

06

## Влияние размерных параметров нанокристаллов DAST на их линейные и нелинейно-оптические параметры

© Т.Н. Погосян<sup>1,2</sup>, И.Ю. Денисюк<sup>1,¶</sup>, Н.Д. Лай<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ENS Paris-Saclay,  
94230 Cachan, France

¶e-mail: denisiuk@mail.ifmo.ru

Поступила в редакцию 10.10.2018 г.

В окончательной редакции 29.11.2018 г.

Принята к публикации 07.12.2018 г.

Проведен синтез нелинейно-оптических нанокристаллов DAST (*trans*-4'-(dimethylamino)-N-methyl-4-stilbazolium tosylate) в матрице из полиметилметакрилата методом зародышеобразования в высыхающей пленке полимера при различных концентрациях растворителя. Получены нанокристаллы с размером, прогрессивно возрастающим от 70 до 2500 nm. Исследованы размерные эффекты нелинейно-оптического коэффициента методом генерации второй гармоники импульсного излучения лазера YAG-Nd 1064 nm. Показано, что уменьшение нелинейно-оптического коэффициента при уменьшении размера не превышает 1.5 раза. Исследованы спектры оптического поглощения и форма нанокристаллов в зависимости от их размеров.

DOI: 10.21883/OS.2019.03.47376.299-18

### Введение

В настоящее время нелинейные структуры с фазовой квазисинхронизацией (ФКС) ограничены одномерными и двумерными видами в связи с техническими проблемами реализации трехмерной (3D) структуры. Единственной практической реализацией подобной структуры можно назвать произвольно-ориентированный кристалл  $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$  [1]. Согласно работе [2], для формирования 3D нелинейных структур ФКС можно создать полимерный материал с 3D пространственным распределением нелинейных свойств материала. Одной из возможностей реализовать данную идею является формирование трехмерного пространственного распределения субмикронных произвольно-ориентированных нелинейных кристаллов DAST (*trans*-4'-(dimethylamino)-N-methyl-4-stilbazolium tosylate) в толстой пленке полиметилметакрилата (Poly(methyl methacrylate), PMMA) — DAST — молекулярный кристалл с высоким показателем нелинейности [3]. Существует несколько работ, посвященных формированию субмикронных частиц DAST [4,5], и некоторые [6,7] рассматривают синтез частиц в PMMA.

### Материалы и методы

В работе использовались растворы DAST (CAS: 80969-52-4 Genolite biotek) в метаноле (322415 Aldrich) и PMMA (Plexiglas® V045) в хлороформе (CL0218 Scharlau). После приготовления два раствора смешивались без потери гомогенности. Во всех растворах масса DAST была равна 2% от массы PMMA. Количество метанола рассчитывалось исходя из предела растворимости

DAST в метаноле при комнатной температуре [8]. Концентрация PMMA в хлороформе изменялась так, чтобы варьировать вязкость раствора. Были приготовлены 6 растворов с концентрациями компонентов: 1, 3, 5, 8, 10 и 15% DAST + PMMA.

Пленки были получены методом двухступенчатого центрифугирования (100 rpm и затем 1500 rpm в течение 10 s). Отжиг производился при температуре 180°C, его длительность варьировалась из-за разницы толщин образцов (см. таблицу). До и после отжига были измерены спектры поглощения с использованием спектрофотометра PerkinElmer Lambda 950 UV/VIS.

Измерение интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ) проводилось с использованием излучения лазера CryLas FDSS 355-300 с длиной волны 1064 nm и спектрометра Ocean Optics USB2000+. Для измерения размера частиц использовался сканирующий электронный микроскоп (SEM) Hitachi S-3400N. Образцы были подготовлены следующим образом: пленки на подложке были помещены в толуол (34929 Riedel-de Haen), который растворил поверхностный слой PMMA. При этом частицы DAST не были повреждены и остались на подложке. Затем образцы были покрыты тонким слоем золота (~ 15 nm), и были получены их SEM-изображения, по которым проведено измерение размеров кристаллов.

### Результаты и обсуждение

Пользуясь методом, изложенным в работе [5], мы исследовали влияние вязкости раствора при формировании

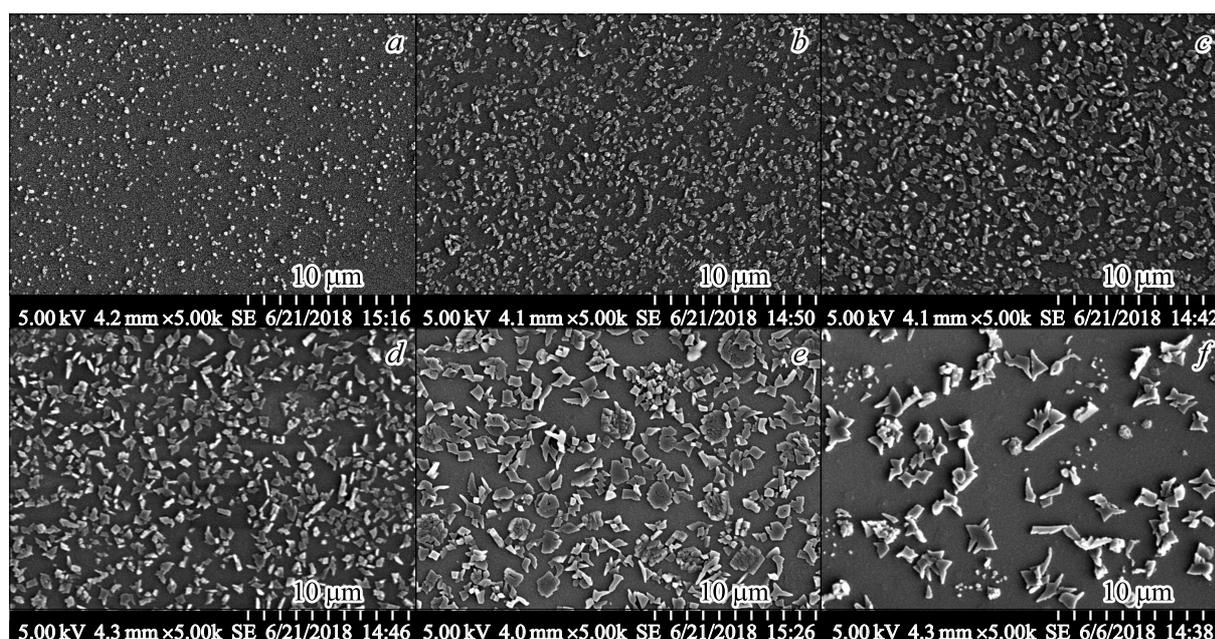


Рис. 1. SEM-изображения образцов, приготовленных из растворов с концентрацией, %: (a) 1, (b) 3, (c), (d) 8, (e) 10, (f) 15%.

Сравнительные характеристики образцов с разными концентрациями компонентов в использованном растворе

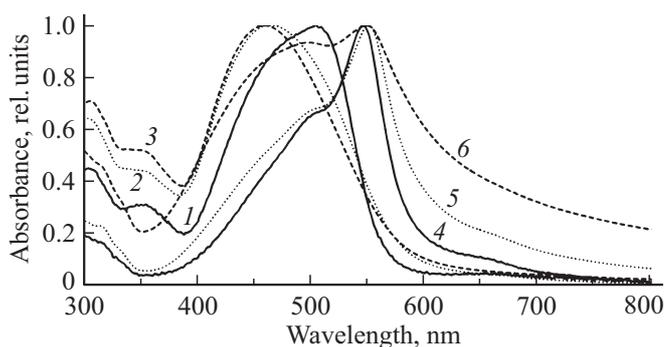
Концентрация исходного раствора, %	Толщина пленки, $\mu\text{m}$	Время отжига, min	Размер частиц, nm	Интенсивность ГВГ, counts	Нелинейно-оптический коэффициент, $\mu\text{m}^{-0.5}$
1	0.4	10	70–150	416	32
3	0.9	15	150–250	800	30
5	1.9	30	250–400	4456	48
8	3.4	45	250–1000	8791	51
10	5.0	80	250–1500	13107	51
15	6.6	90	250–2500	14672	47

пленки PMMA на размер образующихся частиц DAST. Поскольку повышение вязкости при нанесении пленок методом центрифугирования приводит к повышению их толщины, в исследовании вязкость и толщина пленки рассматривались как два взаимосвязанных параметра. В основе метода получения нанокристаллов в PMMA лежит процесс агрегации молекулярного кристалла в полимерной матрице, при котором размер частиц ограничен транспортом вещества через вязкую среду полимерного раствора. Для PMMA и DAST используются растворители с близкими температурами кипения так, чтобы их испарение происходило с одинаковой скоростью. При этом в начале процесса PMMA и DAST растворены в смеси двух растворителей. Формирование пленки и частиц в ней начинается при центрифугировании и завершается после полного выхода растворителя при отжиге. В процессе быстрого, в течение миллисекунд, выхода растворителя при формировании пленки полимера на центрифуге, достигается состояние, при котором происходит фазовое разделение. В одной фазе находится раствор PMMA в хлороформе, а во второй фазе, образу-

ющей микропузырьки — раствор DAST в метаноле. Далее быстрый выход метанола приводит к формированию субмикронной частицы DAST в каждом пузырьке. После полного выхода растворителей образуется матрица PMMA с внедренными в нее субмикронными частицами DAST. Поначалу частицы имеют аморфную структуру, которая превращается в кристаллическую в результате термообработки [6].

Очевидно, что толщина пленки влияет на скорость и равномерность испарения растворителей. Поэтому среднее время отжига для более толстых пленок было увеличено, как указано в таблице.

В этой же таблице приведены диапазоны размеров частиц для каждого из образцов. На рис. 1 показаны SEM-изображения образцов, снятые в одном масштабе (расстояние между штрихами  $10 \mu\text{m}$ ). Во всех образцах можно обнаружить наночастицы DAST размером от десятков до сотен нанометров, однако при увеличении толщины пленки и времени ее формирования размеры кристаллов увеличиваются, а их форма становится неправильной. В тонких пленках, полученных из растворов с концен-



**Рис. 2.** Спектры поглощения до (1, 2 и 3) и после (4, 5 и 6) отжига для образцов, приготовленных из растворов с концентрацией 1% (1 и 4, сплошные линии), 5% (2 и 5, пунктир) и 15% (3 и 6, штриховые линии).

трацией 1, 3 и 5%, кристаллы плоские и имеют форму, приближенную к ромбу, что соответствует форме кристалла DAST классической красной конфигурации. Кристаллы в 5%-ном образце очень схожи с кристаллами, полученными в работе [9]. Разнообразие форм и увеличение размеров кристаллов в толстых пленках, вероятнее всего, обусловлено затруднением испарения растворителей из объема пленки, в результате чего происходит активная диффузия пузырьков метанола с DAST и их слияние. Следует отметить, что в некоторых местах образца, изготовленного из раствора с концентрацией 15%, были обнаружены крупные плоские кристаллы сложной формы, которые, вероятно, образовались из-за движения пузырьков метанола с DAST вдоль подложки под толщей отвердевшей пленки PMMA.

Нелинейно-оптический коэффициент был рассчитан как корень квадратный из отношения интенсивности ГВГ к толщине пленки. Из приведенного оценочного расчета видно, что зависимость нелинейно-оптического коэффициента от размера кристаллов незначительна и его величина для наноразмерных кристаллов уменьшается не более чем в 1.5 раза относительно кристаллов размером в единицы микрон.

Уменьшение нелинейно-оптического коэффициента нанометровых кристаллов относительно кристаллов размером в единицы микрометров является новым, ранее не публиковавшимся эффектом, который противоположен эффекту повышения нелинейно-оптического коэффициента при уменьшении толщины кристалла от 500 до 1  $\mu\text{m}$  [10]. По нашему мнению, при уменьшении размера от миллиметров до единиц микрометров кристалл делается более однородным, теряет двойникование и нелинейно-оптический коэффициент повышается. При дальнейшем уменьшении размеров, как в нашем исследовании, до десятков нанометров, может сказываться поверхностное разупорядочение молекул, приводящее к падению нелинейного коэффициента.

На этапе до и после отжига были измерены спектры поглощения всех образцов, чтобы подтвердить форми-

рование красной кристаллической формы DAST, являющейся нецентросимметричной и обладающей нелинейными свойствами. На рис. 2 представлены спектры поглощения до и после отжига для образцов, полученных из растворов с концентрацией PMMA в хлороформе 1, 5 и 15%.

В спектрах всех образцов наблюдалось появление кристаллического максимума около 550 nm, который характерен для нужной нам кристаллической формы DAST. Характерно, что до отжига пленки имели желтоватый цвет, и более толстые пленки имели меньшую прозрачность. Однако после отжига пленки приобрели розоватый цвет, а толстые пленки стали прозрачнее. При повышении толщины пленок и увеличении размера кристаллов относительная величина кристаллического максимума несколько возрастает, приближаясь к форме спектра, характерной для крупных кристаллов, исследованных в работе [11].

## Вывод

В настоящей работе определена зависимость нелинейно-оптического коэффициента нанокompозита с кристаллами DAST от размера кристаллов в диапазоне 100 nm–2.0  $\mu\text{m}$ . Показано, что увеличение размера кристаллов незначительно — не более чем в 1.5 раза — увеличивает коэффициент нелинейности материала. В то же время увеличение кристалла от 100 до 300 nm приводит к изменению спектра в направлении формы спектра, характерной для крупного кристалла. При дальнейшем увеличении размеров форма спектра не изменяется, а кристаллы приобретают неправильную, хаотически искривленную форму, что свидетельствует о нарушении процесса их роста. Рассмотренный способ формирования нелинейно-оптических кристаллов минимальных размеров, на уровне 100 nm и менее, можно использовать для создания 2D и 3D нелинейно-оптических решеток.

Работа выполнена при поддержке по гранту Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (проект № 18-52-16014).

## Список литературы

- [1] Xu T., Lu D., Yu H., Zhang H., Zhang Y., Wang J. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. P. 051907.
- [2] Pogosian T., Lai N.D. // *Phys. Rev. A.* 2016. V. 94. P. 063821.
- [3] Pan F., Knöpfle G., Bosshard Ch., Follonier S., Spreiter R., Wong M.S., Günter P. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. N 1. P. 13.
- [4] Kaneko Y., Shimada S., Fukuda T., Kimura T., Yokoi H., Matsuda H., Onodera T., Kasai H., Okada S., Oikawa H., Nakan H. // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. N 2 P. 160.
- [5] Zheng M.L., Chen W.Q., Fujita K., Duan X.M., Kawata S. // *Nanoscale.* 2010. V. 2. P. 913.
- [6] Burunkova J.A., Denisyuk I.Yu., Fokina M.I. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2014. V. 589. P. 178.

- [7] *Macchi R., Cariati E., Marinotto D., Roberto D., Tordin E., Ugo R., Bozio R., Cozzuol M., Pedron D., Mattei G.* // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 1885.
- [8] *Thomas T., Ramaclus J.V., Mena F.P., Mosquera E., Sagayaraja P., Michaelb E.A.* // *Cryst. Eng. Commun.* 2015. V. 17. P. 1989.
- [9] *Kasai H., Kaneko Y., Onodera, Nakanishi H., Oikawa H., Okada S., Shimada S., Kimura T., Matsuda H.* // *Proc. SPIE.* 2008. V. 6891. P. 689114.
- [10] *Geis W., Sinta R., Mowers W., Deneault S.J., Marchant M.F., Krohn K.E., Spector S.J., Calawa D.R., Lyszczarz T.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84 P. 3729.
- [11] *Bhowmik A.K., Xu J., Thakur M.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75 N 21. P. 3291.