

The Nonlinear Optical Properties of Poly(*m*-phenylene diamine)-BaTiO₃ Nanocomposite for Laser Application

Saman Rahimi¹, Ehsan Nazarzadeh Zare^{1*}, Yasser Rajabi²

(1) School of Chemistry, (2) School of Physics; Damghan University,
P.O. Box 36716-41167, Damghan, Iran

Received: 26 November 2021, accepted: 5 April 2022

ABSTRACT

Hypothesis: Poly(*m*-phenylenediamine) and barium titanate nanoparticles have promising physical and chemical properties in the electrical and optical fields. One of the attractive properties of these materials is their nonlinear optical behavior. This property allows these materials to be used in high-tech systems, the manufacture of various optical parts as well as lasers.

Methods: Poly(*m*-phenylenediamine/barium titanate) nanoparticles (*PmPDA*/BaTiO₃) nanocomposite was prepared by in situ polymerizations. The prepared materials were characterized by various methods. Nonlinear optical studies of materials were investigated by the *Z*-scan technique with open aperture and closed aperture to obtain the absorption coefficient and nonlinear refractive index at different concentrations 0.3, 0.5, and 0.7 mg/L with four different intensities at a wavelength of 532 nm.

Findings: X-ray diffraction and field emission electron microscopy results showed a semi-crystalline pattern and an irregular aggregate structure for *PmPDA*/BaTiO₃ nanocomposite, respectively. The thermal stability of the nanocomposite increased due to the presence of BaTiO₃ nanoparticles relative to *PmPDA*. The presence of BaTiO₃ nanoparticles in the nanocomposite shifted the absorption peak of *PmPDA* to a shorter wavelength (325 nm). The optical results show that at concentrations of 0.3, 0.5, and 0.7 mg/L with varying intensity of moderate light on *PmPDA*, BaTiO₃, and *PmPDA*/BaTiO₃ samples, the values of nonlinear refractive index (n_2) and the nonlinear absorption coefficient (β) are obtained differently. In addition, the results show that by changing the intensity, the samples have a nonlinear refractive index with a negative sign ($n_2 < 0$). This result shows that the samples are self-focal in nature and can play an important role in the correction of laser pulses. The samples also have a saturation absorption (SA) nature. This feature plays an important role in the fabrication of optical switches and optical limiters in lasers.

Keywords:

nonlinear optical properties,
nanocomposite,
barium titanate,
poly(*m*-phenylenediamine),
laser

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: e.nazarzadeh@du.ac.ir

Please cite this article using:

Rahimi S., Nazarzadeh Zare E., Rajabi Y., The Nonlinear Optical Properties of Poly(*m*-phenylene diamine)-BaTiO₃ Nanocomposite for Laser Application, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 533-545, 2022.

خواص اپتیکی غیرخطی نانوکامپوزیت پلی (متا-فنیلین دی آمین)- باریم تیتانات برای کاربرد در لیزر

سامان رحیمی^۱، احسان نظرزاده زارع^{۱*}، یاسر رجیبی^۲

دامغان، دانشگاه دامغان، صندوق پستی ۴۱۱۶۷-۳۶۷۱۶-۱- دانشکده شیمی، ۲- دانشکده فیزیک

دریافت: ۱۴۰۰/۹/۵، پذیرش: ۱۴۰۱/۱/۱۶

چکیده

فرضیه: پلی (متا-فنیلین دی آمین) و نانوذرات باریم تیتانات دارای خواص فیزیکی و شیمیایی امیدوارکننده‌ای در زمینه‌های الکتریکی و اپتیکی هستند. یکی از ویژگی‌های جذاب این مواد رفتار اپتیکی غیرخطی آن‌هاست. این ویژگی به این مواد اجازه می‌دهد تا در فناوری‌های پیشرفته، ساخت قطعات نوری مختلف و نیز لیزر استفاده شوند.

روش‌ها: درکار پژوهشی حاضر، نانوکامپوزیت پلی (متا-فنیلین دی آمین)-نانوذرات باریم تیتانات ($PmPDA/BaTiO_3$) با پلیمرشدن درجا تهیه شد. مواد تهیه‌شده با روش‌های مختلف شناسایی شدند. مطالعات اپتیکی غیرخطی مواد با روش پویش Z - با روزه باز و روزه بسته برای به‌دست آوردن ضریب جذب و ضریب شکست غیرخطی در غلظت‌های مختلف $0/3$ ، $0/5$ و $0/7 \text{ mg/L}$ با چهار شدت مختلف در طول موج 532 nm بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی به ترتیب الگوی نیمه‌بلوری و ساختار انبوه‌ای بی‌نظم را برای نانوکامپوزیت $PmPDA/BaTiO_3$ نشان داد. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت به دلیل وجود نانوذرات $BaTiO_3$ نسبت به $PmPDA$ افزایش یافت. وجود نانوذرات $BaTiO_3$ در نانوکامپوزیت باعث جابه‌جایی پیک جذب پلیمر به سمت طول موج کوتاه‌تر (325 nm) شد. نتایج اپتیکی نشان داد، در غلظت‌های $0/3$ ، $0/5$ و $0/7 \text{ mg/L}$ با تغییر شدت نور فرودی بر نمونه‌های $PmPDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmPDA/BaTiO_3$ مقادیر ضریب شکست غیرخطی (n_2) و ضریب جذب غیرخطی (β) متفاوت به‌دست می‌آید. همچنین، نتایج نشان داد، با تغییر شدت، نمونه‌ها دارای ضریب شکست غیرخطی با علامت منفی هستند. این نتیجه حاکی از ماهیت خودواکنش‌ناهنجانه‌هاست که می‌تواند نقش مهمی در اصلاح پالس‌های لیزری ایفا کنند. همچنین نمونه‌ها، دارای ماهیت جذب اشباع (SA) هستند. این ویژگی نقش مهمی در ساخت کلیدهای نوری و محدودکننده‌های نوری در لیزرها دارد.

واژه‌های کلیدی

خواص اپتیکی غیرخطی،

نانوکامپوزیت،

باریم تیتانات،

پلی (متا-فنیلین دی آمین)،

لیزر

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

e.nazarzadeh@du.ac.ir

مقدمه

امروزه، خواص اپتیکی غیرخطی نقش مهمی در علم مواد ایفا می کند [۱]. مواد اپتیکی غیرخطی جایگاهی کلیدی در توسعه فناوری های مختلف مانند فوتونیک، نانوفوتونیک و زیست فوتونیک دارند. خواص اپتیکی غیرخطی مانند ضریب شکست غیرخطی و جذب اپتیکی غیرخطی و تغییرات آن ها به طور گسترده در کاربردهای دستگاهی از قبیل لیزر، آشکارسازهای نوری، تعدیل کننده های الکترواپتیکی، محدودکننده های نوری، ذخیره سازی داده های اپتیکی و حسگرهای تصویربرداری زیستی دوفوتونی استفاده می شوند [۹-۲].

در میان انواع مواد، پلیمرها به دلیل داشتن خواص الکترونیکی، اپتیکی و الکترواپتیکی توجه زیادی را جلب کرده اند [۱۱، ۱۰]. در بین پلیمرها، پلیمرهای رسانای الکتریکی ذاتی از قبیل پلی پیرو، پلی آنیلین، پلی فوران و پلی تیوفن بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند. این پلیمرها از نظر ساختاری پیوندهای دوگانه مزدوج در زنجیر اصلی خود دارند، به طوری که طی فرایند دوپه شدن خواص رسانایی آن ها افزایش می یابد. رسانش الکتریکی در پلیمرهای رسانای ذاتی ناشی از حاملان بار متحرکی است که در اثر اضافه شدن یا برداشتن الکترون در سامانه الکترونی π به دست می آیند. با برداشتن الکترون ها از نوار ظرفیت (آلایش مثبت)، یا افزودن الکترون به نوار رسانش (آلایش منفی) بار الکتریکی به پیکره زنجیر پلیمری القا شده و موجب دگرگونی جزئی اما مهم در موقعیت اتم های محل القای بار می شود. این دگرگونی جزئی یکی از سه گونه جزایر بار (سولیتون، پلارون و بی پلارون) را به وجود می آورد [۱۱، ۱۰]. پلیمرهای رسانا، با وجود داشتن برتری هایی از قبیل سنتز آسان، رسانایی الکتریکی قابل قبول، پایداری محیطی خوب و خواص الکترواپتیکی خوب، معایبی مانند فرایندپذیری کم و حل پذیری ضعیف در حلال های متداول آلی دارند [۱۲]. روش های بسیاری از جمله کوپلیمر شدن با مشتقات قطبی پلیمرهای رسانا، استفاده از مشتقاتی با گروه های قطبی و تهیه کامپوزیت، برای بهبود خواص شیمی فیزیکی و مکانیکی پلیمرهای رسانا پیشنهاد شده است [۱۳]. در بین پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین و مشتقات آن به دلیل رسانندگی بیشتر و قیمت ارزان بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند. مشتقات پلی آنیلین مانند پلی (ارتو-، متا- و پارا-فینیلین دی آمین) به دلیل وجود دو گروه آمین در ساختار آن ها خواص اپتیکی و حل پذیری بهتر و رسانندگی الکتریکی کمتر نسبت به پلی آنیلین دارند [۱۴].

پلی (فینیلین دی آمین) ها، پلیمرهایی شبه نردبانی بوده که در هوا نسبتاً پایدار هستند [۱۵]. این پلیمرها برای طراحی مواد جدید برای کاربردهای فوتوالکترونیک به کار گرفته می شوند، زیرا در ساختار

پلیمری آن ها به طور گسترده مزدوج شدگی نامستقر وجود دارد. برانگیزش گرمایی چنین مولکول هایی موجب ارتقای بخشی از الکترون ها به سطوح پیوند بالاتر شده که به تغییر رفتار رسانندگی الکتریکی آن ها منجر می شود. چنین پلیمرهایی در ترموالکترونیک کاربرد دارند [۱۶]. کامپوزیت های بر پایه پلی (فینیلین دی آمین) ها کاربردهای فراوانی در ابرخازن ها (پلی (پارافینیلین دی آمین)-گرافن)، فوتوالکترونیک (پلی (پارافینیلین دی آمین)-تیتانیم دی اکسید) و لیزرها (پلی (آنیلین- CO -ارتوفینیلین دی آمین)-تیتانیم دی اکسید) دارند [۱۸، ۱۷].

از سوی دیگر باریم تیتانات ترکیبی معدنی (سرامیکی) با ساختار چهاروجهی منظم است که به عنوان ماده پیزوالکترونیک و فروالکترونیک به طور گسترده در ساخت خازن های دی الکترونیک، مبدل های پیزوالکترونیک، حافظه های فروالکترونیک، دستگاه های الکترواپتیکی و حسگرهای نوری مختلف کاربرد دارد [۱۹]. به عنوان مثال باریم تیتانات یکی از بهترین گزینه ها برای کاربردهای فوتونیک برای توسعه تعدیل کننده های الکترواپتیکی کاراست، زیرا ضرایب Pockels بزرگی دارد. این ضرایب در بلورهای باریم تیتانات چند مرتبه بزرگتر از سایر ترکیبات مانند لیتیم نیوبات است. در چند مقاله استفاده از باریم تیتانات در تعدیل کننده های نوری و فوتوالکترونیک گزارش شده است [۲۱، ۲۰]. در سالیان اخیر مطالعات زیادی درباره خواص اپتیکی نانوکامپوزیت ها بر پایه پلیمرهای رسانا انجام شده است. Dhole و همکاران [۲۲] خواص اپتیکی نانوکامپوزیتی از پلی آنیلین با نانوذات روی اکسید را مطالعه کردند. خیری و همکاران [۲۳] خواص اپتیکی و الکتریکی نانوکامپوزیت پلی آنیلین با نانوذره نیکل فریت را بررسی کردند. Zhang و همکاران [۲۴] خواص دی الکترونیک و پیزوالکترونیک نانوکامپوزیت پلی (وینیلیدن دی فلورئورید) و گرافیت اکسید کاهش یافته را برای کاربرد در لیزر بررسی کردند. نوروژی و همکاران [۲۵] خواص غیرخطی نانوسیال های ساخته شده از پلی (آنیلین- CO -پیرو) -روی اکسید را مطالعه کردند.

بنابراین تهیه نانوکامپوزیتی از باریم تیتانات به دلیل خواص فروالکترونیک و پلی (متا-فینیلین دی آمین) به دلیل خواص فوتوالکترونیک می تواند کاربردهای فراوانی در ابرخازن ها، تعدیل کننده های الکترواپتیکی و لیزر داشته باشد. بر اساس منابع موجود تاکنون هیچ مطالعه ای درباره کاربرد نانوکامپوزیت هایی بر پایه پلی (متا-فینیلین دی آمین) و باریم تیتانات گزارش نشده است. بنابراین هدف از پژوهش حاضر، تهیه، شناسایی و بررسی خواص اپتیکی غیرخطی نانوکامپوزیت پلی (متا-فینیلین دی آمین)-باریم تیتانات برای استفاده در وسایل نوری مانند محدودکننده های نوری، کلیدزن های Q (switching) و لیزرهای بسیار سریع است.

تجربی

مواد

گرفت و پس از صاف کردن با کاغذ صافی محلول زیر صافی برای بررسی طیف فرابنفش-مرئی بررسی شد. برای مطالعه خواص نوری خطی و غیرخطی نمونه‌ها از دستگاه پوشش-Z و دستگاه لیزر جامد Nd:YAG با خروجی نور سبز در طول موج ۵۳۲ nm ساخت ایران استفاده شد.

روش‌ها

ساخت نانوکامپوزیت پلی (متا-فنیلین دی آمین)-باریم تیتانات

نانوکامپوزیت پلی (متا-فنیلین دی آمین)-باریم تیتانات (PmPDA/Ba) (TiO₃) با مقادیر بهینه با روش پلیمر شدن درجا ساخته شد (شکل ۱). ابتدا، ۱ g مونومر متا-فنیلین دی آمین در ۵۰ mL هیدروکلریک اسید (۰/۱ M) حل شد. سپس ۰/۱ g (۱۰٪) نانوذرات باریم تیتانات در ۵ mL آب مقطر ریخته شد و به مدت ۱۵ min درون حمام فراصوت قرار داده شد تا نانوذرات پراکنده شوند. در مرحله بعد، مخلوط دارای نانوذرات باریم تیتانات به تدریج به ظرف محتوی مونومر اضافه شد. در ظرف جداگانه دیگری، ۲/۱۱ g آغازگر آمونیوم پرسولفات در ۲۰ mL آب مقطر حل شد و به مدت ۱۵ min قطره قطره به ظرف دارای مونومر و نانوذرات باریم تیتانات اضافه شد. ظرف واکنش به مدت ۲۴ h روی همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار گرفت تا کامپوزیت نهایی حاصل شود. سپس رسوب به دست آمده با آب و استون شست و شو داده شد و با مرکزگریزی جدا و در دمای محیط خشک شد. برای مقایسه بهتر، پلی (متا-فنیلین دی آمین) بدون وجود نانوذرات نیز مطابق روش بالا ساخته شد.

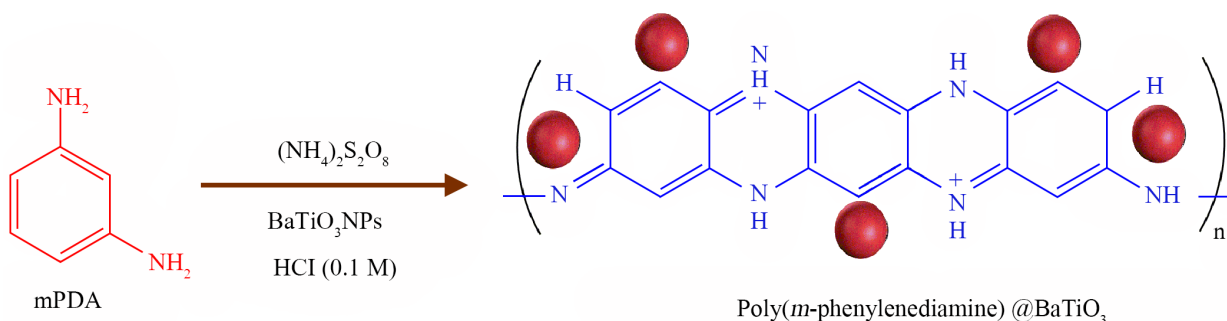
روش داده‌گیری از نمونه‌ها با استفاده از روش پوشش-Z

مطابق با شکل ۲، خواص غیرخطی مواد با روش پوشش-Z ارزیابی

متا-فنیلین دی آمین با درجه خلوص ۹۸٪، آمونیوم پرسولفات با درجه خلوص ۹۸٪، هیدروکلریک اسید ۳۷٪، دی‌متیل سولفوکسید، اتانول ۹۸٪ و تتراهیدروفوران از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. نانوذرات باریم تیتانات (BaTiO₃) با اندازه قطر ۳۰-۴۰ nm از شرکت نوترینو (ایران) خریداری شد.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل PerkinElmer، ساخت آلمان برای مطالعه ساختار شیمیایی نمونه‌ها در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ به کار گرفته شد. برای انجام طیف‌شناسی FTIR مقدار ۰/۰۱ mg از هر نمونه با نمک پتاسیم برمید مخلوط شده و سپس زیر فشار به قرص تبدیل شدند و از آن‌ها برای بررسی طیف FTIR استفاده شد. رفتار بلورینگی و بی‌نظمی نمونه‌ها با پراش سنج پرتو X (XRD) مدل Bruker D8 Advance ساخت آلمان با سرعت پوشش ۵°/min در محدوده ۵-۸۰° مطالعه شد. از میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی همراه با پاشنده انرژی پرتو X (FE-SEM/EDX) مدل MIRA3-XMU ساخت جمهوری چک برای مطالعه شکل‌شناسی و عناصر موجود در نمونه‌ها استفاده شد. پایداری گرمایی نمونه‌ها با گرماوزن‌سنج (TGA) مدل TG209F3 NETZSCH ساخت آلمان با سرعت گرمایش ۱۰°C/min تحت گاز آرگون مطالعه شد. برای مطالعه خواص نوری نمونه‌ها از طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل Cecil 5000 ساخت انگلستان استفاده شد. برای بررسی خواص نوری، ۰/۱ از نمونه‌های مختلف در ۱۵ mL حلال دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) در دمای محیط به مدت ۲۴ h قرار



شکل ۱- طرح‌واره تهیه نانوکامپوزیت پلی (متا-فنیلین دی آمین)-باریم تیتانات (PmPDA/BaTiO₃) با روش پلیمر شدن درجا.

Fig. 1. Schematic illustration of the poly(m-phenylenediamine/barium titanate (PmPDA/BaTiO₃) nanocomposite preparation by in-situ polymerization.

شد. در این پژوهش، از لیزر Nd:YAG پیوسته، یک پرتو گوسی پیوسته با طول موج ۵۳۲ nm، حداقل قدرت ۱۵۰ mW و قطر باریکه $5/6 \times 10^{-6}$ m با فاصله کانونی ۱۹ cm به سلول محتوی ماده غیرخطی با ضخامت ۱ mm تاییده شد. در طول مسیر پیش از رسیدن به نقطه کانونی، محدودکننده‌هایی برای کاهش قدرت نوری لیزر ۶/۲، ۱۷، ۵۷/۴۴ و ۱۶۴/۵ mW استفاده شد تا ضریب شکست و ضریب جذب غیرخطی مواد ارزیابی شود. در این روش D2 روزنه بسته، D3 روزنه باز و D1 عامل اندازه‌گیری شدت نور پیش از نقطه کانونی است. هنگام اجراشدن مجموعه پویش-Z، عملیات داده‌گیری با برنامه MATLAB انجام شد و در نهایت تغییرات شدت‌ها و آشکارسازهای آن با مدل PM100 در سامانه رایانه ثبت و ذخیره می‌شود.

ضریب شکست غیرخطی
برای اندازه‌گیری ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها با روش پویش-Z، از گیرنده نور روزنه بسته استفاده شد. در این روش زمانی که نمونه از ناحیه باریکه کانونی عبور می‌کند، آشکارساز کسر شدت عبوری از روزنه را اندازه‌گیری می‌کند که سپس از نمونه عبور می‌کند. در این حالت بیشینه و کمینه نوری اندازه‌گیری شده، به وسیله آشکارساز نشان داده می‌شود. اندازه تغییر فاز را می‌توان از تغییرات انتقال بهنجار میان کمینه و بیشینه ΔT_{pv} با استفاده از معادله (۲) به دست آورد [۲۶]:

$$|\Delta\phi_0| = \frac{\Delta T_{pv}}{0.406(1-s)^{0.27}} \quad (2)$$

در این معادله، s کسر انتقال یافته باریکه از روزنه است. هنگامی که مقدار نور دریافتی به وسیله آشکارساز مقدار کمینه و بیشینه و یا به اصطلاح قله و دره را نشان می‌دهد، می‌توان از معادله $n_2 = \frac{\Delta T}{0.406 k I_0 L_{eff}}$ (که در آن k ثابت اولیه لیزر برابر با $\frac{2\pi}{\lambda}$ است) برای به دست آوردن ضریب شکست استفاده کرد.

نتایج و بحث

امروزه استفاده از مواد کامپوزیتی بر پایه پلیمرهای رسانا و مشتقات

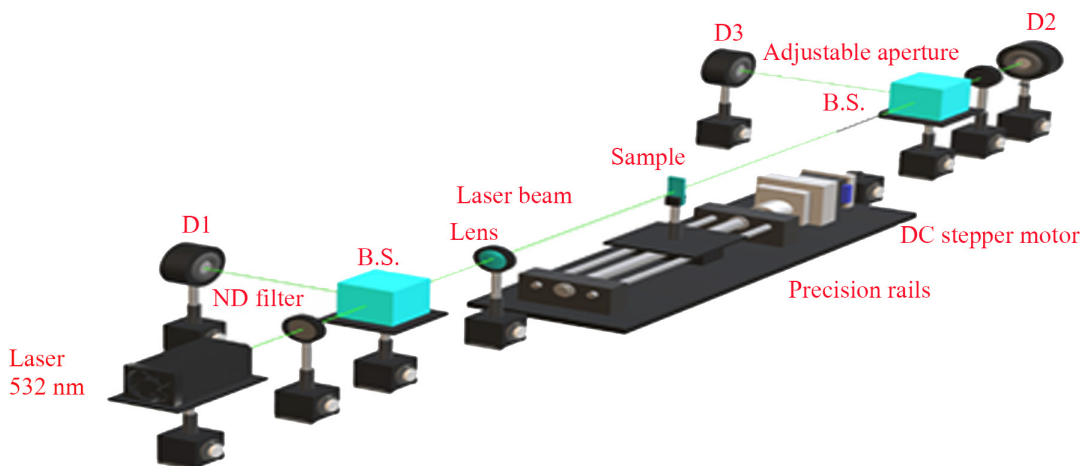
شد. در این پژوهش، از لیزر Nd:YAG پیوسته، یک پرتو گوسی پیوسته با طول موج ۵۳۲ nm، حداقل قدرت ۱۵۰ mW و قطر باریکه $5/6 \times 10^{-6}$ m با فاصله کانونی ۱۹ cm به سلول محتوی ماده غیرخطی با ضخامت ۱ mm تاییده شد. در طول مسیر پیش از رسیدن به نقطه کانونی، محدودکننده‌هایی برای کاهش قدرت نوری لیزر ۶/۲، ۱۷، ۵۷/۴۴ و ۱۶۴/۵ mW استفاده شد تا ضریب شکست و ضریب جذب غیرخطی مواد ارزیابی شود. در این روش D2 روزنه بسته، D3 روزنه باز و D1 عامل اندازه‌گیری شدت نور پیش از نقطه کانونی است. هنگام اجراشدن مجموعه پویش-Z، عملیات داده‌گیری با برنامه MATLAB انجام شد و در نهایت تغییرات شدت‌ها و آشکارسازهای آن با مدل PM100 در سامانه رایانه ثبت و ذخیره می‌شود.

ضریب جذب غیرخطی

برای اندازه‌گیری ضریب جذب غیرخطی نمونه‌ها با روش پویش-Z، از گیرنده نور روزنه باز استفاده شد. بدین صورت که در این روش به جای روزنه از یک عدسی استفاده می‌شود تا تمام نور عبوری از نمونه نازک گرفته شود. در این روش هنگامی که یک نمونه از ناحیه کانونی باریکه نور عبور می‌کند، آشکارساز کل شدت انتقال یافته را اندازه‌گیری می‌کند. تغییر بهنجار شدت عبوری با استفاده از معادله (۱) به دست می‌آید [۲۶]:

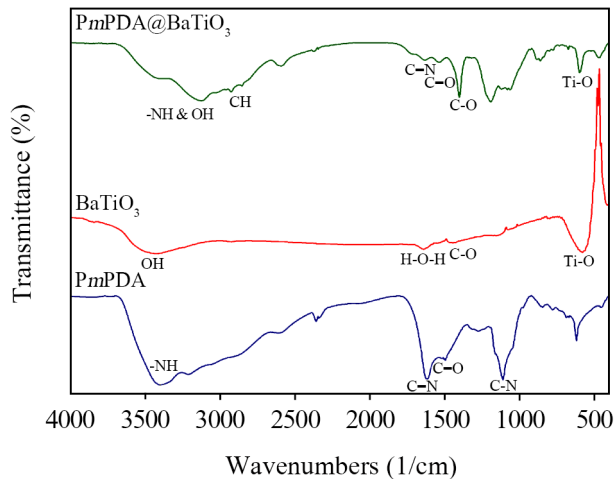
$$\beta = \frac{2^2[\Delta T]}{I_0 L_{eff}} \quad (1)$$

در این معادله، ΔT فاصله بین قله و دره در نمودارها، I_0 شدت نور لیزر در نقطه کانونی و L_{eff} طول مؤثر نمونه است که از معادله



شکل ۲- طرح‌واره مجموعه پویش-Z.

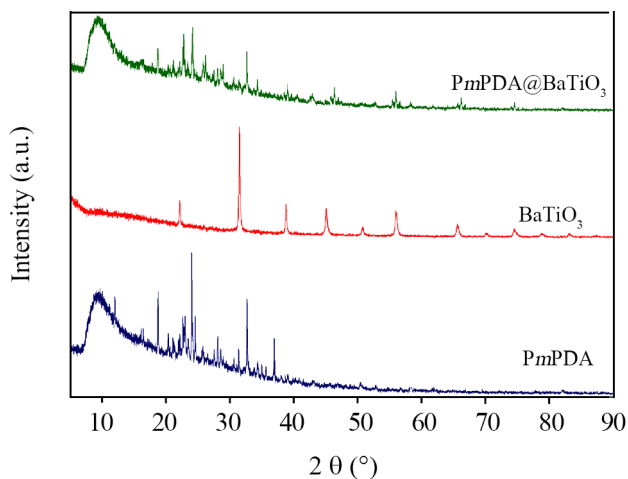
Fig. 2. Schematic illustration of Z-scan set.



شکل ۳- طیف‌های FTIR نمونه‌های $PmpDA$, $BaTiO_3$ و $PmpDA/BaTiO_3$.

Fig. 3. FTIR spectra of $PmpDA$, $BaTiO_3$, and $PmpDA/BaTiO_3$.

نمونه‌های $PmpDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmpDA/BaTiO_3$ را نشان می‌دهد. در الگوی EDX مربوط به $PmpDA$ وجود عناصر N و C نشان‌دهنده ساختار $PmpDA$ است. وجود عناصر S، Cl و O در پلیمر به دلیل وجود محلول اسیدی HCl و آغازگر آمونیوم پرسولفات در مرحله سنتز پلیمر است [۲۷]. وجود عناصر Ba و O در $BaTiO_3$ نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز این ماده است [۲۹]. وجود عناصر Ba و O در طیف EDX نانوکامپوزیت $PmpDA/BaTiO_3$ وجود این نانوذره را در نانوکامپوزیت تأیید می‌کند.



شکل ۴- الگوهای XRD نمونه‌های $PmpDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmpDA/BaTiO_3$.

Fig. 4. XRD patterns of $PmpDA$, $BaTiO_3$, and $PmpDA/BaTiO_3$.

آن‌ها به دلیل خواص اپتیکی خوب مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این راستا، کامپوزیت پلی(متا-فنیلین دی‌آمین)-باریم تیتانات برای کاربرد در لیزرها مطالعه شد.

طیف‌شناسی FTIR

ساختار شیمیایی نمونه‌ها با روش FTIR بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در طیف پلی(متا-فنیلین دی‌آمین) ($PmpDA$) دو قله جذبی در محدوده $3400-3000\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های کششی N-H مربوط است. پیک‌های جذبی 1620 cm^{-1} و 1500 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش‌های کششی ساختارهای کینوئیدی و بنزنوئیدی نسبت داد. پیک جذبی در ناحیه 1250 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی پیوند C-N مربوط است [۲۷]. در طیف $BaTiO_3$ ، پیک‌های جذبی در نواحی 3482 cm^{-1} و 1626 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه‌های O-H و ارتعاش‌های خمشی H-O-H آب جذب‌شده روی نانوذرات $BaTiO_3$ مربوط هستند، در حالی که پیک جذبی 1428 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی $C-O$ در CO_3^{2-} مربوط است. ارتعاش‌های کششی Ti-O در محدوده 570 تا 597 cm^{-1} ظاهر شد [۲۸]. در طیف نانوکامپوزیت $PmpDA/BaTiO_3$ پیک‌های جذبی مشابه مربوط به $BaTiO_3$ و $PmpDA$ با تفاوت‌های جزئی در شدت و موقعیت پیک‌ها ظاهر شدند، این تفاوت‌ها به دلیل برهم‌کنش میان گروه‌های هیدروکسیل سطحی نانوذرات $BaTiO_3$ و گروه‌های آمین در $PmpDA$ است. این شواهد بیانگر تهیه موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت $PmpDA/BaTiO_3$ بوده است.

پراش پرتو X (XRD)

برای بررسی بلورینگی نمونه‌ها از الگوی پراش پرتو X استفاده شد. شکل ۴ الگوهای XRD نمونه‌های $PmpDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmpDA/BaTiO_3$ را نشان می‌دهد. الگوی XRD مربوط به $PmpDA$ یک ساختار نیمه‌بلوری با پیک‌هایی در نواحی 10 ، 18 ، 25 و 33° را نشان می‌دهد. الگوی XRD مربوط به $BaTiO_3$ ساختار کاملاً بلوری را نشان می‌دهد [۲۸]. الگوهای XRD مربوط به $PmpDA/BaTiO_3$ بیشتر مشابه با الگوی XRD مربوط به $PmpDA$ با تغییرات بسیار جزئی است. این نتیجه حاکی از آن بوده که وجود نانوذرات $BaTiO_3$ تغییری در بلورینگی کامپوزیت ایجاد نکرده است.

آزمون پاشنده انرژی پرتو X (EDX)

افزون بر طیف‌شناسی FTIR برای تأیید سنتز موفقیت‌آمیز نمونه‌ها از آزمون پاشنده انرژی پرتو X نیز استفاده شد. شکل ۵ الگوی EDX

عکس‌های میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM)

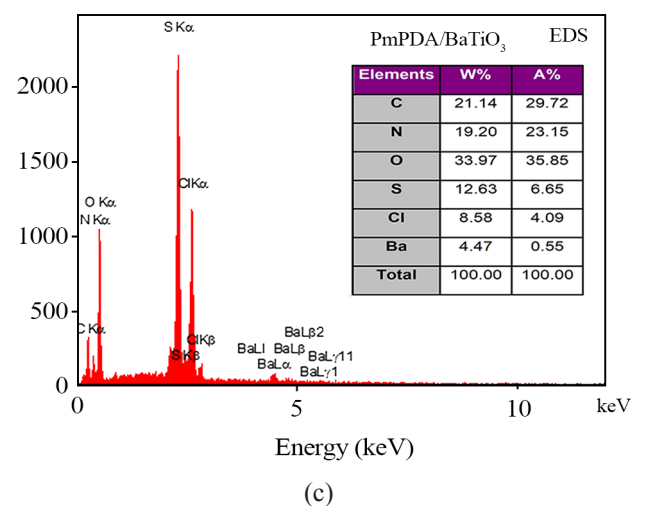
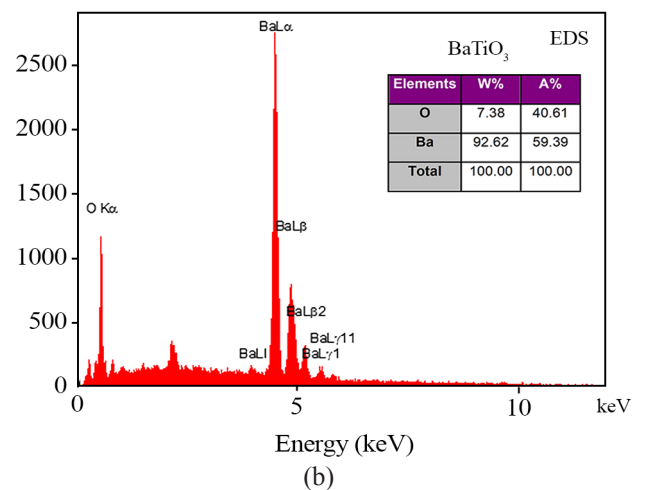
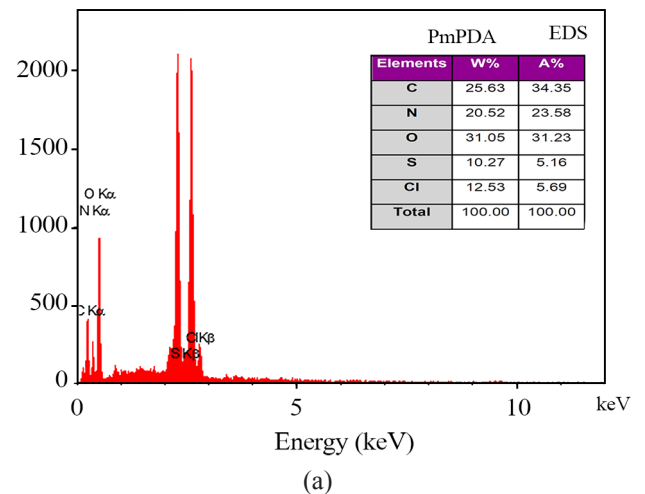
برای مطالعه شکل‌شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی استفاده شد. شکل ۶ عکس‌های FE-SEM نمونه‌های $PmPDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmPDA/BaTiO_3$ را با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ nm نشان می‌دهد. ساختارهای بی‌نظم و انبوه‌های با اندازه قطر ۲۰۰ nm تا ۴۰۰ nm در عکس FE-SEM نمونه $PmPDA$ دیده می‌شود [۳۰]. در عکس FE-SEM نمونه $BaTiO_3$ اشکال شبه‌کروی یکنواخت با اندازه قطر ۵۰ nm تا ۱۰۰ nm مشاهده می‌شود [۲۸]. عکس FE-SEM مربوط به کامپوزیت $PmPDA/BaTiO_3$ ساختاری کاملاً انبوه‌های و بی‌نظم را نشان می‌دهد که این افزایش تجمع می‌تواند ناشی از وجود نانوذرات $BaTiO_3$ در ساختار کامپوزیت باشد.

طیف‌شناسی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)

از طیف‌شناسی فرابنفش-مرئی برای مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌های تهیه‌شده استفاده شد. در شکل ۷ طیف‌های UV-Vis نمونه‌های $PmPDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmPDA/BaTiO_3$ نشان داده شده است. در طیف $PmPDA$ پیک ظاهر شده در ۳۳۵ nm به انتقال‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌های کینوئیدی و مقدار مزدوج‌شدگی بین حلقه‌های فنیل در طول زنجیر پلیمر مربوط است [۳۱]. در طیف نانوذرات $BaTiO_3$ ، سنتز شده بدون کنترل اندازه، یک پیک در ناحیه ۳۲۵ nm (ناحیه فرابنفش) دیده می‌شود که به شکاف نوار ۳.۱ الکترون‌ولتی این نانوذرات مربوط است. همچنین این نانوذره با تغییر اندازه می‌تواند جابه‌جایی قرمز یا آبی داشته باشد. بنابراین، پیک مزبور می‌تواند در ناحیه ۳۲۰ nm تا ۳۳۵ nm نانوذرات $BaTiO_3$ در ناحیه مرئی بسیار شفاف هستند [۲۸]. در طیف مربوط به کامپوزیت $PmPDA/BaTiO_3$ پیک جذبی در ۳۲۵ nm مربوط به انتقال $\pi-\pi^*$ در حلقه‌های بنزنوئید-کینوئید و پیک جذبی در ۴۵۰-۵۰۰ nm به انتقال $n-\pi^*$ ساختارهای کینون-ایمین نسبت داده شدند. از سوی دیگر به دلیل وجود نانوذرات باریم تیتانات، پیک ناحیه ۳۳۵ nm مربوط به پلیمر $PmPDA$ کاهش (۳۲۵ nm) یافته است. این تغییر می‌تواند به وجود نانوذرات باریم تیتانات عایق (نارسانا) در کامپوزیت مربوط باشد.

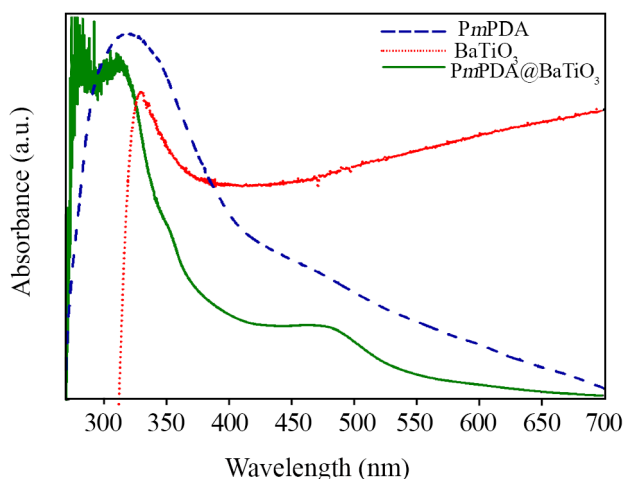
تجزیه گرمایزنی (TGA)

برای مطالعه پایداری گرمایی نمونه‌ها از تجزیه گرمایزنی استفاده شد. شکل ۸ منحنی‌های TGA و DTG مربوط به نمونه‌های $PmPDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmPDA/BaTiO_3$ را نشان می‌دهد. در منحنی TGA مربوط به $PmPDA$ دو کاهش وزن در محدوده‌های دمایی



شکل ۵- طیف‌های EDX و داده‌های جدول‌بندی‌شده نمونه‌های $PmPDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmPDA/BaTiO_3$.

Fig. 5. EDX spectra and tabulated data of $PmPDA$, $BaTiO_3$, and $PmPDA/BaTiO_3$.



شکل ۷- طیف‌های UV-Vis نمونه‌های $PmpDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmpDA/BaTiO_3$.

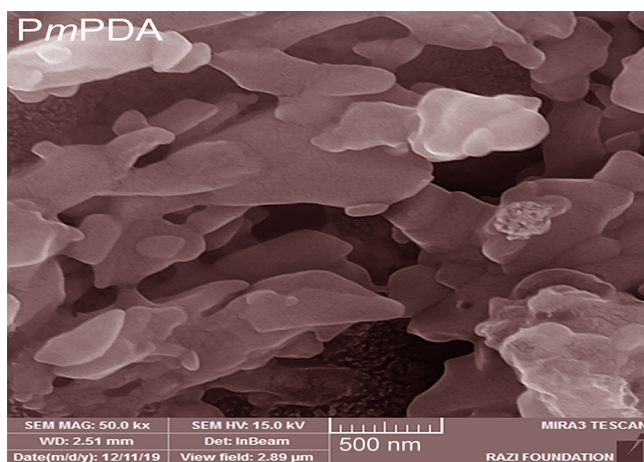
Fig. 7. UV-Vis spectra of $PmpDA$, $BaTiO_3$, and $PmpDA/BaTiO_3$.

در منحنی TGA باریم تیتانات، مرحله اول کاهش وزن در دمای کمتر از 277°C ناشی از تبخیر رطوبت جذب شده به نانوذرات است. مرحله دوم بین 277°C و 584°C به حذف ترکیبات آلی به دام افتاده در $PmpDA$ مربوط است [۳۱، ۳۲]. استخلافی جانبی NH_2 ، تخریب واحدهای بنزنوئیدی و کینوئیدی و مولکولی کم مربوط است. کاهش وزن دوم به تخریب گروه‌های اولیگومرهایی با وزن به حذف رطوبت به دام افتاده در نمونه، HCl و اولیگومرهایی با وزن آمونیوم پرسولفات به دام افتاده در زنجیر $PmpDA$ مربوط است [۳۱، ۳۲].

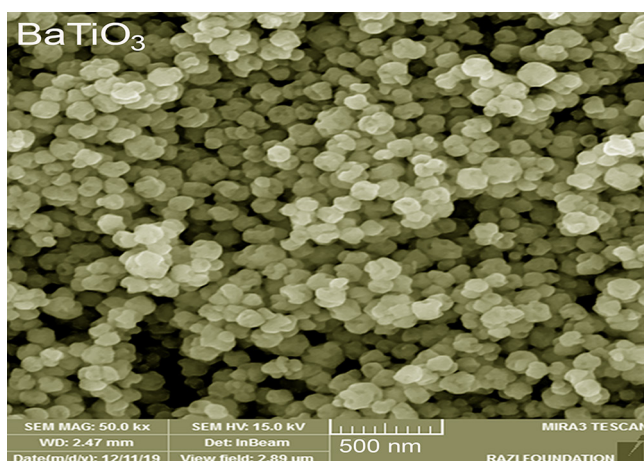
برای بررسی حل پذیری، 1 g از هر نمونه به 5 mL از حلال‌های آب مقطر (H_2O)، تترا هیدرو فوران (THF)، اتانول (EtOH) و دی متیل سولفوکسید (DMSO) اضافه شد و به مدت 24 h در دمای محیط قرار گرفت. جدول ۱ مقدار حل پذیری نمونه‌های $PmpDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmpDA/BaTiO_3$ را در حلال‌های نام برده نشان می‌دهد. نتایج نشان داد، حل پذیری تمام نمونه‌ها در حلال دی متیل سولفوکسید نسبت به سایر حلال‌ها بهتر است و نیز تمام نمونه‌ها در حلال‌های اتانول و آب

بررسی حل پذیری

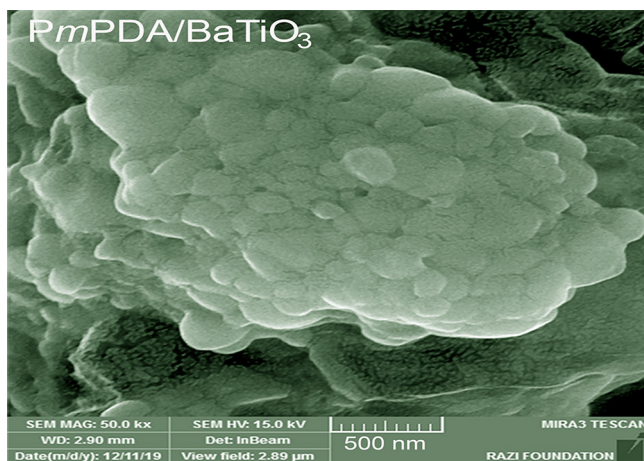
برای بررسی حل پذیری، 1 g از هر نمونه به 5 mL از حلال‌های آب مقطر (H_2O)، تترا هیدرو فوران (THF)، اتانول (EtOH) و دی متیل سولفوکسید (DMSO) اضافه شد و به مدت 24 h در دمای محیط قرار گرفت. جدول ۱ مقدار حل پذیری نمونه‌های $PmpDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmpDA/BaTiO_3$ را در حلال‌های نام برده نشان می‌دهد. نتایج نشان داد، حل پذیری تمام نمونه‌ها در حلال دی متیل سولفوکسید نسبت به سایر حلال‌ها بهتر است و نیز تمام نمونه‌ها در حلال‌های اتانول و آب



(a)



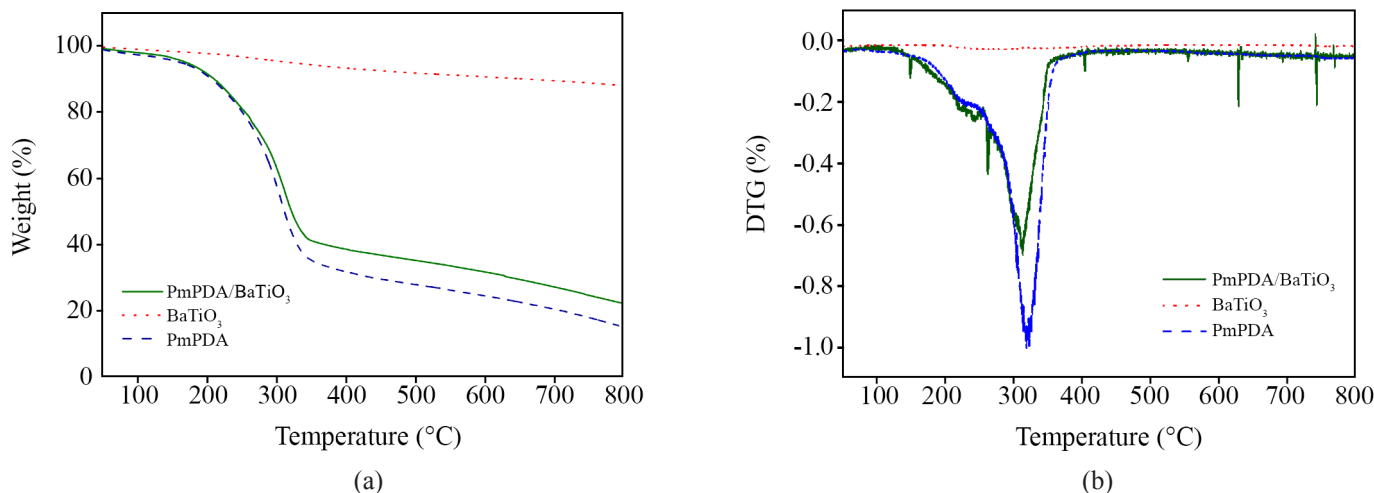
(b)



(c)

شکل ۶- عکس‌های FE-SEM نمونه‌های $PmpDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmpDA/BaTiO_3$.

Fig. 6. FE-SEM images of $PmpDA$, $BaTiO_3$ and $PmpDA/BaTiO_3$.



شکل ۸- منحنی های TGA و DTG نمونه های PmPDA, BaTiO₃ و PmPDA/BaTiO₃.

Fig. 8. TGA and DTG curves of PmPDA, BaTiO₃ and PmPDA/BaTiO₃.

BaTiO₃ و PmPDA/BaTiO₃ به دست آمد.

جدول ۲ پارامترهای اپتیکی غیرخطی نمونه PmPDA را نشان می‌دهد. ستون اول این جدول، غلظت‌های مختلف (۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ mg/L) نمونه PmPDA و ستون دوم، شدت‌های متفاوت فرودی روی نمونه PmPDA در نقطه کانونی عدسی را نشان می‌دهد. هر نمونه با غلظت معین، چهار مرتبه با شدت‌های مختلف باریکه لیزر آزمایش شد. نتایج به‌خوبی گویای اثر شدت بر رفتار اپتیکی غیرخطی نمونه PmPDA است. ستون سوم و چهارم جدول ۲، نتایج به‌دست‌آمده برای پارامترهای اپتیکی غیرخطی شامل ضریب شکست غیرخطی و ضریب جذب غیرخطی را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، در غلظتی ثابت با تغییر شدت فرودی بر نمونه PmPDA مقادیر ضریب شکست غیرخطی و ضریب جذب غیرخطی متفاوت به‌دست‌آمده است. همچنین با تغییر شدت، نانوذرات PmPDA دارای ضریب شکست غیرخطی با علامت منفی هستند. بدین معنی است که نمونه نانوذرات

جدول ۱- حل‌پذیری PmPDA, BaTiO₃ و PmPDA/BaTiO₃ در حلال‌های مختلف.

Table 1. Solubility of PmPDA, BaTiO₃ and PmPDA/BaTiO₃ in different solvents.

Sample	H ₂ O	EtOH	THF	DMSO
PmPDA	--*	-	+	++
BaTiO ₃	--	-	++	+
PmPDA/BaTiO ₃	--	-	+	++

*(--), Insoluble, (++) good solubility, (+) medium solubility, (-) poor solubility.

حل‌پذیری ضعیفی دارند یا نامحلول هستند.

خواص اپتیکی غیرخطی

یکی دیگر از مشخصه‌یابی‌های انجام‌شده در این طرح، محاسبه مؤلفه‌های اپتیکی غیرخطی نمونه‌های مدنظر است. برای انجام این کار روش‌های متعددی برای محاسبه تجربی ضرایب شکست و جذب غیرخطی وجود دارند. اما، روش چیدمان پوشش-Z (شکل ۲) روش دقیق و سریع‌تری است. در این مقاله برای پایداری نمونه‌ها در برابر رسوب‌دهی، نانوسیال هر یک از نمونه‌ها تهیه شد. برای تهیه نانوسیال با غلظت ۰/۳ mg/L، ابتدا ۰/۳ mg از هر نمونه به ۱ mL از حلال دی‌متیل سولفواکسید (DMSO) اضافه شد و سپس مخلوط‌ها یکبار بدون هم‌زدن و بار دیگر در فواصل زمانی مشخص تحت هم‌زن مغناطیسی قرار گرفتند تا نانوسیال نمونه‌های مختلف تهیه شود. نانوسیال با غلظت‌های ۰/۵ و ۰/۷ mg نیز به همین ترتیب تهیه شدند. برای بررسی تغییر ضرایب شکست غیرخطی برحسب شدت پرتو، این آزمایش با چهار شدت اولیه مختلف انجام شد. برای ایجاد شدت‌های مختلف از دو صافی کاهنده شدت استفاده شد. برای اندازه‌گیری شدت از شدت سنج PM 100 استفاده شد. چهار شدت اولیه به ترتیب ۱۷، ۵۷/۴۴، ۱۶۴/۲۵ kW/m بودند. سپس، محلول نمونه‌ها درون سلول با ضخامت ۱ mm ریخته شد و در محل نگه‌دارنده چیدمان آزمایش قرار گرفت. پس از اندازه‌گیری شدت‌های عبوری از نمونه به‌وسیله آشکارسازها و ثبت آن‌ها، نمودار شدت به‌نجارشده برحسب موقعیت مکانی نمونه در راستای Z برای سه نمونه PmPDA،

جدول ۳- پارامترهای اپتیکی غیرخطی $BaTiO_3$.Table 3. Nonlinear optical parameters of $BaTiO_3$.

C (mg/L)	$(\beta \pm 0.1) \times 10^{-5}$ (m/w)	$(n_2 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ (m ² /w)	$I \times 10^3$ (w/m ²)
0.3	-0.1961	-0.1622	164.5
	-0.2814	-0.1895	57.44
	-0.2557	-0.1417	17
	-0.2418	-0.1483	6.2
0.5	-0.2062	-0.1743	164.5
	-0.3115	-0.2026	57.44
	-0.1458	-0.1422	17
	-0.2039	-0.1363	6.2
0.7	-0.2578	-0.1899	164.5
	-0.2831	-0.1913	57.44
	-0.2073	-0.1515	17
	-0.2062	-0.1559	6.2

جدول ۲- پارامترهای اپتیکی غیرخطی $PmpDA$.Table 2. Nonlinear optical parameters of $PmpDA$.

C (mg/L)	$(b \pm 0.1) \times 10^{-5}$ (m/w)	$(n_2 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ (m ² /w)	$I \times 10^3$ (w/m ²)
0.3	-0.2411	-0.2289	164.5
	-0.2196	-0.1668	57.44
	-0.0646	-0.1600	17
	-0.1066	-0.1569	6.2
0.5	-0.1009	-0.1171	164.5
	-0.0881	-0.1139	57.44
	-0.1635	-0.1659	17
	-0.2244	-0.1881	6.2
0.7	-0.2844	-0.0415	164.5
	-0.2750	-0.2048	57.44
	-0.0412	-0.0527	17
	-0.2189	-0.2035	6.2

مقایسه نتایج اپتیکی غیرخطی پژوهش حاضر با نتایج مشابه سایر پژوهشگران

جدول ۵، مقایسه مقادیر پارامترهای اپتیکی غیرخطی مانند ضریب شکست غیرخطی (n_2) و ضریب جذب غیرخطی (β) نمونه‌های پلی (متا-فنیلین دی آمین) و پلی (متا-فنیلین دی آمین)-باریم تیتانات

جدول ۴- پارامترهای اپتیکی غیرخطی نانوکامپوزیت $PmpDA/BaTiO_3$.Table 4. Nonlinear optical parameters of $PmpDA/BaTiO_3$.

C (mg/L)	$(b \pm 0.1) \times 10^{-5}$ (m/w)	$(n_2 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ (m ² /w)	$I \times 10^3$ (w/m ²)
0.3	-0.2042	-0.1029	164.5
	-0.1772	-0.1079	57.44
	-0.2127	-0.1747	17
	-0.1958	-0.1748	6.2
0.5	-0.2182	-0.0834	164.5
	-0.2262	-0.1221	57.44
	-0.1213	-0.1123	17
	-0.2406	-0.1606	6.2
0.7	-0.1121	-0.0816	164.5
	-0.1624	-0.0961	57.44
	-0.1444	-0.0986	17
	-0.2273	-0.1596	6.2

$PmpDA$ ماهیت خودواکانونی نشان می‌دهد که این اثر نقش مهمی را در اصلاح پالس‌های لیزری ایفا می‌کند. همچنین، ستون چهارم جدول ۱، ضریب جذب غیرخطی منفی ($\beta < 0$) را برای این نمونه نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، نمونه‌ها، دارای ماهیت جذب اشباع (SA) هستند. جدول‌های ۳ و ۴ به ترتیب نتایج پارامترهای اپتیکی غیرخطی نمونه‌های $BaTiO_3$ و $PmpDA/BaTiO_3$ را در غلظت‌های مختلف ($0.3, 0.5, 0.7$ و 0.7 mg/L) نشان می‌دهد. نتایج برای این نمونه‌ها نیز مشابه نتایج برای $PmpDA$ است. اطلاعات جدول‌های ۲، ۳ و ۴ نشان می‌دهد، در این نمونه‌ها انتقال‌های نوری با شدت زیاد تابش لیزر، افزایش می‌یابد. بنابراین آن‌ها می‌توانند در کلیدهای نوری و محدودکننده‌های نوری در لیزرها استفاده شوند. با توجه به اینکه، این مواد دارای ویژگی خودواکانونی هستند. در واقع این نمونه‌ها شبیه عدسی واگراکننده پرتو نور عمل می‌کنند. در طراحی و ساخت قطعات اپتیکی و نیز در ساخت لیزرهای صنعتی و پزشکی گاهی به واگرایی بیشتر باریکه لیزر نیاز است که استفاده از این مواد می‌تواند نقش تعیین‌کننده‌ای در ساخت و طراحی این گونه قطعات داشته باشد. یکی از نتایج دیگر مهم به دست آمده در این مقاله، اثر تغییر غلظت و شدت بر رفتار غیرخطی نمونه‌هاست. این مواد نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای در طراحی و ساخت لیزرها ایفا می‌کنند. همان‌طور که در جدول‌های ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است، با تغییر غلظت $PmpDA$ ، $BaTiO_3$ و $PmpDA/BaTiO_3$ و شدت باریکه لیزر فرودی به نمونه‌ها، رفتار غیرخطی نمونه‌ها تغییر می‌کند.

جدول ۵- مقایسه پارامترهای اپتیکی غیرخطی پلیمرها و کامپوزیت‌های مختلف.

Table 5. Comparison of nonlinear optical parameters of different polymers and composites.

Sample	B (m ² /W)	n ₂ (m ² /W)	Ref.
Poly(aniline-co-orthophenylenediamine)	916×10 ⁻⁵	4×10 ⁻¹³	18
Poly(aniline-co-orthophenylenediamine)/Titanium dioxide	948×10 ⁻⁴	11×10 ⁻¹⁰	18
Poly(9,9-dioctyl fluorecence)	18×10 ⁻⁶	204×10 ⁻¹⁴	34
Poly(eosin-Y phthalate)	76×10 ⁻¹⁰	283×10 ⁻¹¹	35
Poly(4,3-ethylene dioxythiophene)	69×10 ⁻¹⁰	925×10 ⁻¹⁵	36
Polypyrrole/carbon nanotubes	-27×10 ⁻⁴	-172×10 ⁻¹⁰	37
Poly(aniline-co-pyrrole)-zinc oxide	62×10 ⁻⁴	-201×10 ⁻¹⁵	25
Polyaniline/silver	-274×10 ⁻⁹	-57×10 ⁻¹⁶	38
Polyaniline	-199×10 ⁻⁹	115×10 ⁻¹⁶	38
Poly(methaphenylenediamine)	-24×10 ⁻⁷	-22×10 ⁻⁵	This work
Poly(meta-phenylene diamine)/barium titanate	-2×10 ⁻⁶	-1×10 ⁻⁴	This work

نسبت به پلی(متا-فنیلین دی آمین) افزایش یافت. وجود نانوذرات باریم تیتانات عایق در نانوکامپوزیت باعث جابه‌جایی طول موج به سمت طول موج کوچک‌تر شد. همچنین در این مقاله با استفاده از چیدمان پوشش-Z، مشخصه‌های اپتیکی غیرخطی نانوکامپوزیت پلی(متا-فنیلین دی آمین)-باریم تیتانات (PmPDA/BaTiO₃) تعیین شد. نتایج در چهار شدت اولیه ۰/۲، ۰/۶، ۰/۱۷، ۰/۵۷/۴۴ و ۱۶۴/۲۵ kW/m و سه غلظت ۰/۳، ۰/۵، و ۰/۷ mg/L به دست آمد. وابستگی به غلظت و شدت نور فرودی در نتایج برای ضریب شکست غیرخطی و ضریب جذب خطی کاملاً مشهود است. مقایسه نتایج کار حاضر با نتایج سایر پژوهشگران نشان داد، ضریب شکست غیرخطی نانوکامپوزیت حاضر در مقایسه با سایر نمونه‌های گزارش شده دارای خاصیت غیرخطی بزرگ‌تری است که این نکته قابلیت این نمونه را در مقایسه با سایر نمونه‌ها برای استفاده در لیزرها و صنایع مرتبط با الکترواپتیک نشان می‌دهد.

قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه دامغان برای حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

در پژوهش حاضر را با سایر مقالات نشان می‌دهد. همچنان که در این جدول آمده است، ضریب شکست پلی(متا-فنیلین دی آمین) و پلی(متا-فنیلین دی آمین)-باریم تیتانات در مقایسه با سایر نمونه‌های گزارش شده دارای مقدار بزرگ‌تری است. این مقایسه به روشنی نشان می‌دهد، نمونه‌های بررسی شده قابلیت زیادی برای استفاده در صنایع مرتبط با اپتیک غیرخطی دارند.

نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت پلی(متا-فنیلین دی آمین)-باریم تیتانات (PmPDA/BaTiO₃) با روش پلیمرشدن اکسایشی درجا تهیه شد. با آزمون‌های FTIR، XRD، FE-SEM/EDX، TGA و UV-Vis پلیمر و نانوکامپوزیت پلی(متا-فنیلین دی آمین)/باریم تیتانات تهیه شده شناسایی شدند. نتایج پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی به ترتیب الگوی نیمه‌بلوری و ساختاری تجمع‌یافته بی‌نظم را برای نانوکامپوزیت پلی(متا-فنیلین دی آمین)-باریم تیتانات نشان داد. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت به دلیل وجود نانوذرات باریم تیتانات

مراجع

- Ghamsari B.G. and Berini P., Nonlinear Optics Rules Magnetism, *Nat. Photonics*, **10**, 74-75, 2016.
- Chai Z., Hu X., Wang F., Niu X., Xie J., and Gong Q., Ultrafast All-Optical Switching, *Adv. Optic. Mater.*, **5**, 1600665, 2017.

3. Stern B., Ji X., Okawachi Y., Gaeta A.L., and Lipson M., Battery-Operated Integrated Frequency Comb Generator, *Nature*, **562**, 401-405, 2018.
4. Keren-Zur S. and Ellenbogen T., A New Dimension for Nonlinear Photonic Crystals, *Nat. Photonics*, **12**, 575-577, 2018.
5. Smith S.D., Laser, Nonlinear Optics and Optical Computers, *Nature*, **316**, 319-324, 1985.
6. Udayabhaskar R., Ollakkan M., and Karthikeyan B., Preparation, Optical and Non-linear Optical Power Limiting Properties of Cu, CuNi Nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 013107, 2014.
7. Sommer A., Bothschafter E.M., Sato S.A., Jakubeit C., Latka T., Razskazovskaya O., Fattahi H., Jobst M., Schweinberger W., Shirvanyan V., Yakovlev V.S., Kienberger R., Yabana K., Karpowicz N., Schultze M., and Krausz F., Attosecond Nonlinear Polarization and Light-Matter Energy Transfer in Solids, *Nature*, **534**, 86-90, 2016.
8. Hu W., Chen Y., Jiang H., Li J., Zou G., Zhang Q., Zhang D., Wang P., and Ming H., Optical Waveguide Based on a Polarized Polydiacetylene Microtube, *Adv. Mater.*, **26**, 3136-3141, 2014.
9. Abed S., Bouchouit K., Aida M.S., Taboukhatd S., Sofiani Z., Kulyk B., and Figa V., Nonlinear Optical Properties of Zinc Oxide Doped Bismuth Thin Films Using Z-scan Technique, *Optic. Mater.*, **56**, 40-44, 2016.
10. Marder S.R., Kippelen B., Jen A.K.Y., and Peyghambarian N., Design and Synthesis of Chromophores and Polymers for Electro-Optic and Photorefractive Applications, *Nature*, **388**, 845-851, 1997.
11. Tsutsumi N., Molecular Design of Photorefractive Polymers, *Polym. J.*, **48**, 571-588, 2016.
12. Awuzie C.I., Conducting Polymers, *Mater Today*, **4**, 5721-5726, 2017.
13. Moghadam P.N., Nazarzadeh Zare E., Amiri H., and Lakouraj M.M., Preparation of Conductive Nanocomposites Based on Poly(aniline-co-butyl 3-aminobenzoate) and Poly(aniline-co-ethyl 3-aminobenzoate) by Solution Blending Method, *Compos. Interfaces*, **19**, 475-488, 2012.
14. Nazarzadeh Zare E., Lakouraj M.M., and Ramezani A., Effective Adsorption of Heavy Metal Cations by Superparamagnetic Poly(aniline-co-m-phenylenediamine)@Fe₃O₄ Nanocomposite, *Adv. Polym. Technol.*, **34**, 21501 (1 of 11), 2015.
15. Ulbricht M., Advanced Functional Polymer Membranes, *Polymer*, **47**, 2217-2262, 2006.
16. Baro M. and Ramaprabhu S., Conductive and Nitrogen-Enriched Porous Carbon Nanostructure Derived from Poly(*para*-phenylenediamine) for Energy Conversion and Storage Applications, *Appl. Surface Sci.*, **503**, 144069, 2020.
17. Baruah S., Devi N., and Puzari A., Synthesis and Characterization of Poly(*p*-phenylenediamine)/TiO₂ Nanocomposites and Investigation of Conducting Properties for Optoelectronic Application, *Mater. Sci. Poland*, **38**, 296-304, 2020.
18. Dadkhah S., Rajabi Y., and Nazarzadeh Zare E., Thermal Lensing Effect in Laser Nanofluids Based on Poly(aniline-co-ortho phenylenediamine)@TiO₂ Interaction, *J. Electron. Mater.*, **50**, 4896-4907, 2021.
19. Takahashi H., Numamoto Y., Tani J., and Tsurekawa S., Piezoelectric Properties of BaTiO₃ Ceramics with High Performance Fabricated by Microwave Sintering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 7405, 2006.
20. Karvounis A., Timpu F., Vogler-Neuling V.V., Savo R., and Grange R., Barium Titanate Nanostructures and Thin Films for Photonics, *Adv. Optic. Mater.*, **8**, 2001249, 2020.
21. Rosa A., Tulli D., Castera P., Gutierrez A.M., Griol A., Baquero M., Vilquin B., Eltes F., Abel S., Fompeyrine J., and Sanchis P., Barium Titanate (BaTiO₃) RF Characterization for Application in Electro-Optic Modulators, *Optic. Mater. Express*, **7**, 4328-4336, 2017.
22. Dhole S.G., Dake S.A., Prajapati T.A., and Helambe S.N., Effect of ZnO Filler on Structural and Optical Properties of Polyaniline-ZnO Nanocomposites, *Procedia Manufacturing*, **20**, 127-134, 2018.
23. Khairy M. and Gouda M.E., Electrical and Optical Properties of Nickel Ferrite/Polyaniline Nanocomposite, *J. Adv. Res.*, **6**, 555-562, 2015.
24. Zhang Y., Wang Y., Qi S., Dunn S., Dong H., and Button T., Enhanced Discharge Energy Density of rGO/PVDF Nanocomposites: The Role of the Heterointerface, *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 202904, 2018.
25. Nowrouzi Gheymasi A., Rajabi Y., and Nazarzadeh Zare E., Nonlinear Optical Properties of Poly(aniline-co-pyrrole)@ZnO-Based Nanofluid, *Optic. Mater.*, **102**, 109835, 2020.
26. Safa M., Rajabi Y., and Ardyanian M., Influence of Preparation Method on the Structural, Linear, and Nonlinear Optical Properties of TiN Nanoparticles, *J. Mater. Sci.: Mater.*

- Electron.*, **32**, 19455-19477, 2021.
27. Saleh T.A., Sari A., and Tuzen M., Carbon Nanotubes Grafted with Poly(trimesoyl, *m*-phenylenediamine) for Enhanced Removal of Phenol, *J. Environ. Manage.*, **252**, 109660, 2019.
 28. Bhuiyan M.R.A., Alam M.M., Momin M.A., Uddin M.J., and Islam M., Synthesis and Characterization of Barium Titanate (BaTiO₃) Nanoparticle, *Int. J. Mechan. Mater. Eng.*, **1**, 21-24, 2012.
 29. Xiong T., Yuan X., Wang H., Jiang L., Wu Z., Wang H., and Cao X., Integrating the (311) Facet of MnO₂ and the Functional Groups of Poly(*m* phenylenediamine) in Core-Shell MnO₂@ Poly(*m*-phenylenediamine) Adsorbent to Remove Pb Ions from Water, *J. Hazard. Mater.*, **389**, 122154, 2020.
 30. Tian J., Luo Y., Li H., Lu W., Chang G., Qin X., and Sun X. Ag@ Poly(*m*-phenylenediamine)-Ag Core-Shell Nanoparticles: One-Step Preparation, Characterization, and Their Application for H₂O₂ Detection, *Catal. Sci. Technol.*, **1**, 1393-1398, 2011.
 31. Xu L., Ma J., Zhou N., Guo P., Wang G., and Su C., Well-Dispersed Poly(*m*-phenylenediamine)/Silver Composite for Non-enzymatic Amperometric Glucose Sensor Applied in a Special Alkaline Environment, *Ionics*, **24**, 2795-2805, 2018.
 32. Zuo M., Yuan X., Wang S., Zhu W.W., Zuo X., and Geng F., Solventless Preparation of Ammonium Persulfate Microcapsules with a Polypyrrole Shell, *J. Mater. Sci.*, **54**, 5898-5906, 2019.
 33. Cui B., Yu P., and Wang X. Preparation and Characterization of BaTiO₃ Powders and Ceramics by Sol-Gel Process Using Decanedioic Acid, *J. Alloys Compd.*, **459**, 589-593, 2008.
 34. Jang J.I., Mani S., Ketterson J.B., Lovera P., and Redmond G., Nonlinear Refractive Index and Three-Photon Absorption Coefficient of Poly(9,9-dioctylfluorene), *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 221906, 2009.
 35. Shabeeb G.M., Emshary C.A., Hassan Q.M.A., and Sultan H.A., Investigating the Nonlinear Optical Properties of Poly Eosin-Y Phthalate Solution under Irradiation with Low Power Visible CW Laser Light, *Phys. B: Condens Matter*, **4526**, 19, 2019.
 36. Mao Sh., Xu Y., Niu J., Wang X., and Wang M., Nonlinear Optical Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Synthesized by Electropolymerization, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 1-3, 2009.
 37. Bahrami A., Talib Z.A., Shahriari E., Yunus W.M.M., Kasim A., and Behzad K., Optical Nonlinearity, Electrical Property, Characterization of Electro Synthesized Conjugated Polymer-Carbon Nanotube Composite, *Int. J. Molecul. Sci.*, **13**, 918-928, 2012.
 38. Sezer A., Gurudas U., Collins B., Mckinlay A., and Bubb D.M., Nonlinear Optical Properties of Conducting Polyaniline and Polyaniline-Ag Composite Thin Films, *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 164-168, 2009.