внешний вид собранного образца с подводимым излучением волокном и коллиматором (б) и коннектор без коллиматора, излучающий ТГ от RR-P3NT (в).

зованием горизонтального микроскопа с CCD-камерой измерялась толщина ЖК. Дополнительное преимущество использованной измерительной методики заключается в том, что непосредственный контакт исследуемых сред с керамической ферулой обеспечивает достаточный теплоотвод, исключающий перегрев образцов.

#### 4. Результаты эксперимента

Характерные спектры вне области длины волны накачивающего излучения ( $\lambda = 1560$  нм), падающего на образец со стороны, на которую нанесен полистирол, для пленки RR-P3NT толщиной  $d \approx 1$  мкм показаны на рис.6. Приведены спектры с поляризациями, имеющими эллиптический вид и реализующими максимальную и минимальную интенсивности гармоник. ТГ более чувствительна к поляризации, чем ВГ. Аналогичное влияние поляризации на малых толщинах вне условий синхронизма наблюдается и в НЖК [20]. Амплитуды пиков гармоник и их соотношение зависели не только от состояния поляризации, но и от места на подложке. Выбором точки облучения можно было получить большую величину амплитуды ВГ по сравнению с ТГ. Такая зависимость при достаточно однородной толщине полимера (рис.4, однородная

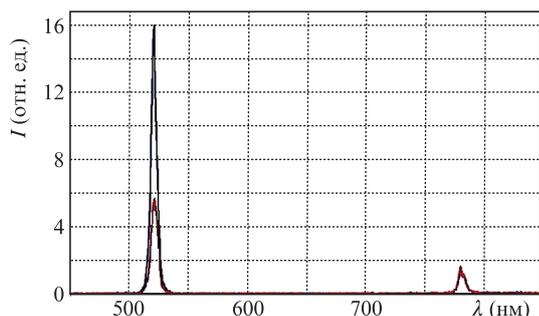


Рис.6. Спектры излучения ВГ и ТГ в RR-РЗНТ толщиной  $d \approx 1$  мкм. Накачка со стороны политиофена. Красная и синяя линии соответствуют минимуму и максимуму ГТГ в зависимости от эллиптичности поляризации накачивающего излучения.

коричневая поверхность) объясняется, скорее всего, неоднородностью ориентации молекул полимера в пленке.

При толщинах пленки  $d > 1-2$  мкм мощности генерации гармоник уменьшаются и появляется существенная зависимость от стороны, с которой падает излучение накачки. При снижении мощности исходного излучения со стороны подложки гармоники уменьшаются с ростом толщины вплоть до исчезновения (при  $d \approx 6-7$  мкм), тогда как в случае падения излучения со стороны пленки RR-РЗНТ этого не происходит, причем мощность ТГ уменьшается быстрее и исчезает гораздо раньше, чем у ВГ. В толстых образцах асимметрия ГТГ наиболее заметна: ее генерация наблюдается только при падении накачивающего излучения со стороны полимера. Проведенный анализ привел к выводу, что в генерации гармоник участвует тонкий (не более нескольких сотен нанометров), прилегающий к подложке слой RR-РЗНТ, в котором появление анизотропии обусловлено преобладанием планарной (вдоль поверхности стекла) ориентации полимерных цепей. Об этом свидетельствует также наличие ВГ, генерация которой невозможна в изотропной среде с центральной симметрией. Если учесть большое поглощение на длине волны ТГ (см. рис.3) и прозрачность пленки для излучения накачки, то предположение о необходимости ориентационной упорядоченности и небольшой толщине генерирующего слоя становится вполне обоснованным. На уменьшение эффективности преобразования излучения в ТГ при увеличении толщины пленки указано и в работе [4].

Использование модификации политиофена RRa-РЗНТ (regiorandom) не дало практически никакого существенного результата. При использованных мощностях накачки генерация гармоник если и наблюдалась, то мощность была на несколько порядков ниже, чем в RR-РЗНТ.

Интенсивность генерируемых гармоник в зависимости от времени при повышенных (более 150 мВт) средних мощностях излучения накачки может быть нестационарной. Уровень мощности, при котором появлялась нестационарность, как и некоторые другие параметры, зависел от выбранной области на подложке. На рис.7 приведены зависимости интенсивностей ВГ и ТГ от времени после включения излучения накачки со средней мощностью 250 мВт при  $h = 0$ .

Нестационарный режим условно состоит из периода установления и затем быстрых (менее  $\sim 1$  с) и медленных (от  $\sim 10$  с до  $\sim 3$  мин) изменений интенсивности. Природа быстрых осцилляций и скачков пока не понятна. Медленные изменения, по-видимому, обусловлены тепловы-

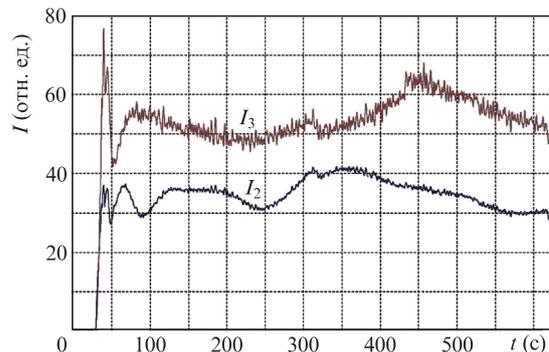


Рис.7. Зависимости от времени интенсивности ВГ ( $I_2$ ) и ТГ ( $I_3$ ) после включения излучения накачки со средней мощностью 250 мВт.

ми процессами (возникающими за счет поглощения излучения), которые могут приводить, в том числе и к структурным изменениям в полимере. Долговременные (более 5 мин) измерения проводились с учетом возможной нестабильности работы лазерной системы накачки, которая не превышала 3% в течение часа.

На рис.8 приведены зависимости интенсивностей излучения ВГ ( $I_2$ ) и ТГ ( $I_3$ ) от мощности излучения накачки до начала нестационарного режима. Данные получены на пленке RR-РЗНТ толщиной 0.7 мкм при  $h = 0$  (соприкасание пленки с торцом оптоволокну обеспечивало теплоотвод и не вызывало перегрева при кратковременных измерениях) при настройке поляризации накачки на максимум ГТГ. Следует отметить, что подобные настройки характерны для поляризационных зависимостей генерации гармоник в НЖК [20]. Вид кривых на рис.8 позволяет сделать вывод об отсутствии порога и гистерезиса в зависимостях генерации гармоник от мощности накачки.

Интенсивность генерации гармоник и ее эффективность показали существенный рост с уменьшением зазора  $h$ . Данная зависимость была достаточно резкой, что привело к предположению о влиянии на генерацию гармоник градиента плотности мощности (интенсивности) накачки. Был проведен эксперимент, в котором влияние градиента интенсивности  $I$  удалось отделить от влияния средней плотности мощности накачки  $P/w^2$ , где  $P$  – полная мощность,  $w$  – ширина перетяжки. В нашем случае плотность мощности накачки пропорциональна  $I$ ,  $|VI| \sim I_0/w$ , где интенсивность имеет гауссов вид:  $I = I_0 \times \exp[-\rho^2/w^2(h)]$ . Для небольших углов расходимости кони-

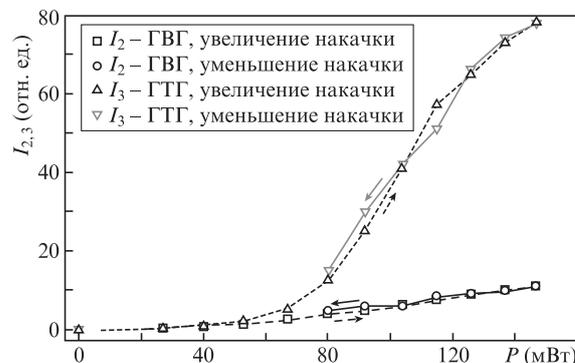


Рис.8. Зависимости максимальных интенсивностей ВГ и ТГ от мощности накачивающего излучения при ее увеличении и уменьшении. Стрелками показано увеличение или уменьшение мощности накачки.

ческая гауссова форма выходящего с торца оптоволоконка излучения формирует приблизительно линейно зависящую от расстояния  $h$  ширину (перетяжку  $w$ ) пучка излучения (согласно соотношению  $w = w_0 + 2hs\sin\alpha \approx w_0 + 2h\alpha$ ) для небольших углов  $\alpha$ . В соответствии с этим необходимо измерять зависимость интенсивности гармоники от величины  $h$ , сохраняя при этом среднюю плотность мощности накачки:  $P/w^2 \approx P/(w_0 + 2h\alpha)^2 = \text{const}$ .

На рис.9 приведена зависимость интенсивности ТГ  $I_3$  от ширины перетяжки  $w$  при постоянной средней мощности накачки ( $P/w^2 = \text{const}$ ) в пленке RR-РЗНТ толщиной 0.7 мкм. Для построения этой зависимости из условия расходимости гауссова пучка необходима полная мощность накачки рассчитывалась так, чтобы сохранялась средняя плотность мощности. При измерении следовало отодвигать образец от торца коннектора или придвигать его, изменяя  $h$ , и при этом увеличивать или уменьшать мощность излучения накачки согласно ее заранее рассчитанной квадратичной зависимости от  $h$ . Как видно из рис.9, интенсивность гармоник возрастает на порядок при уменьшении  $w$  примерно в 1.5–2 раза (во столько же раз увеличивается  $|VI| \sim I_0/w$ ), что не характерно для неорганических нелинейных кристаллов [15]. В этих же условиях эксперимента построить зависимость в области меньших перетяжек ( $w < 22$  мкм) не удалось из-за перегрева пленки полимера накачивающим излучением, влияние которого начинается уже при  $w \approx 25$  мкм. Параметры лазерного источника таковы, что на торце оптоволоконка ( $w = 8.2$  мкм,  $P = 0.4$  Вт) максимальная плотность средней мощности  $P/w^2 = 5 \times 10^9$  Вт/м<sup>2</sup>, градиент средней мощности  $P/w = 4.5 \times 10^4$  Вт/м, градиент плотности средней мощности  $P/w^3 = 5.6 \times 10^{14}$  Вт/м<sup>3</sup>. В эксперименте при  $22 < w < 37$  мкм (рис.9) поддерживалось  $P/w^2(h) \approx 3.5 \times 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>, при этом градиентные величины изменялись в интервалах  $5 \times 10^3 < P/w < 1.3 \times 10^4$  Вт/м,  $0.9 \times 10^{13} < P/w^3 < 1.6 \times 10^{13}$  Вт/м<sup>3</sup>. Отсутствием учета подобной резкой зависимости от градиента интенсивности можно объяснить малые значения восприимчивости, полученные в работе [4] и других подобных исследованиях оптических нелинейностей в полупроводящих полимерах, где основным фактором эффективности считалась только плотность мощности накачки. Обнаруженное влияние градиента интенсивности накачки позволило сделать предположение о квадрупольном механизме формирования восприимчивости в RR-РЗНТ, который обсуждается ниже.

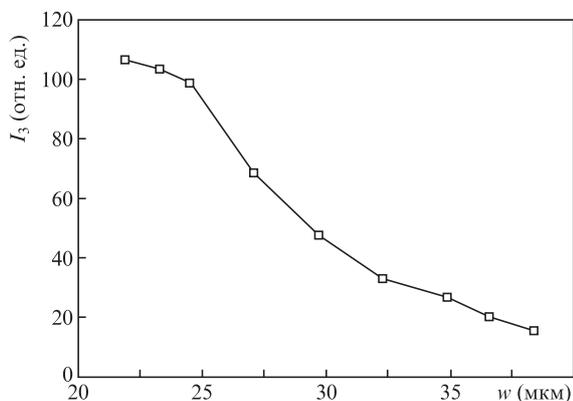


Рис.9. Зависимость интенсивности ТГГ от ширины перетяжки  $w = w_0 + 2ah$  при постоянной средней плотности мощности накачки:  $P/w^2(h) \approx 3.5 \times 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>.

Интенсивность генерации гармоник зависела от выбора точки облучения на пленке RR-РЗНТ, несмотря на то что толщина самой пленки достаточно постоянна. По нашему мнению, такая пространственная неоднозначность объясняется неоднородностью ориентационной структуры (чередование кристаллических и аморфных доменов) полимерных цепей RR-РЗНТ в пристеночном слое, в чем-то аналогичной нестабильностям при объемной генерации гармоник в ЖК вследствие тепловых (временных и пространственных) флуктуаций ориентации молекул. В отличие от ЖК, молекулы твердого полимера значительно слабее изменяют свою конфигурацию из-за изменения температуры, но могут иметь существенно различные ориентационные структуры в пространстве на плоскости, особенно при достаточной локализации области взаимодействия с излучением. Поэтому нами приводится некоторый «рекордный» (максимальный по всем измерениям) для наших экспериментов результат эффективности генерации гармоник, полученный при толщине 0.55 мкм нанесенного на торец коннектора ( $h = 0$ ) RR-РЗНТ, составивший  $\sim 5 \times 10^{-4}$  для ГТГ (для ГВГ, соответственно, на порядок ниже). Этот результат даже без учета поглощения в RR-РЗНТ более чем в 10 раз превышает аналогичные значения для НЖК, полученные при толщинах жидкого слоя  $\sim 100$  мкм [6, 7]. На рис.10 приведена фотография излучения ТГ образца на подложке в точке максимальной эффективности преобразования.

Для уменьшения влияния структурной неоднородности пленки перед экспериментами проводились предварительные исследования. Было замечено, что использованная технология приготовления пленок на подложке дает неоднородности генерации гармоник с характерным размером 0.5–1 мм. Явные дефекты из рассмотрения исключались. Ширина пучка накачивающего излучения  $w$  во всех случаях составляла от 8 до 33 мкм. Вначале образец сканировался в своей плоскости относительно выбранной точки на подложке в пределах 50–100 мкм и проводились измерения амплитуды гармоник на спектрометре. Если изменения пиков амплитуд гармоник не превышали 5%–10%, то выбранное положение признавалось пригодным для основных измерений. Такая предварительная процедура в дальнейшем исключает возможность изменения генерации гармоник из-за неоднородности пленки RR-РЗНТ при проведении экспериментов с переменным  $w = w(h)$ .



Рис.10. Фотография пучка излучения ТГ ( $\lambda/3 = 520$  нм) при генерации в пленке RR-РЗНТ толщиной 550 нм на подложке и накачке со стороны полимера излучением ближнего ИК диапазона ( $\lambda = 1560$  нм), подводимого к образцу волоконно.

Мощная нелинейная генерация гармоник наблюдалась в специально выделенном для долговременных измерений образце RR-РЗНТ в течение месяца, после чего образец был разрушен с целью дальнейшего анализа. Полимерная пленка при долговременном воздействии излучения не повреждалась, ее цвет не изменялся.

Для оценки абсолютного значения нелинейной восприимчивости были проведены сравнительные (относительные) эксперименты с наиболее похожей с точки зрения генерации гармоник средой – НЖК. Процессы генерации в НЖК изучались нами ранее [6, 7, 18, 20], и в работе [6] при генерации излучения на разностных частотах была измерена квадратичная восприимчивость  $\chi^{(2)}$  для НЖК 1289 при комнатной температуре, составившая  $\sim 2 \times 10^{-6}$  м/В. Следует отметить, что использование метода сравнения дает весьма приблизительное значение, точнее, оценку эффективной восприимчивости по порядку величины. При этом предполагается, что сравниваемые среды имеют одинаковый механизм генерации гармоник, и дисперсионные свойства сред не вносят большой ошибки. В нашем случае к неточности измерения следует отнести и невозможность определения толщины слоя RR-РЗНТ, прилегающего к подложке, в котором генерируются гармоники. Принимая все это во внимание, результатом измерения можно считать только оценку снизу в виде неравенства, при вычислении которого использовалась вся толщина пленки RR-РЗНТ. В сравнительных экспериментах на торец коннектора оптоволокна вначале наносился слой RR-РЗНТ и измерялась мощность ГВГ, а затем после очистки наносился НЖК и также проводилось измерение мощности ГВГ. Формула сравнения без учета поглощения (на длине волны ВГ 780 нм поглощение в НЖК и RR-РЗНТ мало, см. рис.3) имеет вид [24]

$$\frac{\chi_{RR}^{(d)}}{\chi_{NLC}^{(d)}} \approx \sqrt{\frac{P_{RR}}{P_{NLC}} \frac{l_{NLC}}{l_{RR}}}$$

Методика, использованная для сравнительных измерений, достаточно проста и не включает дополнительных элементов в виде подложки или ограничивающих стекол для НЖК. Толщины измеряемых сред меньше, чем длина когерентности, поэтому вопросы синхронизма отпадают. Недостатком является невозможность изменения области генерации – среда зафиксирована относительно центра оптоволокна. Однако простота эксперимента позволяет повторять его несколько раз с новыми покрытиями. В формуле сравнения в нашем случае к неопределенному фактору относится длина  $l_{RR}$  участка генерации RR-РЗНТ. Для устранения этого было проведено шесть независимых измерений, и в расчет подставлялась измеренная толщина всего слоя RR-РЗНТ. Из полученных результатов был выбран наименьший:  $\chi^{(2)} > 10^{-6}$  м/В. Принимая во внимание приближенность формулы сравнения, записанной для плоских волн и при одинаковых условиях их распространения в обоих средах, можно принять полученную оценку в виде неравенства с точностью до порядка величины. В относительных экспериментах при контакте с торцом коннектора ширина пучка излучения накачки определялась диаметром внутренней части (сердцевина, в которой сосредоточено до 80%–90% мощности)  $w_0 = 8.2$  мкм. В отличие от схем с вынесенной подложкой, не позволивших провести измерения при  $w < 22$  мкм, в сравнительных экспериментах не возникало пе-

регрева пленок RR-РЗНТ или НЖК из-за хорошего теплоотвода керамической ферулой.

## 5. Обсуждение результатов

Полученные результаты и некоторые их особенности по сравнению с предыдущими исследованиями генерации гармоник, проводимыми другими авторами в полиптофене, ставят вопрос о зависимости процессов генерации от внутренней структуры RR-РЗНТ. Пока однозначного ответа на этот вопрос нам получить не удалось. Качественные рассуждения можно свести к следующему. Прежде всего наблюдаемая нелинейность должна быть связана с электронами полимера. Основной вклад в этот процесс вносят электроны внешних орбиталей, формирующие в полимере сопряженную  $\pi$ -систему. В этих связях электроны наименее жестко связаны с атомами и в наибольшей степени подвержены влиянию электронов соседних областей цепи и электронов соседних молекул. Но эти же электроны в большей степени отвечают за структурное состояние самого полимера и полупроводниковые свойства и могут быть наиболее восприимчивы к внешним воздействиям. Отсюда следует качественное заключение, что именно в регулярном RR-РЗНТ, находящемся в более кристаллическом состоянии вблизи упорядочивающей поверхности подложки, реализуются такие условия связи электронов с соседями (как в одной цепи, так и в цепи ближайших молекул), которые позволяют им нелинейно с наибольшей амплитудой отклоняться от своего равновесного состояния при внешнем воздействии электромагнитного поля.

В настоящее время принято описывать нелинейно-оптические явления в терминах разложения поляризуемости среды в ряд Тейлора по степеням электрического поля волны  $E_j$  [15]. Для описания большинства твердых неорганических сред достаточно учесть квадратичный и кубический члены в виде соотношения для нелинейной части поляризуемости  $P^{nl}$ :

$$P_i^{nl} = P_i^{nl(2)} + P_i^{nl(3)} + \dots = \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (1)$$

$$i, j, k, l = 1, 2, 3 = x, y, z,$$

где  $\hat{\chi}^{(2)}$  и  $\hat{\chi}^{(3)}$  – тензоры квадратичной и кубической восприимчивостей; по повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Относительная простота записи нелинейных добавок в (1) существенно усложняется при рассмотрении более сложных сред, например ЖК, для описания оптической нелинейности в которых двух членов с электрическими полями уже недостаточно. Так, в работе [9] для квадратичной нелинейности НЖК предлагалось рассматривать более сложное, чем (1), соотношение с учетом квадрупольных членов разложения, требующих введения зависимости поляризуемости от градиентов поля:

$$P_i^{nl(2)} \Rightarrow \chi_{1,ijl}^{(2)} E_j E_l + \chi_{2,ijk}^{(2)} E_j \frac{\partial E_l}{\partial x_k}. \quad (2)$$

В последнем члене можно выделить изотропное слагаемое с интенсивностью излучения  $I \sim E_l E_l / 8\pi$ , вклад которого в генерацию гармоник определялся в эксперименте (см. рис.9). Для изотропной части нелинейной поляризуемости можно записать:

$$P_i^{nl(2)isotrop} = \chi_{2,ijkl}^{(2)isotrop} E_j \frac{E_l}{x_k} = (a\delta_{ij}\delta_{kl} + b\delta_{ik}\delta_{jl} + c\delta_{il}\delta_{jk}) \\ \times E_j \frac{\partial E_l}{\partial x_k} = aE_i \frac{\partial E_l}{\partial x_l} + bE_l \frac{\partial E_l}{\partial x_i} + cE_j \frac{\partial E_i}{\partial x_j} \\ = aE_i \operatorname{div} \mathbf{E} + 4\pi b \nabla_i I + c(\mathbf{E} \nabla) E_i \sim \nabla_i I,$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – комбинации компонент  $\chi_{2,ijkl}^{(2)isotrop}$  с учетом свертки по повторяющимся индексам;  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера. В частности, рассмотренные члены квадрупольной поляризуемости объясняли ГВГ в изотропной фазе ЖК [7]. Тензоры восприимчивости зависят от структурных параметров ЖК, к которым отнеслись скалярный параметр порядка  $Q$  и компоненты ориентации длинных осей молекул НЖК – директора  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(t, \mathbf{r})$ , совпадающего с изменяющимся под действием поля волны направлением оптической оси [9, 21]. Для описания кубической нелинейности и квадрупольности механизма генерации зависимость (1) в структурированных средах типа ЖК должна содержать большее (до кубической степени при учете ГТГ) число членов разложения в ряд Тейлора с учетом градиентов поля, считая поля и их градиенты независимыми переменными [7, 10]:

$$P^{nl} = \hat{\chi}_1^{(2)} : \mathbf{E} : \mathbf{E} + \hat{\chi}_2^{(2)} : \mathbf{E} : \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{r}} + \hat{\chi}_3^{(2)} : \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{r}} : \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{r}} + \hat{\chi}_1^{(3)} : \mathbf{E} : \mathbf{E} : \mathbf{E} \\ + \hat{\chi}_2^{(3)} : \mathbf{E} : \mathbf{E} : \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{r}} + \hat{\chi}_3^{(3)} : \mathbf{E} : \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{r}} : \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{r}} + \hat{\chi}_4^{(3)} : \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{r}} : \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{r}} : \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{r}} + \dots, \quad (3)$$

где для краткости используется формальная запись градиентов через  $\partial/\partial \mathbf{r}$  и операторного (векторно-тензорного) умножения в виде двоеточия. В обобщенном виде (3) для НЖК необходимо учитывать не только зависимость восприимчивостей от структурных параметров, но и от их градиентов:

$$\hat{\chi}_{1,2,3}^{(2),(3)} = \hat{\chi}_{1,2,3}^{(2),(3)} \left( Q, \mathbf{n}; \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{r}}, \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \mathbf{r}} \right). \quad (4)$$

Комплекс зависимостей (3) и (4) определяет сложный электронно-ориентационный механизм оптической нелинейности в наиболее простых по структуре НЖК. В частности член с  $\hat{\chi}_3^{(3)}$  был ответственен за резкую зависимость ГТГ в НЖК от температуры,  $\hat{\chi}_3^{(3)} > (T^* - T)^{-1}$ , вблизи точки фазового перехода в изотропную жидкость [10]. Такие резкие зависимости в квадрупольных типах взаимодействия ЖК с полями, определяемые параметром порядка и его зависимостью от  $T$ , ранее отмечались в теоретических исследованиях по флексоэлектричеству в неоднородном электрическом поле (см., напр., [8] и цитируемую там литературу).

На сегодняшний день теория ориентационной нелинейности ЖК хорошо разработана [21], но в ней не рассмотрены процессы спектральных изменений в излучении, обусловленные электронной нелинейностью, или связью структурных и электронных видов взаимодействия ЖК с излучением. Модель полного описания нелинейной объемной генерации излучения в ЖК с изменением частоты излучения, представляющая собой довольно сложную комбинацию нелинейных 3D уравнений Макс-

велла и материальных уравнений ЖК, до сих пор не разработана. Работы [21, 22] не дают полной картины процессов ориентационно-электронной нелинейности. Тем не менее из формы записи (3) и зависимости (4) можно сделать некоторые вполне обоснованные выводы не только для НЖК, но и, по нашим предположениям, для полимерной среды.

Учет производных от электрического поля в (3) подтвержден в эксперименте, где получено, что при изменении градиента поля (градиента плотности мощности) менее чем в два раза интенсивность гармоник увеличивается на порядок (см. рис.9). Выражение (3) имеет достаточный общий вид, конкретизация среды (необязательно ЖК) дается зависимостью типа (4) от параметров, характеризующих вещество. Для некоторых полимеров, по-видимому, для задания анизотропии будет достаточно одного скалярного параметра порядка и его градиента,  $\mathbf{n} = \text{const}$ ,  $\partial \mathbf{n} / \partial \mathbf{r} = \text{const}$ . Это вполне обоснованно, если принять, что физически малый объем после усреднения по нему не будет содержать макроскопического дипольного момента. Здесь мы не будем приводить определения для полимерного параметра порядка и конкретизировать зависимость от него коэффициентов восприимчивости (4), т.к. детальный теоретический анализ не является целью нашей работы. Отметим только, что твердотельность упрощает модель оптической нелинейности полимеров по сравнению с ЖК, поскольку отпадает необходимость учета влияния излучения на ориентацию  $\mathbf{n}$  молекул среды из-за их неподвижности.

Вопрос о квадрупольном механизме формирования оптической нелинейности, реализуемой градиентом электрического поля фемтосекундного импульса, рассматривался в работе [25]. Одновременная генерация второй и третьей гармоник наблюдалась и использовалась при изучении фотоэлектрических свойств смесей RR-РЗНТ с фуллеренами в работе [5]. ГВГ, для которой необходимо нарушение центральной симметрии, объяснялась наличием локальных дефектов в структуре смеси, наносимой методом центрифугирования на подложки. С помощью такого метода при использовании низкокипящих растворителей (например, хлороформа) для чистых RR-РЗНТ [4] можно получить аморфные пленки толщиной 10–200 нм. В работе [5] генерация гармоник использовалась как инструмент нелинейной спектроскопии, и соответствующие абсолютные значения восприимчивостей не приведены.

Как видно из (3), частотное преобразование излучения определяется как минимум семью коэффициентами, и на данном этапе определить, какой из них (или все) вносит основной вклад в ГВГ и ГТГ, не представляется возможным. Кроме того, использованный метод сравнения дает весьма приблизительный результат [15, 24], т.к. содержит большое число допущений. Соответственно мы не приводим отдельно восприимчивости, как это сделано в [4], а ограничиваемся значением измеренной («суммарной») эффективности и приводим из сравнительного эксперимента с НЖК некую оценку (по порядку величины) в виде неравенства «усредненной восприимчивости» только для более простого процесса второго порядка. Вывод о влиянии на генерацию гармоник градиентов интенсивности (см. рис.9), определяемом членами с пространственными производными от электрических полей, согласуется с соотношением (3).

## 6. Заключение

Полученные значения эффективности генерации гармоник в RR-PЗНТ превышают аналогичные показатели в полупроводниках и сравнимы с ориентационно-электронными объемными нелинейностями в ЖК. В настоящей работе экспериментально подтверждена перспективность использования полупроводящих полимеров в качестве нелинейно-оптических сред.

Эффективность преобразования в ТГ импульсного излучения волоконного лазера в полимере RR-PЗНТ толщиной 0.5–5 мкм составила  $\sim 5 \times 10^{-4}$ , что превышает эффективность генерации гармоник в НЖК толщиной 100 мкм и более. В отличие от НЖК, в полимере не требуется тратить часть энергии волны на деформацию ориентационной структуры. Для увеличения эффективности ГТГ необходимо увеличить толщину пленки политиофена, однако для полимера данного типа это не представляется возможным вследствие большого поглощения на длине волны 520 нм. Тем не менее экспериментально показанная возможность существования в полупроводящих полимерах сверхвысоких коэффициентов нелинейной восприимчивости ( $\chi^{(2)} \approx 10^{-6}$  м/В) указывает на необходимость поиска и исследования других полупроводящих полимеров с более подходящими параметрами поглощения.

В работе экспериментально продемонстрировано, что условием для получения генерации гармоник в полимерной среде, кроме высокой плотности мощности накачивающего излучения, является наличие высокого градиента плотности мощности (более  $10^{13}$  Вт/м<sup>3</sup>). Качественный теоретический анализ полученных данных показывает, что нелинейное преобразование излучения в полимерных средах может определяться квадрупольным механизмом генерации, реализуемым регулярной структурой RR-PЗНТ в прилегающем к стенке тонком слое.

Несмотря на достаточно приближенный характер оценок восприимчивости, приведенных в работе, полученные результаты могут лечь в основу создания высокоэффективных малогабаритных (в том числе цельноволоконных) преобразователей или параметрических генераторов для расширения частотного диапазона лазерных систем относительно небольшой средней мощности. Для подобной технической реализации необходимы дальнейшие исследования с целью выявления всех особенностей генерации гармоник в полупроводящих полимерных средах и поиск других аналогичных, но более подходящих материалов.

Разработка лазерной системы осуществлялась А.В.Иваненко и Б.Н.Нюшковым при поддержке Министерства

науки и высшего образования РФ (грант FSUS-2020-0036).

1. Brinkmann M. *J. Polymer Sci., Pt. B*, **49**, 1218 (2011).
2. Chemla D.S., Zyss J. (Eds). *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (San Diego: Academic Press Inc., 1987, vol. 1, 2).
3. Greene B.I., Orenstein J., Schmitt-Rink S. *Science*, **247** (4943), 679 (1990).
4. Wang X., Ru J., Ochiai S., Yamada Y., Uchida Y., Furuhashi H., Mizutani T. *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater.*, **17** (4), 451 (2008).
5. Vardeny S.R., Baniya S., Kieu K., Peyghambarian N., Vardeny Z.V. *J. Photon. Energy*, **9** (2), 025502 (2019); <https://doi.org/10.1117/1.JPE.9.025502>.
6. Трашкеев С.И., Клементьев В.М., Поздняков Г.А. *Квантовая электроника*, **38** (4), 373 (2008) [*Quantum Electron.*, **38** (4), 373 (2008)].
7. Trashkeev S.I., Nyushkov B.N. *Internat. Conf. Laser Optics (LO-2014)* (St. Petersburg, Russia, 2014); doi: 10.1109/LO.2014.6886401.
8. Пикин С.А. *Структурные превращения в жидких кристаллах* (М.: Наука, 1981).
9. Ou-Yang Zhong-can, Xie Yu-zhang. *Phys. Rev. A*, **32** (2), 1189 (1985).
10. Трашкеев С.И., Нюшков Б.Н., Клементьев В.М., Кудрявцев А.Н. *Материалы 6-го Российского семинара по волоконным лазерам* (Новосибирск, Россия, 2014, с. 84–85).
11. Neifind F., Karande S., Frost F., Abel B., Kahnt A. *Nanoscale Adv.*, **1**, 3883 (2019); doi: 10.1039/c9na00419j.
12. Tsumura A., Koezuka H., Ando T. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986); doi: 10.1063/1.97417.
13. Park Min S., Aiyar Avishek, Park Jung O., Reichmanis Elsa, Srinivasarao Mohan. *J. Amer. Chem. Soc.*, **33**, 7244 (2011).
14. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Toronto: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007).
15. Boyd R.W. *Nonlinear Optics* (San Diego: Academic Press, 2008).
16. Nalwa H.S., Miyata S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Boca Raton: CRC Press Inc., 1997).
17. Hann R.A., Bloor D. *Organic Materials for Nonlinear Optics* (London: The Royal Society of Chemistry, 1989, Special Publication No. 69).
18. Нюшков Б.Н., Трашкеев С.И., Клементьев В.М., Пивцов В.С., Кобцев С.М. *Квантовая электроника*, **43** (2), 107 (2013) [*Quantum Electron.*, **43** (2), 107 (2013)].
19. Khoo Iam-Choon. *Liquid Crystals* (Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons Inc., 2007).
20. Trashkeev S.I., Vasenin N.T., Vatik S.M., Vedin I.A., Ivanenko V.A., Klementyev V.M. *Laser Phys. Lett.*, **17**, 7 (2020).
21. Зельдович Б.Я., Табирян Н.Б. *УФН*, **147** (4), 633 (1985) [*Sov. Phys. Usp.*, **28**, 1059 (1985)].
22. Аракелян С.М., Чилингарян Ю.С. *Нелинейная оптика жидких кристаллов* (М.: Наука, 1984).
23. Андреев А.Л., Андреева Т.Б., Компанец И.Н. *Квантовая электроника*, **41** (10), 881 (2011) [*Quantum Electron.*, **41** (10), 881 (2011)].
24. Корнев Л.Г., Золин В.Ф., Давыдов Б.Л. *Нелинейная оптика молекулярных кристаллов* (М.: Наука, 1985).
25. Sher M.J., Bartelt J.A., Burke T.M., Salleo A., McGehee M.D., Lindenberg A.M. *Adv. Electron. Mater.*, **2**, 1500351 (2016).