

有机非线性材料 DAST 单晶微片的生长及研究

吴晨寅, 蔡斌

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 研发了一种有机非线性光学晶体 4-(4-二甲基氨基苯乙烯基)甲基吡啶对甲基苯磺酸盐 (DAST) 单晶微片的生长方法。首先使用表面支持快速蒸发结晶法制备出了 DAST 微晶, 再通过在甲醇的饱和蒸气压下自组装培养生长成 DAST 单晶微片。此方法获得的 DAST 单晶微片不仅厚度均一, 而且具有极好的晶体表面质量。另外, 还对 DAST 单晶微片的紫外可见吸收和荧光光谱以及二阶非线性进行了分析和研究。

关键词: 有机非线性材料; 单晶微片; 自组装

中图分类号: TN 204

文献标志码: A

Growth of the Single-Crystal Micro-plate of Organic Nonlinear Material DAST

WU Chenyin, CAI Bin

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A new method was developed to grow up the single-crystal micro-plate of organic nonlinear optical crystal 4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate (DAST). DAST micro-crystal was prepared by the method of substrate-supported rapid evaporation crystallization, then placed in a circumstance of saturated vapour pressure of methanol to undergo a self-assembly way and form single-crystal micro-plate. The obtained DAST micro-plate not only has uniform thickness but also exhibits excellent crystal surface quality. Furthermore, the ultraviolet-visible absorption spectra, fluorescence emission spectra and second-order nonlinearity of the micro-plate were also studied carefully.

Keywords: organic nonlinear material; single crystal micro-plate; self-assembly

有机非线性光学材料在光信号处理、高阶谐波激发、光通讯、光存储及双光子泵浦激光等领域发挥着重要的作用。4-(4-二甲基氨基苯乙烯基)甲基吡啶对甲基苯磺酸盐 (DAST) 是一种离子

盐晶体, 晶体分子是由两种带电离子基团之间的强库仑力作用结合的, 这种大的偶极矩能够促进色素基团排列, 从而形成非中心对称结构, 使得 DAST 具有极高的二阶非线性系数 d_{111} (在 1 318 nm

收稿日期: 2018-04-08

第一作者: 吴晨寅 (1994-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 有机非线性材料. E-mail: 17621507337@163.com

通信作者: 蔡斌 (1973-), 男, 教授. 研究方向: 半导体材料. E-mail: bullcai@gmail.com

波长处 $d_{111}=(1\,010\pm110)\text{pm/V}$, 是 LiNbO_3 的数 10 倍), 在高强度、超宽频太赫兹波激发方面极具实用价值^[1]。另外, DAST 在 $1\,535\text{ nm}$ 波长的电光系数 $r_{111}=(47\pm8)\text{pm/V}$, 比 ZnTe 的对应值大 $1\sim2$ 个数量级, 并且具有较低的介电常数 $\varepsilon(\varepsilon=5.2\pm0.4$, 在 $10^3\sim10^5\text{ kHz}$ 条件下), 因此, DAST 在超高速、低电压光电调制方面相比无机晶体也具有极大的优势。利用光波导结构的光约束作用能够最大限度地利用 DAST 优良的非线性特性, 到目前为止, 在 DAST 晶体薄膜、光波导等方面虽有报道^[2], 但技术并不成熟, 至今尚未有 DAST 光波导型器件的应用实例。与传统的降温结晶法^[3]不同, 本文开发了一种全新的 DAST 单晶生长技术, 即将表面支持快速蒸发结晶法^[4]与饱和气压培养法生长相结合, 成功地生长出 DAST 单晶薄片, 该单晶薄片厚度均匀, 适合晶体光波导的制备。另外, 还对该单晶薄片的紫外可见吸收光谱和荧光光谱进行了分析, 并验证了晶体的二阶非线性活性。

1 实 验

1.1 DAST 溶液的配制

实验中使用的 DAST 粉末(Daiichi Pure Chemicals Limited Company)和其他化学试剂均没有进一步提纯而是直接使用的。首先在 5 mL 的 N,N -二甲基甲

酰胺(DMF)溶液中加入 0.03 g DAST 粉末, 放在设置温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 加热台上以转速 800 r/min 搅拌 30 min , 待充分溶解成澄清液体后, 从中取 0.8 mL 液体再注入到 5 mL DMF 溶液中, 再放在加热台上继续搅拌 30 min 至澄清液体, 得到浓度为 4 mmol/L 的 DAST-DMF 溶液。DAST 的分子结构式如图 1 所示。

1.2 亲水基板处理

为了使 DAST 晶体微晶均匀分布在载玻片上, 对载玻片进行了亲疏水处理, 亲疏水处理原理示意图如图 2 所示。首先, 将玻璃基板用十八烷基三氯硅烷(OTS, 百灵威)(图 1)与正己烷按体积比约为 $1:10^4$ 的溶液浸泡半小时以上, 然后将玻璃基板取出后快速吹干, 并放在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 加热台上加热 5 min , 此时玻璃基板表面被 OTS 所修饰, 呈疏水状态, 水滴与玻璃基板的接触角为 90 ° 左右, 如下页图 3(a)所示。再将该疏水基板放入深紫外臭氧清洗机(Novascan, PSD-UV8)内清洗。在深紫外光(波长为 185 nm (10%)和 254 nm (90%))照射 20 min 的情况下, 硅烷共价键断裂氧化形成羟基附着在基板表面^[5], 从而使玻璃基板表面具有良好的亲水性, 此时接触角小于 5 ° , 亲水效果如下页图 3(b)所示。

1.3 DAST 单晶薄片的生长

将上述亲水性玻璃基板放在设置好温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$

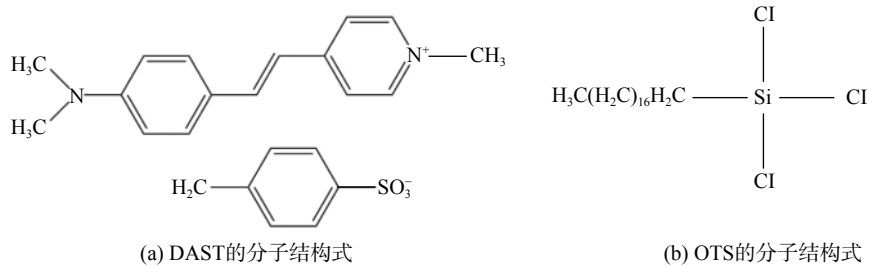


图 1 DAST 和 OTS 的分子结构式示意图

Fig.1 Molecular structures of DAST and OTS surfactant

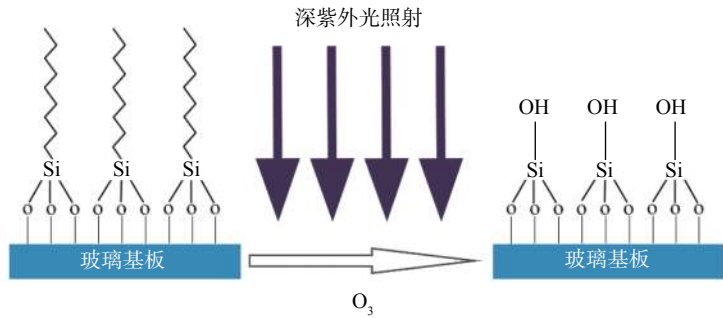


图 2 玻璃基板亲疏水处理原理示意图

Fig.2 Schematic diagram of the principle of the hydrophilic and hydrophobic process of the glass substrate



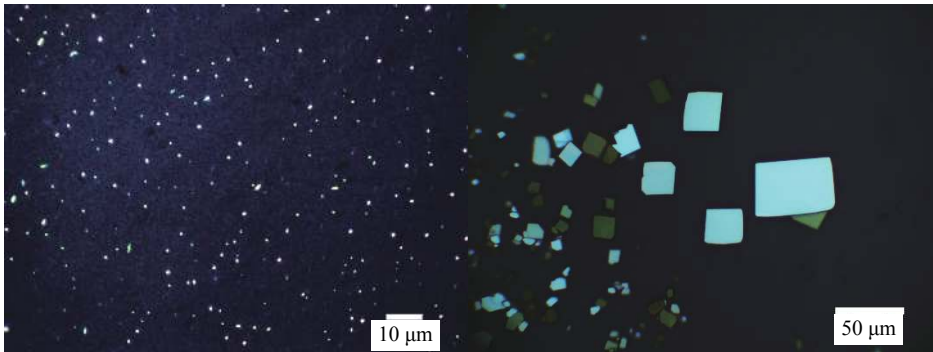
(a) 疏水玻璃基板状态图片 (b) 亲水玻璃基板状态图片

图 3 玻璃表面亲水和疏水状态图

Fig.3 Hydrophilic and hydrophobic images of the glass surface

的加热台上，待玻璃基板表面温度稳定至 180 ℃ 后，取 50 μL 之前配置好的 DAST-DMF 溶液滴至基板上，DMF 溶剂快速蒸发后，DAST 微晶就会散乱均匀地分布在基板上。DAST 微晶在光学显微镜(蔡司，型号为 Axio Scope A1)下的状态如图 4(a)所示，此时基板上的 DAST 微晶尺度介于纳米与微米量级之间。接着，将含有 DAST 微晶的玻璃基板置入培养皿中，并在培养皿内加入少量的无水甲醇(百灵威，99.9%)，再将培养皿密封好

后放置在干燥的地方静置 1~2 d。随着甲醇的逐渐蒸发，DAST 微晶在基板上实现自组装生长，形成单晶薄片，其结果如图 4(b)所示。从图中可以看出，薄片的长宽约为 10~50 μm，形状基本都是方形。采用 DEKTAK 150 台阶仪对其厚度的测量结果表明，晶体薄片的厚度大约为 1.3 μm 左右，且厚度均匀，适用于 DAST 光波导的制备，如图 5(a)所示。



(a) DAST 微晶光学显微镜图片 (b) 1 次培养后的 DAST 微片

图 4 培养前后的 DAST 晶体光学显微镜图片

Fig.4 Images of DAST crystals before and after cultivation

介于一次培养的 DAST 微片尺寸普遍小于 50 μm，为了进一步获取更大的 DAST 单晶薄片，对 DAST 微晶实施了多次重复培养，可以发现，随着培养次数的增加，DAST 薄片的面积不断增大，经过 3 次培养后的 DAST 微片如图 5(b)所示。从图中可以看出，多次重复培养后的 DAST 微片的尺寸明显变大，单边尺寸超过 100 μm，且棱角更加完整。通过测量其内角角度发现，其内角分别为 95°和 85°，这种形状的 DAST 与 Yakymyshyn^[6]报道的 DAST 晶体 *a-b* 轴平面的顶视示意图相一致，其中，95°角对角线的方向就是 DAST 晶体 *a* 轴的方向，而 85°角的对角线方向则是晶体 *b* 轴的方向^[7]。图 5(c)为该微片在 90°偏振光下的光学

显微镜图片，可以看出，在偏振状态下 DAST 微片完全消光，因此，该 DAST 微片为单晶微片。通过共聚焦显微镜(Optelics C-130)对该单晶微片进行观察，结果如图 5(d)所示。DAST 单晶微片的表面粗糙度 *R_a* 大约为 10~20 nm，远小于瑞利散射尺寸，具有非常高的光学质量，适用于各种光学器件的制备。

2 DAST 单晶微片光学特性的研究

通过光谱仪(复享 PG pro-2000)得到 DAST 单晶微片的吸收和荧光光谱。图 6(a)为 DAST 微片的紫外可见偏振光吸收光谱示意图。图中的红线和黑线分别表示偏振光方向分别沿着 DAST 微片

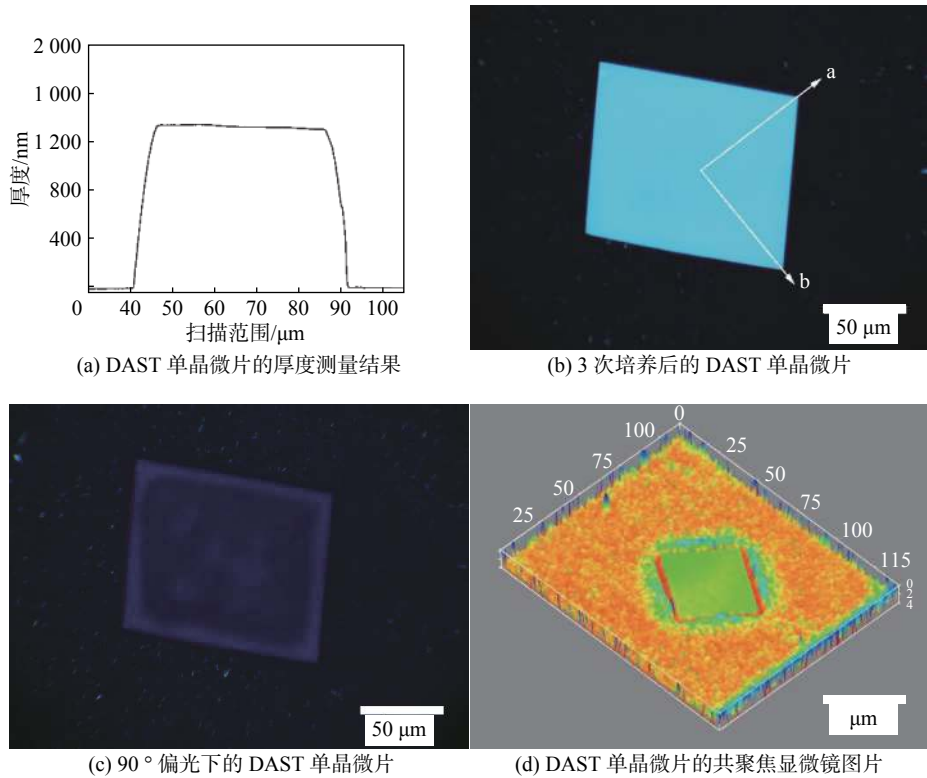


图 5 3 次培养后的 DAST 单晶微片状态图

Fig.5 Images of the state of DAST single-crystal micro-plate by three-time cultivation

的晶体 a 轴和 b 轴, 吸收光的范围为 400~600 nm, a 轴和 b 轴方向的吸收截止波长分别为 618 nm 和 600 nm。 a 轴是晶体的主轴, 分子的 π - π 电子沿着这个方向重叠, 因此, a 轴方向的吸收截止波长与 b 轴方向相比出现红移。此外, 由于 DAST 晶体 a 轴和 b 轴方向的折射率不同(如 800 nm 处的折射率分别为 2.23 和 1.68)^[8], a 轴方向的使菲涅尔反射率大于 b 轴方向的, 因此, 导致 DAST 微片在 600~800 nm 波段的吸收产生如图所示的差异^[9]。图 6(b)为从汞灯激发下的 DAST 荧光光谱, 可以看到, 由于微晶片的法布里佩罗腔的共振作用, 从左至右出现了峰值约为 582, 587, 593, 602,

612, 625 nm 的共振峰, 这也从另一方面说明了该 DAST 单晶微片的良好品质。DAST 的荧光来源于供体二甲基氨基与受体吡啶环上的氮原子之间的电子转移。

在 DAST 的晶体生长过程中, 如果受到空气中水分的影响, DAST 的分子将会呈中心对称排列, 生长成具有三斜晶系结构的二阶非线性失活的 DAST 晶体^[10]。为了验证制备晶体的二阶非线性活性, 利用波长为 1 064 nm 的激光(MPL-III)对制备的 DAST 单晶进行泵浦, 验证 DAST 单晶微片的二阶非线性。测量结果如图 6(c)所示。从图中可以看出, 在 532 nm 处有一个尖锐的发射峰,

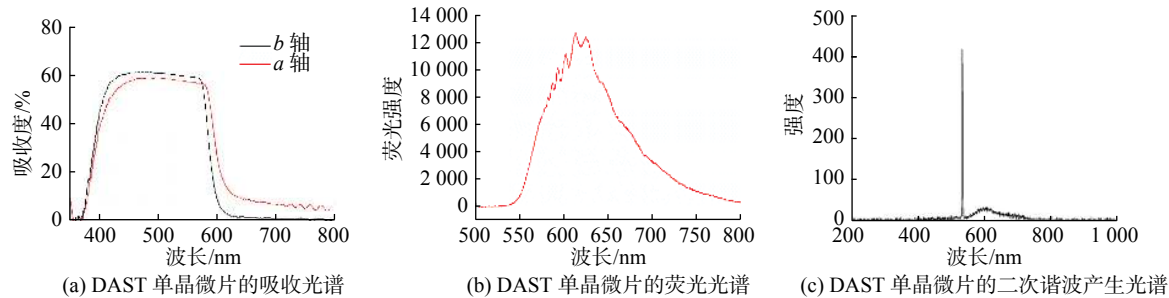


图 6 DAST 单晶微片的吸收光谱、荧光光谱和二次谐波产生光谱

Fig.6 Absorption spectra, fluorescence spectrum and second harmonic generation spectrum of the DAST single-crystal micro-plate

这个峰来源于 DAST 晶体对 1 064 nm 入射激光的倍频 (SHG) 效果, 从而证明了 DAST 单晶微片的二阶非线性活性。除此之外, 还观测到在 610 nm 左右有一个较为微弱的宽频发射峰。此峰的位置与 DAST 的荧光光谱相一致, 可以推测, 这是在 1 064 nm 激光的照射下的双光子吸收荧光。

3 结 论

通过表面支持快速蒸发结晶和多次饱和气压培养法相结合, 实现了 DAST 晶体的二维生长, 可获得长宽为 50~200 μm 的 DAST 单晶微片。制备的单晶薄片的厚度为 1.3 μm , 且厚度均匀, 具有极高的光学质量, 适合光波导等光学器件的制备。此外, DAST 单晶微片在荧光、双光子吸收荧光以及二阶非线性等方面展示出多种特性, 预示着在激光、频率变换、电光调制等多个研究领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 马玉哲, 钟德高, 曹丽凤, 等. 有机非线性光学晶体 DAST 及其在太赫兹领域的应用研究进展[J]. 中国科学: 技术科学, 2017, 47(11): 1165–1176.
- [2] DENISYUK I Y, BURUNKOVA Y E. Low-volt electro-optical light modulator based on thin monocrystalline dast film[C]//2007 17th International Crimean Conference on Microwave & Telecommunication Technology. Crimea, Ukraine: IEEE, 2007: 918-919.
- [3] MANETTA S, EHRENSPERGER M, BOSSHARD C, et al. Organic thin film crystal growth for nonlinear optics:

present methods and exploratory developments[J]. *Compets Rendus Physique*, 2002, 3(4): 449–462.

- [4] TIAN T, CAI B, SUGIHARA O. Dast single-nanometer crystal preparation using a substrate-supported rapid evaporation crystallization method[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(45): 18882–18886.
- [5] DULCEY C S, GEORGER J H Jr, KRAUTHAMER V, et al. Deep UV photochemistry of chemisorbed monolayers: patterned coplanar molecular assemblies[J]. *Science*, 1991, 252(5005): 551–554.
- [6] YAKMYSHYN C P, MARDER S R, PERRY J W, et al. Organic salts with large electro-optic coefficients[C]//Proceedings of SPIE 1560, Quantum Electronics and Laser Science Conference. Baltimore: SPIE, 1991: 302-309.
- [7] THOMAS T, RAMACCLUS J V, MENA P F, et al. Influence of oleic acid on the nucleation and growth of 4-N,N-dimethylamino-4-N-methyl-stilbazoliumtosylate (dast) crystals[J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(9): 1989 – 1996.
- [8] MARDER R S, PERRY W J, YAKMYSHYN P C. Organic salts with large second-order optical nonlinearities[J]. *Chemistry of Materials*, 1994, 6(8): 1137–1147.
- [9] PAN F, WONG S M, BOSSHARD C, et al. Crystal growth and characterization of the organic salt 4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate (dast)[J]. *Advanced Materials*, 1996, 7(8): 592–595.
- [10] BHOWMIK A K, XU J J, THAKUR M. Polarized optical absorption and photoluminescence measurements in single-crystal thin films of 4'-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(21): 3291–3293.

(编辑: 石 瑛)