



УДК 621.923.9, 543.421/.424

## ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СОКРИСТАЛЛОВ

К.Е. Жевайкин, М.И. Фокина, И.Ю. Денисюк

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: kiraje92@yandex.ru

### Информация о статье

Поступила в редакцию 17.01.19, принята к печати 01.02.19

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-242-246

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Жевайкин К.Е., Фокина М.И., Денисюк И.Ю. Химико-механический метод полирования органических нелинейно-оптических сокристаллов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19. № 2. С. 242–246. doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-242-246

### Аннотация

Рассмотрена возможность полирования с помощью химико-механического метода поверхностей материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, на основе сокристаллов 4-нитрофенола с аминопиридинами (2-аминопиридин; 2,6-диаминопиридин). Полирование поверхностей исследуемых сокристаллов осуществлялось с использованием следующих растворителей: изопропанол ( $C_3H_8O$ ); бутанол ( $C_4H_9OH$ ). Эксперименты показали увеличение значений коэффициентов пропускания после полирования химико-механическим методом. Показано, что применение предложенного метода позволяет минимизировать поверхностные дефекты сокристаллов.

### Ключевые слова

молекулярные сокристаллы, аминопиридин, нелинейные среды, химико-механическая полировка, спектрометрия

### Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00643/18.

## CHEMICAL MECHANICAL POLISHING OF NONLINEAR OPTICAL ORGANIC CO-CRYSTALS BASED ON AMINOPYRIDINE SERIES

K.E. Zhevaikin, M.I. Fokina, I.Yu. Denisjuk

ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: kiraje92@yandex.ru

### Article info

Received 17.01.19, accepted 01.02.19

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-242-246

Article in Russian

**For citation:** Zhevaikin K.E., Fokina M.I., Denisjuk I.Yu. Chemical mechanical polishing of nonlinear optical organic co-crystals based on aminopyridine series. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 242–246 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-242-246

### Abstract

We have studied efficiency of chemical mechanical method for surface polishing of nonlinear optical materials based on aminopyridine series and 4-nitrophenol. Isopropanol ( $C_3H_8O$ ) and butanol ( $C_4H_9OH$ ) were the solvents utilized for polishing of researched co-crystals. The experiments have shown that transmission coefficients increase after chemical mechanical polishing. The proposed method application provides minimization of surface defects of co-crystals.

### Keywords

molecular co-crystals, aminopyridine, nonlinear mediums, mechanochemical polishing, spectrometry

### Acknowledgements

The reported study was funded by the RFBR according to the research project No.18-32-00643/18.

### Введение

Разработка устройств нелинейной оптики и фотоники сопряжена с поиском новых материалов, обладающих высокими нелинейно-оптическими коэффициентами и стабильностью характеристик. В настоящее время хорошо изучены и широко используются неорганические нелинейно-оптические кристаллы (КТР, КДР, ЛВО и др.) благодаря устойчивости к высокоинтенсивному лазерному излучению.

Вместе с тем наряду с неорганическими нелинейно-оптическими материалами разрабатываются органические и полимерные нелинейно-оптические материалы ввиду высокой поляризуемости молекул данных соединений [1].

В настоящей работе рассматриваются органические нелинейно-оптические сокристаллы на основе аминопиридинового ряда [2, 3], исследования которых показали, что достаточно высокие нелинейно-оптические коэффициенты не снижались под воздействием мощного лазерного излучения [4]. Также измерялись рефрактометрические параметры данных материалов [5]: выявленная значительная анизотропия показателей преломления между кристаллографическими осями подтверждает возможность использования материалов в терагерцовой области излучения [6, 7].

В процессе синтеза и роста исследуемых сокристаллов нередко возникают дефекты, например, двойникование. Для уменьшения поверхностных дефектов и улучшения плоскостности молекулярные сокристаллы полируют.

В силу того что такие органические сокристаллы механически непрочны, классическая механическая обработка, активно применяемая для неорганических (КТР, LBO и т.д.) [8] и ряда органических (DMAP) кристаллов [9], не подходит. По этой причине для полировки исследуемых сокристаллов использовался химико-механический метод. Применялись растворители: изопропанол ( $C_3H_8O$ ) и бутанол ( $C_4H_9OH$ )

Метод химико-механического полирования массово применяется при формировании полупроводниковых и диэлектрических пластин, используемых в электронной технике. Сущность метода заключается в совместном химическом (размягчение материала, травление) и механическом (с использованием абразивных материалов) воздействиях, повышающих качество получаемых после полирования материалов. Метод позволяет формировать поверхность материала с высокой плоскостностью [10–12], при этом, в отличие от классической механической полировки, не происходит нарушения поверхностного слоя материала, приводящего, в свою очередь, к дополнительным объемным и линейным дефектам.

#### Материалы и методы исследования

Предметом настоящего исследования является полирование органических нелинейно-оптических сокристаллов на основе оптического хромофора 4-нитрофенола и 2,6-диаминопиридина (2,6DAP4N), а также 2-аминопиридина (2AP4N). Исследуемые сокристаллы были синтезированы методом кристаллизации при медленном испарении растворителя [4]. Для полирования использовалось шлифованное стекло и растворители – изопропанол ( $C_3H_8O$ ) и бутанол ( $C_4H_9OH$ ).

С целью фиксации изменений поверхности сокристаллов осуществлялось микрофотографирование на инструментальном микроскопе Olympus STM6, спектры пропускания исследуемых сокристаллов до и после полирования были получены с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800.

Порядок проведения полирования по химико-механическому методу состоял в следующем: на поверхность исследуемого сокристалла при помощи мерной пипетки помещался определенный объем растворителя, вступающего в химическую реакцию с материалом и разрушающего ее приповерхностную область. Далее с использованием шлифованного предметного стекла выполнялась механическая полировка подтравленного поверхностного слоя сокристалла.

#### Полирование сокристаллов с использованием изопропанола

Микрофотографии поверхностей сокристаллов 2,6DAP4N и 2AP4N до и после полирования представлены на рис. 1 и 2. Как показали результаты, чистый изопропанол быстро вступает в химическую реакцию, растворяя исследуемый материал. В дальнейшем эксперименте использовался концентрированный раствор изопропанола с дистиллированной водой в соотношении 1:1. В ходе проведения исследований выявлено, что применение 50%-ного раствора изопропанола в качестве растворителя способствует минимизации поверхностных дефектов, не нарушая их целостность.

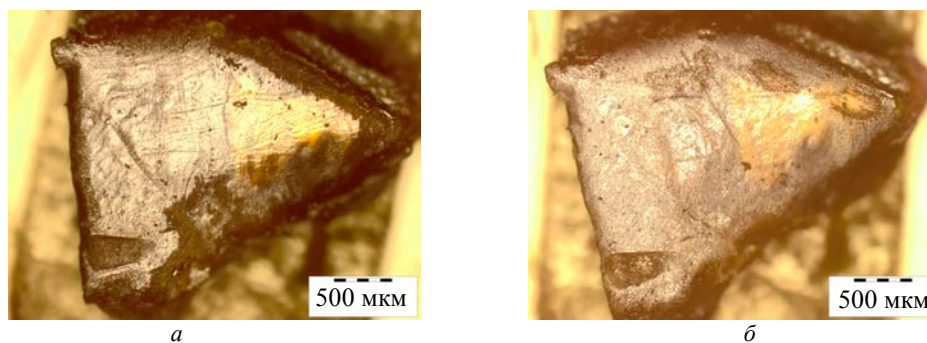


Рис. 1. Микрофотографии сокристалла 2,6DAP4N: а) до полирования; б) после полирования с применением 50%-ного раствора изопропанола

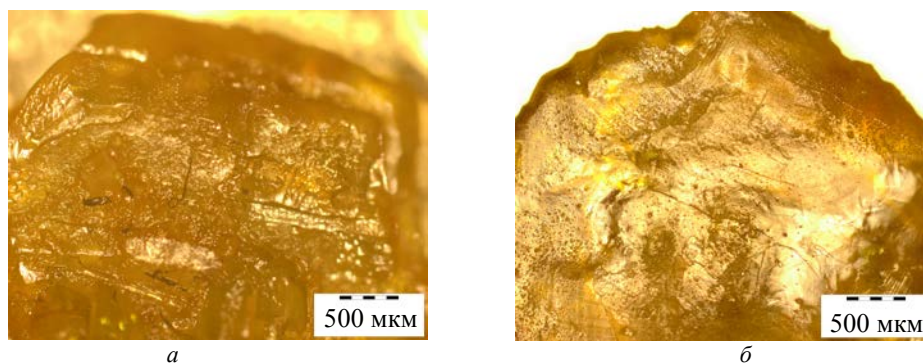


Рис. 2. Микрофотографии сокрystalла 2AP4N: а) до полирования; б) после полирования с применением 50%-ного раствора изопропанола

Для подтверждения изменения поверхностей исследуемых сокрystalлов получены спектральные характеристики коэффициентов пропускания сокрystalлов 26DAP4N и 2AP4N (рис. 3), которые показывают повышение коэффициентов пропускания после полирования. Повышение коэффициентов пропускания достигается за счет уменьшения рассеяния на дефектах и неоднородностях поверхности сокрystalлов.

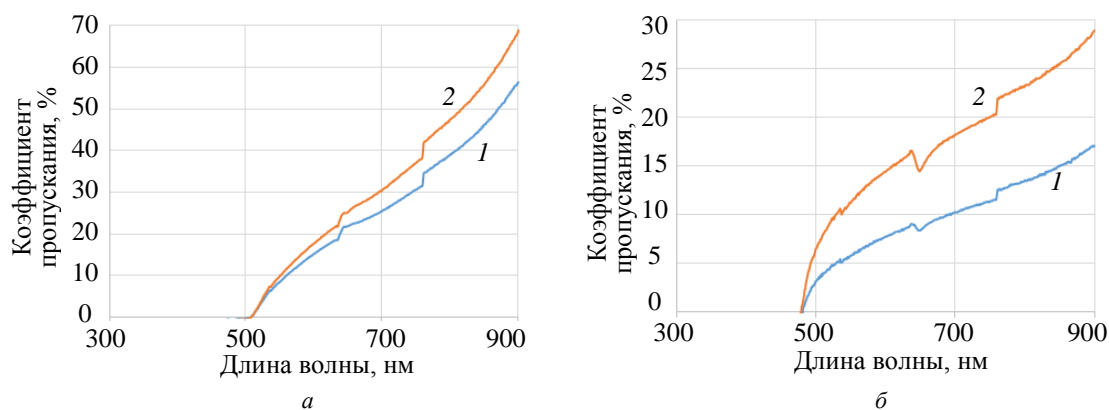


Рис. 3. Спектры пропускания сокрystalлов 26DAP4N (а) и 2AP4N (б): 1 – до полирования; 2 – после полирования с применением 50%-ного раствора изопропанола

#### Полирование сокрystalлов с использованием бутанола

Микрофотографии поверхностей сокрystalлов 26DAP4N и 2AP4N до и после полирования представлены на рис. 4 и 5. Чистый бутанол также быстро вступает в химическую реакцию и за короткий срок разрушает исследуемый материал. По этой причине в последующих экспериментах использовался концентрированный раствор бутанола с дистиллированной водой в соотношении 1:1. Установлено, что применение 50%-ного раствора бутанола в качестве растворителя способствует минимизации поверхностных дефектов и неоднородностей, однако в преобладающем числе случаев нарушается целостность исследуемых образцов.

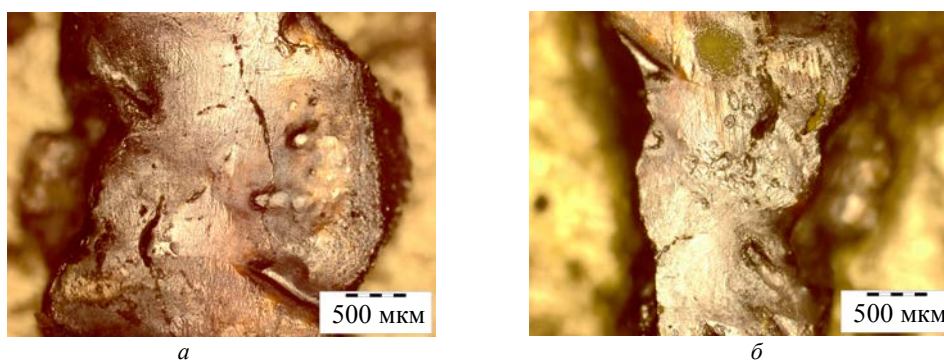


Рис. 4. Микрофотографии сокрystalла 26DAP4N: а) до полирования; б) после полирования с применением 50%-ного раствора бутанола

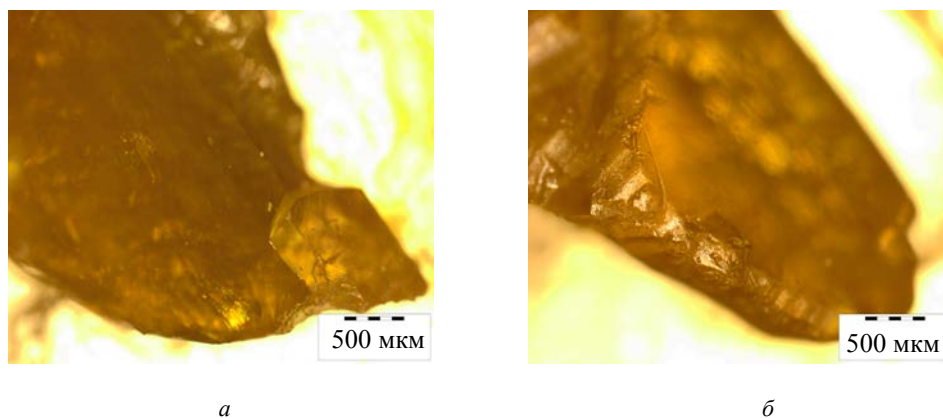


Рис. 5. Микрофотографии сокрystalла 2AP4N: а) до полирования; б) после полирования с применением 50%-ного раствора бутанола

Спектральные характеристики (рис. 6) показывают повышение коэффициентов пропускания после полирования с применением 50%-ного раствора бутанола. Повышение коэффициента пропускания также достигается за счет уменьшения рассеяния на неоднородностях поверхности сокрystalлов.

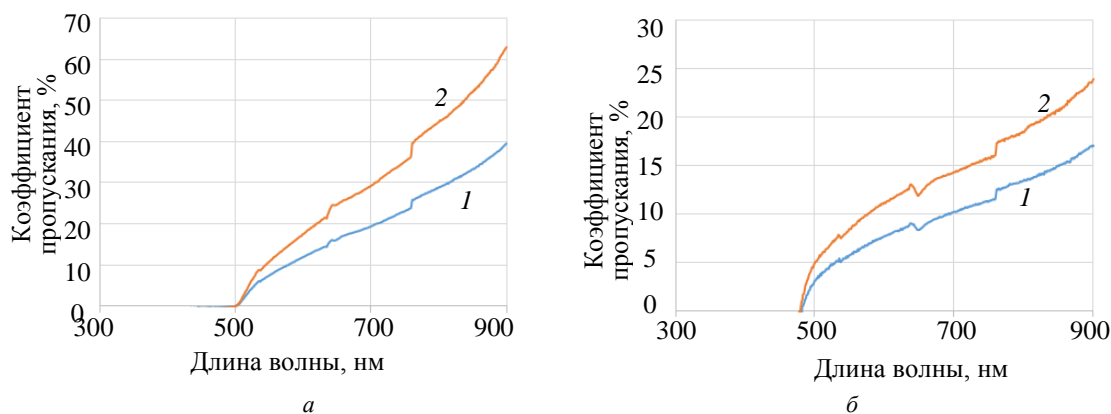


Рис. 6. Спектры пропускания сокрystalлов 2,6DAP4N (а) и 2AP4N (б): 1 – до полирования; 2 – после полирования с применением 50%-ного раствора бутанола

### Заключение

Проведено полирование органических нелинейно-оптических сокрystalлов аминопиридинового ряда (2,6-diaminopyridine-4-nitrophenol (2,6DAP4N); 2-aminopyridine-4-nitrophenol (2AP4N)) и оптического хромофора 4-нитрофенол химико-механическим методом с использованием изопропанола ( $C_3H_8O$ ) и бутанола ( $C_4H_9OH$ ). В ходе исследований выявлено, что применение изопропанола и бутанола в качестве растворителей целесообразно, кроме того, при использовании изопропанола не нарушается целостность сокрystalлов. Для подтверждения визуального контроля изменения поверхностей исследуемых сокрystalлов получены спектры пропускания до и после проведения полирования, показывающие увеличение коэффициентов пропускания после полирования вследствие уменьшения рассеяния, что, в свою очередь, говорит о минимизации поверхностных дефектов и неоднородностей.

Проведенные исследования показывают актуальность и эффективность применения химико-механического метода полирования для данных нелинейно-оптических сокрystalлов.

### Литература

1. Debrus S., Ratajczak H., Venturini J., Pincon N., Baran J., Barycki J., Glowiak T., Pietraszko A. Novel nonlinear optical crystals of noncentrosymmetric structure based on hydrogen bonds interactions between organic and inorganic molecules // *Synthetic Metals*. 2002. V. 127. N 1-3. P. 99–104. doi: 10.1016/s0379-6779(01)00607-5
2. Krishnakumara V., Rajaboopathi M., Nagalakshmi R. Studies on vibrational, dielectric, mechanical and thermal properties of organic nonlinear optical co-crystal: 2,6-diaminopyridinium-4-nitrophenolate-4-nitrophenol // *Physica B: Condensed Matter*. 2012. V. 407. N 7. P. 1119–1123.
3. Draguta S., Fonari M.S., Masunov A.E., Zazueta J., Sullivan

### References

1. Debrus S., Ratajczak H., Venturini J., Pincon N., Baran J., Barycki J., Glowiak T., Pietraszko A. Novel nonlinear optical crystals of noncentrosymmetric structure based on hydrogen bonds interactions between organic and inorganic molecules. *Synthetic Metals*, 2002, vol. 127, no. 1-3, pp. 99–104. doi: 10.1016/s0379-6779(01)00607-5
2. Krishnakumara V., Rajaboopathi M., Nagalakshmi R. Studies on vibrational, dielectric, mechanical and thermal properties of organic nonlinear optical co-crystal: 2,6-diaminopyridinium-4-nitrophenolate-4-nitrophenol. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, vol. 407, no. 7, pp. 1119–1123.
3. Draguta S., Fonari M.S., Masunov A.E., Zazueta J., Sullivan S.,

- S., Antipin M.Yu., Timofeeva T.V. New acentric materials constructed from aminopyridines and 4-nitrophenol // *CrystEngComm*. 2013. V. 15. N 23. P. 4700–4710. doi: 10.1039/c3ce40291f
4. Pavlovets I.M., Draguta S., Fokina M.I., Timofeeva T.V., Denisyuk I.Yu. Synthesis, crystal growth, thermal and spectroscopic studies of acentric materials constructed from aminopyridines and 4-nitrophenol // *Optics Communications*. 2016. V. 362. P. 64–68. doi: 10.1016/j.optcom.2015.05.034
  5. Zhevaikin K.E., Fokina M.I., Denisyuk I.Y. Refractometric parameters of nonlinear optical molecular cocrystals based on the aminopyridine series // *Optics and Spectroscopy*. 2018. V. 124. N 2. P. 227–229. doi: 10.1134/s0030400x18020212
  6. Chien-Ming T., Li-Hsien C., Yi-Cheng C., Huang P., Rajaboopathi M., Chih-Wei L., Kaung-Hsiung W., Krishnakumar V., Kobayashi T. THz emission from organic cocrystalline salt: 2,6-diaminopyridinium-4-nitrophenolate-4-nitrophenol // *Optics Express*. 2016. V. 24. N 5. P. 5039–5044. doi: 10.1364/oe.24.005039
  7. Esaulkov M.N., Fokina M.I., Zulina N.A., Timofeeva T.V., Shkurinov A.P., Denisiuk I.Y. Aminopyridines and 4-nitrophenol cocrystals for terahertz application // *Optics and Laser Technology*. 2018. V. 108. P. 450–455. doi: 10.1016/j.optlastec.2018.07.033
  8. Ilchenko V.S., Savchenkov A.A., Matsko A.B., Maleki L. Nonlinear optics and crystalline whispering gallery mode cavities // *Physical Review Letters*. 2004. V. 92. N 4. doi: 10.1103/physrevlett.92.043903
  9. Anandha Babu G., Sreedhar S., Venugopal Rao S., Ramasamy P. Synthesis, growth, structural, thermal, linear and nonlinear optical properties of a new organic crystal: Dimethylammonium picrate // *Journal of Crystal Growth*. 2010. V. 312. N 12-13. P. 1957–1962. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.03.017
  10. Артемов А.С. Механохимический аспект технологии химико-механического полирования материалов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. Т 21, № 6. С. 615–622.
  11. Zhang F., Guo Sh., Zhang Yo., Luan D. Research on the material removal mechanism in deliquescent polishing of KDP crystals // *Key Engineering Materials*. 2009. V. 416. P. 487–491. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.416.487
  12. Steigerwald J.M., Murarka Sh.P., Gutmann R.J. *Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials*. Wiley-VHC, 2004. 317 p.

### Авторы

**Жевайкин Кирилл Евгеньевич** – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 57201440929, ORCID ID: 0000-0003-2576-2928, kiraje92@yandex.ru

**Фокина Мария Ивановна** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 22937746800, ORCID ID: 0000-0002-7927-2732, mari2506@rambler.ru

**Денисюк Игорь Юрьевич** – доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 7004060393, ORCID ID: 0000-0002-9933-0469, denisiuk@mail.ifmo.ru

### Authors

**Kirill E. Zhevaikin** – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 57201440929, ORCID ID: 0000-0003-2576-2928, kiraje92@yandex.ru

**Maria I. Fokina** – PhD, Associate Professor, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 22937746800, ORCID ID: 0000-0002-7927-2732, mari2506@rambler.ru

**Igor Yu. Denisyuk** – D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7004060393, ORCID ID: 0000-0002-9933-0469, denisiuk@mail.ifmo.ru