

doi: 10.3788/gzxb20164506.0631003

含螺噁嗪光致变色薄膜的全光开关特性

宁晓丹¹, 付申成^{1,2}, 郑美玲¹, 谢鑫¹

(1 长春理工大学 理学院 130022)

(2 东北师范大学 物理学院 130024)

摘要:采用旋涂法和滴涂法制备了含螺噁嗪光致变色分子的不同基质薄膜,并将其应用于全光开关实验中.分别对含有螺噁嗪的聚甲基丙烯酸甲酯薄膜和二氧化硅薄膜的光致变色特性进行了吸收光谱的对比研究,结果表明:螺噁嗪/聚甲基丙烯酸甲酯薄膜经过多个开关周期后透射信号强度明显衰减;螺噁嗪/二氧化硅薄膜透射信号强度保持不变,具有更为优异的光学可逆性,更适合于作全光开关.在全息光开关实验中,选用螺噁嗪/二氧化硅薄膜,采用光擦除和热擦除两种方法研究了它的输出光信号衰减动力学特性,发现光擦除具有更短的响应时间.基于光擦除法研究激发光功率为 5 mW、10 mW、25 mW 时的光开关特性,发现当激发光为 10 mW 时,光栅对比度、衍射信号强度和开关对比度等特性最佳.

关键词:信息光学;有机光化学;全息术;光致变色;螺噁嗪;全光开关;优化

中图分类号:O438

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2016)06-0631003-6

Characteristics of All-optical Switch in Photochromic Films Containing Spirooxazines

NING Xiao-dan¹, FU Shen-cheng^{1,2}, ZHENG Mei-ling¹, XIE Xin¹

(1 School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(2 School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract: The different matrices films containing the photochromic molecules of spirooxazine were prepared by the spin-coating method and the drop-coating method, which were further applied to all-optical switch. The photochromic characteristics of spirooxazine doped polymethyl methacrylate and silicon dioxide films were investigated, and their absorption spectra were compared with each other. The results show that the intensity of the transmitted signal for the spirooxazine doped polymethyl methacrylate film obviously decays after multiple switching cycles, and the intensity of transmission signal for the spirooxazine doped silicon dioxide film keeps constant. Therefore, the latter one has a relatively higher optical-reversibility and is more suitable for all-optical switch. For the spirooxazine doped silicon dioxide film, photo-erasure and thermal-erasure were applied to the experiment of holographic optical switch. Then, the decay kinetics of the output optical signal was investigated. It is found that a shorter response time is obtained in photo-erasure. Based on photo-erasure, the optical switching characteristics of 5 mW, 10 mW and 25 mW were studied. The results show that the optimized power appears at 10 mW, in which the contrast of grating, the first order diffraction light intensity and the contrast ratio are all the highest.

Key words: Optical properties; Photochemistry; Holography; Photochromic; Spirooxazine; Optical switch; Optimization

OCIS Codes: 310.6860;300.6170;350.2770

0 引言

光开关是重要的光子学和集成光学器件,也是光

交换系统中的核心器件.光开关按工作原理可划分为电控光开关和光控光开关两类.在电控光开关中,要求输入的光控制信号首先转换为相应的电信号才能对开

基金项目:国家自然科学基金(No.61007006)资助

第一作者:宁晓丹(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为有机光电材料与器件. Email:1304113023@qq.com

导师(通讯作者):付申成(1979-),男,副教授,博士,主要研究方向为光电成像器件与技术和光致变色光存储材料与技术. Email:fusc515@163.com

收稿日期:2015-08-16;录用日期:2015-12-14

<http://www.photon.ac.cn>

关进行控制,不便于在全光网络中使用;而光控光开关无需繁琐的光电转化过程,因此具有较好的发展潜力。“以电控光”的光电子技术将朝着“以光控光”的全光技术方向发展^[1]。

全光开关可克服光电转化的复杂过程,但仍存在一些缺点,如薄膜的光学质量还不够高、驱动功率较高、使用过程中衍生的热效应造成全光开关稳定性的降低、相比于开启速度,关闭速度过慢等。这些缺点制约了其应用的推广。目前,关于薄膜材料光开关的研究是针对不同薄膜材料的性质和机理进行,薄膜基质多采用氧化物(如 VO_2 等)^[2-3]、金属(如铋等)^[4]、硫化物(如 Bi_2S_3 等)^[5]、聚合物(如偶氮等)^[6]等。

通常,光致变色薄膜在一定波长的光照射下颜色发生改变,经另一波长的光照射或热弛豫后,又能恢复到原始颜色,这种光学可逆性使光致变色薄膜有广泛的应用空间^[7-9],尤其是为实现全光开关提供了可能^[10]。有机光致变色材料因价格低廉、可控性好、可大面积成膜而备受关注,现常见的可用于全光开关的有机光致变色材料有偶氮、二芳基乙烯、俘精酸酐、螺吡喃和螺噁嗪等。螺噁嗪(Spirooxazine, SO)作为一种典型的光致变色材料,具有极佳的热稳定性和抗疲劳性,同时又具有高的动态吸收范围和光响应速度,这些优势决定了其可以成为全光开关的候选材料^[11-12]。

二维光电器件在光学集成领域起到了关键作用,因此将螺噁嗪基薄膜应用于全光器件有着十分重要的意义。截止到目前,螺噁嗪掺杂的聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PMMA)薄膜的光致变色特性已被广泛研究^[13-16],而对于螺噁嗪掺杂的有机无机杂化存储介质,相关报道却很少^[17]。本文尝试将螺噁嗪掺杂的 SiO_2 薄膜应用于全光开关实验,重点探讨了它的光致变色特性,并采用光擦除和热擦除两种方法进行对比研究,进一步调整激发光功率,有效提升了该体系的光开关性能。

1 实验过程

1.1 薄膜制备

实验所用的 SO、PMMA 和四氢呋喃溶液从 Sigma-Aldrich 公司购买,制作过程见图 1。SO/ SiO_2 有机无机杂化薄膜的制备采用旋涂法,分别按一定比例将醋酸硅、硅烷和无水乙醇混合,将混合溶液放置在磁力搅拌器上,水浴条件下搅拌混合溶液至无明显分层;然后缓慢地滴入纯净水,继续搅拌,放置于室温(300 K)环境中搅拌约 24 h 后得到透明溶液。取 5 wt% 的 SO,滴入四氢呋喃,待 SO 完全溶解后,得到混合溶液。将这两混合溶液混合并搅拌至颜色均匀。取溶液 100 μL ,滴在干净的玻璃衬底上,将样品放置于旋转涂膜机上,选用最低速档和最短时间档开始甩膜,甩

膜之后将样品放入烘箱中,100 $^\circ\text{C}$ 条件下烘干 24 h,即获得 SO/ SiO_2 薄膜。SO/PMMA 薄膜的制备采用滴涂法,在试管中,将 SO 和 PMMA 以 15 wt% 的配比溶解在 CHCl_3 中,搅拌均匀。取溶液 100 μL ,滴在干净的玻璃衬底上,自然蒸发后获得 SO/PMMA 薄膜。通过光学台阶仪测得两类薄膜的膜厚均为 $10 \pm 1 \mu\text{m}$ 。所得薄膜的表面平整度在纳米量级。

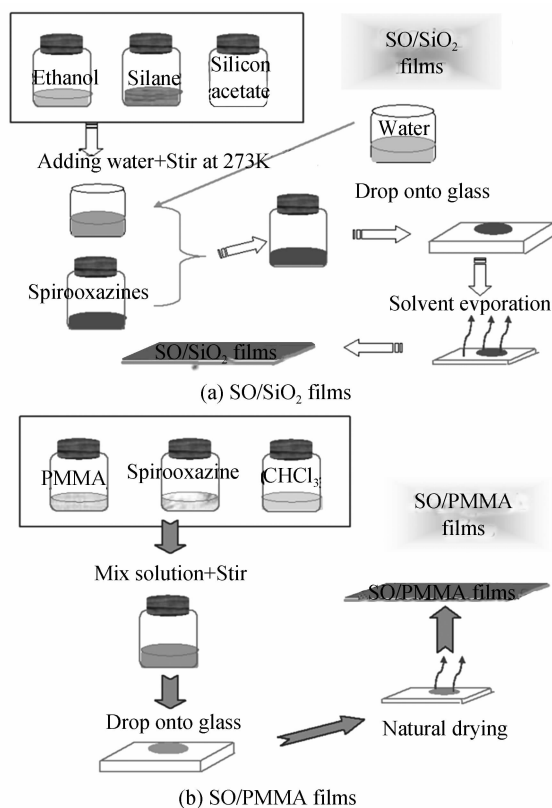


图 1 含 SO 的光致变色薄膜制备流程

Fig. 1 Fabrication process of spirooxazine-based photochromic films

1.2 吸收光谱

螺噁嗪分子为无色螺环结构,在紫外或近紫外光的激发下发生 C-O 键断裂,转变为有色开放的部花青(Merocyanine, MC)两性离子结构,如图 2。图 3 为测试的 SO/PMMA 薄膜和 SO/ SiO_2 薄膜经 405 nm 光辐

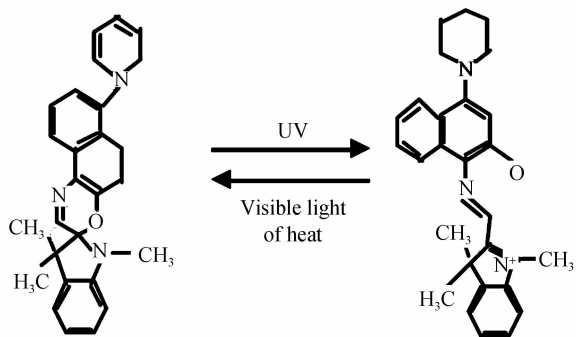


图 2 SO 和 MC 的分子转化过程示意图

Fig. 2 Conversion between SO and MC molecules

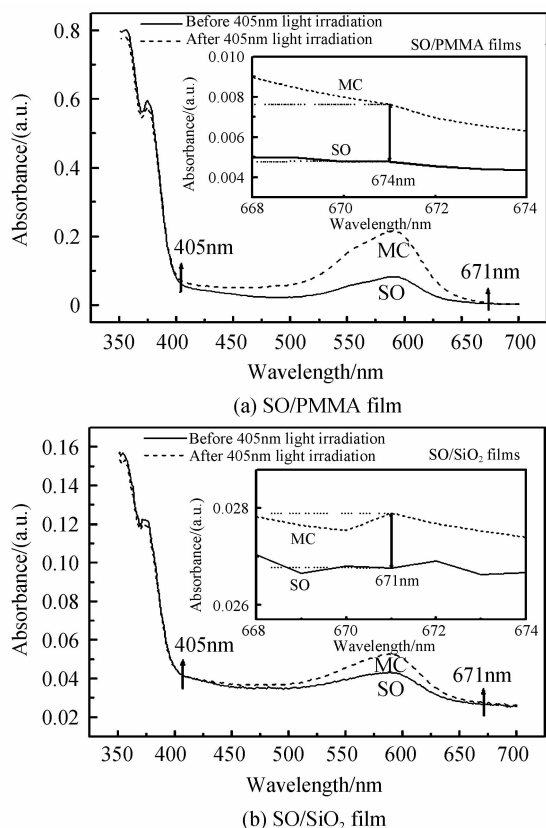


图3 薄膜经405 nm光照前后的吸收光谱. 插图为671 nm附近的吸收光谱放大图
Fig. 3 Absorption spectra of films before and after 405 nm illustrated. The insert is the amplify of the absorption spectra near 671 nm

照前后的吸收光谱,同时发现部花青分子的产生使得样品在可见光波段产生了一个明显的吸收峰;图3的插图为671 nm处吸光度差异的放大图,可以看出样品在671 nm波长处的吸光度较低,且仍存在一定变化,因此在全光开关实验中可以采用671 nm红光作为读出光.从图3可以看出,可调制的光波长为397~677 nm.光的利用效率用 φ_i 表示,即为量子产额, φ_i 正比于 λ_i/Nhc , λ_i 为对应的波长, N 是阿伏伽德罗常量, h 代表普朗克常量, c 为光速.通常SO分子在紫外区和近紫外区的光能利用效率较高.

1.3 实验装置

图4(a)为光致变色实验装置图,选用功率为30 mW的405 nm蓝紫激光作为激发光,功率为0.5 mW的671 nm红光作为探测光,分别对SO/SiO₂薄膜和SO/PMMA薄膜进行光致变色实验,记录探测光在透过样品后的功率变化情况.图4(b)为全息光开关实验装置,样品选用SO/SiO₂薄膜.采用线偏振的蓝紫激光(405 nm)作为记录光,通过分光镜(Beam Splitter, BS)将出射光分为两束,两束光的夹角为10°,用671 nm红光作为读出光,几束光共同作用于样品的同一点上,光束直径均为0.3 cm.光栅的擦除过程采用

热擦除和光擦除两种方法,用快门装置来控制蓝紫光的照射时间.热擦除中,将快门装置放置在蓝紫激光器 and M₃之间,光擦除中,将快门装置移至BS与样品之间.实验采用美国PASCO公司出品的CI6504A型光传感器作为光探测器(光敏感范围为400~1 000 nm)接收探测光的透射信号和-1级衍射信号,信号通过美国PASCO公司出品的Science Workshop750型USB接口转换器连接至电脑,并利用其附带的DataStudio软件处理信息.

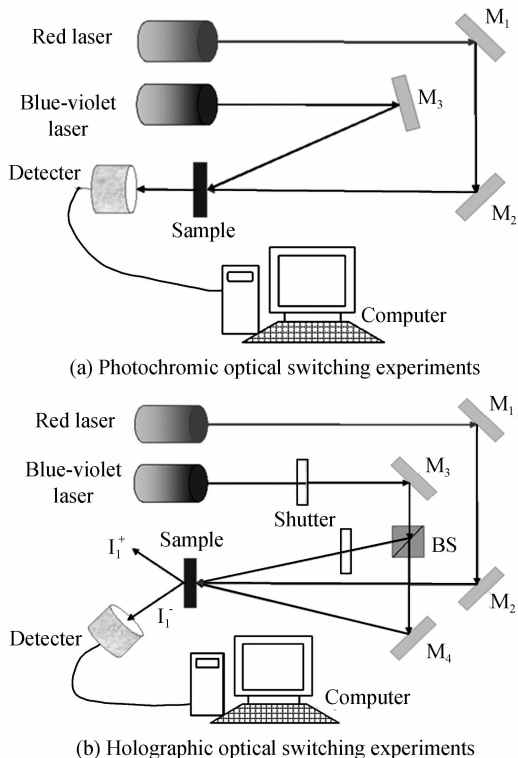


图4 光开关实验装置
Fig. 4 Experimental configuration optical switching experiments

2 结果与讨论

2.1 样品的光致变色特性研究

分别对SO/SiO₂薄膜和SO/PMMA薄膜进行光致变色实验.实验中,通过打开和关闭405 nm蓝紫激光器来测试探测光红光透过样品后的光强变化.开始时打开蓝紫光,无色螺噁嗪分子向有色部花青分子转化导致样品的透射光强逐渐下降,待光强下降到稳定值后关闭405 nm光,样品逐渐褪色,透射光强开始增大.重复以上操作,得到的结果如图5,图中“on”、“off”分别表示405 nm光的打开与关闭.可以看出,SO/SiO₂薄膜的一个变色周期约为80s,而SO/PMMA薄膜的变色周期在200 s左右,因此相比于SO/PMMA薄膜,SO/SiO₂薄膜变色速率更快.同时,在多次关闭405 nm激光后SO/SiO₂薄膜的透射光强依然能升至初始的最大值,而对于SO/PMMA薄膜,最大透过光强在逐渐

下降,说明 SO/SiO₂ 薄膜有更好的抗疲劳性. 定义调制度为

$$m = (\bar{I}_{\max} - \bar{I}_{\min}) / \bar{I}_{\min} \quad (1)$$

式中, I_{\max} 与 I_{\min} 分别为传输的最大和最小光强度. 根据式(1)和图 5(a)、(b)的数据可算得 SO/SiO₂ 薄膜在 671 nm 的调制度为 0.21, SO/PMMA 薄膜在 671 nm 的调制度为 0.11, 即 SO/SiO₂ 薄膜的调制度更高. PMMA 由于自身高分子链的存在可以与部花青分子耦连在一起, 从而降低其分子活性, 阻碍分子间转化. 而 SiO₂ 是纳米孔状结构, 不会对螺噁嗪与部花青间的转化产生太大阻力, 从而导致 SO/SiO₂ 薄膜相比于 SO/PMMA 薄膜具有更快的光致变色响应速度、更好的抗疲劳性和更高的调制度. 因此 SO/SiO₂ 薄膜更适合用于全光开关.

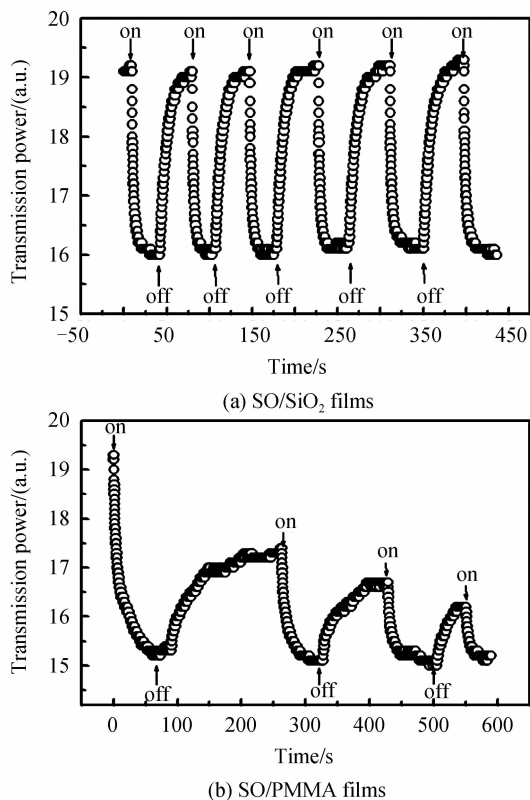


图 5 薄膜的透射光强

Fig. 5 The transmission power of the films

2.2 热擦除与光擦除的开关特性研究

根据 2.1 节的实验分析结果, 选用 SO/SiO₂ 薄膜进行全息光开关实验, 实验装置如图 4(b). 全息光开关是通过两束蓝紫光照射样品同一点形成光栅, 同时 671 nm 红光作为读出光经过光栅发生衍射实现的. 通过 SO 分子 MC 分子相互转化、定向排列完成光栅的写入和擦除, 光栅擦除时, 衍射信号下降, 此过程分别通过热擦除和光擦除两种方法实现. 将快门放置于蓝紫激光器和 M₃ 之间, 此时的光栅擦除过程是在环境温度(300 K)下, 部花青分子在热弛豫作用下转化回螺

噁嗪分子, 依靠分子热随机化过程, 故称之为“热擦除”; 将快门移至 BS 与样品之间, 光栅擦除是部花青分子转化回螺噁嗪分子的过程, 分子转化依靠单束蓝紫光的辐照实现, 所以称为“光擦除”. 红光激光器功率设为 0.5 mW, 蓝紫光功率为 10 mW, 快门时间间隔设置为 10 s, 得到的衍射光强随时间变化的动力学曲线如图 6, 其中“on”、“off”分别表示快门的打开与关闭.

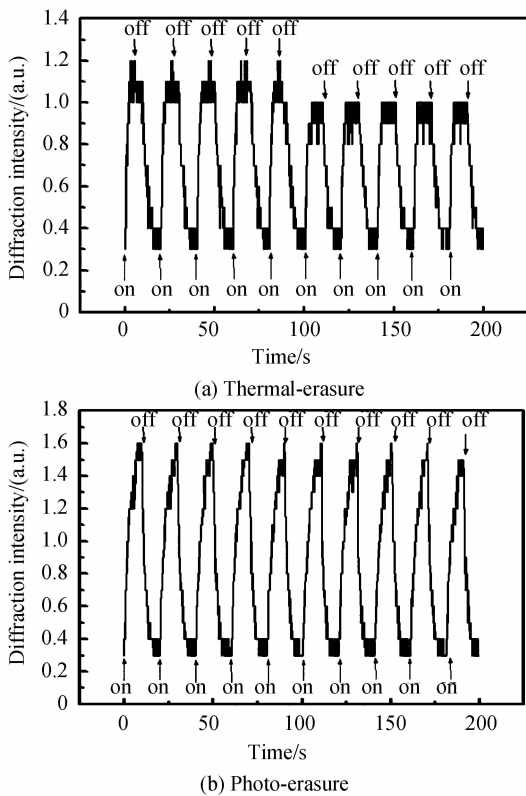


图 6 热擦除和光擦除的衍射光强变化

Fig. 6 Diffractive signal versus time kinetic curves of thermal-erasure and photo-erasure in SO/SiO₂ films

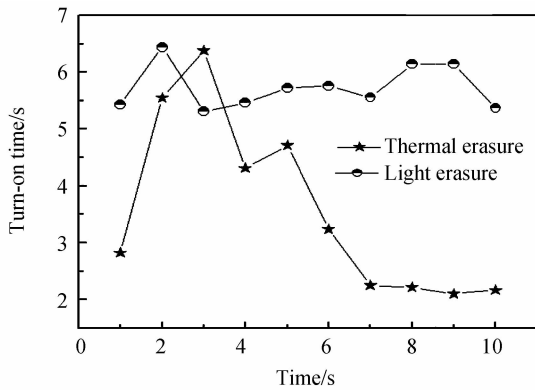
由图 6 可以看出, 经过多次的写入和擦除后, 热擦除的衍射信号出现了下降, 而在光擦除中衍射信号强度却几乎没有下降. 这是因为光栅的形成包括异构光栅和取向光栅. SO 和 MC 相互转化过程形成异构光栅, 离子态的 MC 分子受到电磁辐射定向排列形成取向光栅. 热擦除法的光栅形成过程是亮条纹区 SO 转化为 MC, 而暗条纹区 SO 分子不变. 光擦除法的光栅写入过程为亮条纹区域始终为 MC 分子, 暗条纹区 MC 向 SO 转化. 光擦除法的光栅写入过程里 MC 分子定向排列加强; 热擦除法则是 SO 转化为 MC 分子, MC 分子重新取向. SO 与 MC 的相互转化存在一定的疲劳性, 异构光栅的形成会有一定影响. 对比两方法的光栅写入, 光擦除法促进了取向光栅的生长, 弥补了异构光栅对比度的降低, 所以光擦除法衍射光强信号稳定; 热擦除法热随机化明显, 影响取向光栅生长, 同时异构光栅减弱, 所以衍射光强信号下降.

另外, 衍射信号的上升和下降阶段分别对应着全

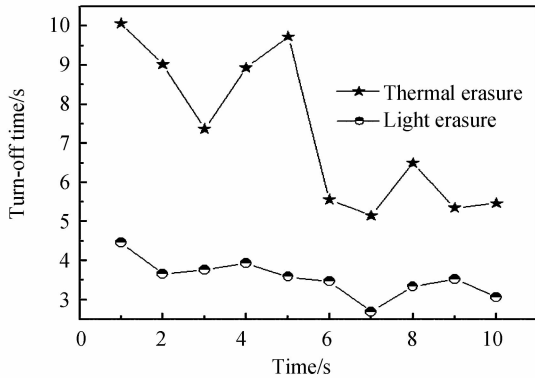
息光开关的开启和关闭过程,开关时间决定开关可以执行的速度.定义开关的开启时间为输出光强从 I_{\max} 的 10% 到 90% 所需要的时间;开关的关闭时间为输出光强从 I_{\max} 的 90% 到 10% 所需要的时间.由此可以得到在每个周期中,光擦除法 and 热擦除法所得的开关的开启时间与关闭时间,如图 7. 相比于光擦除法,热擦除的开启时间平均值虽然较小但十分不稳定,关闭时间也相对不稳定.热擦除法所得光开关的平均关闭时间约为 7.313s,光擦除法为 3.545s. 开关对比度是传输的最大光强度 I_{\max} 与最小光强度 I_{\min} 的比值,通常以分贝来描述,即

$$R_{\text{on-off}} = 10\lg(I_{\max}/I_{\min}) \quad (2)$$

可得热擦除法的开关对比度为 5.64 dB,光擦除法的开关对比度为 7.24 dB. 因此通过光擦除法得到的开关特性更为优良.



(a) Turn-on time



(b) Turn-off time

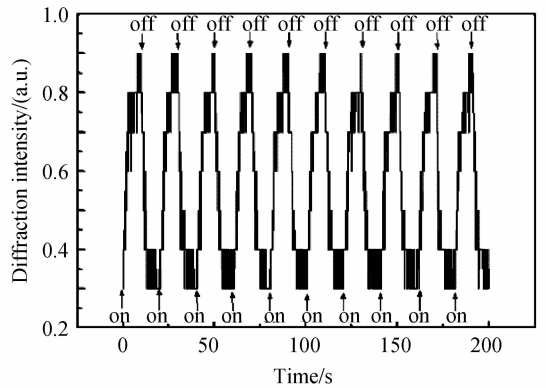
图 7 热擦除与光擦除中开关开启和关闭时间对比
Fig. 7 Comparison between turn-on time and turn-off time in the thermal-erasure and photo-erasure experiments

取向光栅易形成易擦除,而异构光栅相对难形成亦难擦除.相比于热擦除法,光擦除法的光栅中取向光栅占有的比例较高,所以光栅的写入和擦除过程更快,因此光擦除法光开关的开关对比度较高、关闭时间较短.

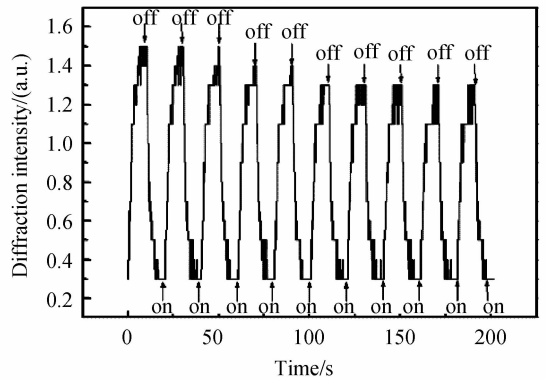
2.3 激发光功率优化

选用光擦除法研究激发光功率对开关效果的影响,2.2 节中的光擦除实验采用了 10 mW 的蓝紫光,本

实验将其功率改变为 5 mW、20 mW 并分别进行实验,快门仍为 10 s. 蓝紫光既是写入光又是光擦除的激发光.得到衍射光强的动力学曲线如图 8,其中“on”、“off”分别表示快门的打开与关闭.图 8(a)、图 6(b)和图 8(b),写入光功率分别 5 mW、10 mW 和 20 mW. 对比这 3 个图,5 mW 的衍射光强相对较低,10 mW 时最高;经过多次的写入擦除,写入光功率为 5 mW 和 10 mW 时得到的一级衍射光强度不变,均能升高到最大值,而 20 mW 得到的衍射光强有一定下降.这是因为写入光功率为 5 mW,功率较低,擦除过程 MC 向 SO 的转化速率相对较低,形成的光栅对比度较低.功率为 20 mW 时,分子热效应增大,热随机化更加明显,使得取向光栅的生长受到抑制,因而衍射信号出现一定的下降.因此,写入光功率为 10 mW 时,光栅对比度最高、衍射信号最稳定.而且开关对比度 $R_{5\text{mW}} = 5.64 \text{ dB}$,



(a) 5mW



(b) 20mW

图 8 在 SO/SiO₂ 薄膜中的蓝紫光功率为 5 mW 和 20 mW 时的衍射光强动力学曲线

Fig. 8 The first-order diffractive-signal of the holographic gratings formed by 5 mW and 20 mW blue-violet light versus time in SO/SiO₂ films

$R_{10\text{mW}} = 7.24 \text{ dB}$, $R_{20\text{mW}} = 6.63 \text{ dB}$, 即激发光功率为 10 mW 时得到的全光开关的开关对比度最高.

各个功率下,关闭时间随关闭次数的变化关系如图 9. 可以看出激发光功率为 10 mW 和 20 mW 时的开关关闭时间相近,而且均明显小于 5mW 时的关闭时间. 其中 10 mW 与 20 mW 的平均关闭时间分别为

3.545 s、3.416 s。光擦除时激发光照射样品,光栅亮条纹区始终为 MC 分子,暗条纹区 SO 转化为 MC。激发光功率越大,SO 到 MC 的转化速率越快;当激发光功率增大到一定值后,SO 到 MC 的转化速率接近饱和,因此可以发现 5 mW 时关闭时间最慢,10 mW 和 20 mW 的关闭时间相近。

从图 8、图 6(b)可知,蓝紫光功率为 10 mW 时,衍射信号稳定性、光栅对比度和开关对比度均优于功率为 20 mW 时。图 9 可看出激发光功率为 10 mW 和 20 mW 时,得到的关闭时间相近。因此可知蓝紫光功率为 10 mW 时的开关效果最好。

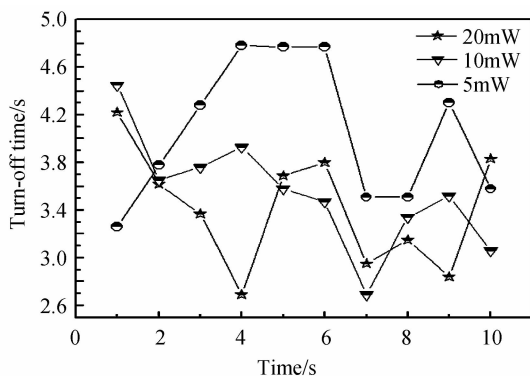


图 9 各激发光功率下的关闭时间随关闭次数的变化关系
Fig. 9 The turn-off time of different excitation light power under photo-erasure

3 结论

分别采用旋涂法和滴涂法制备了表面平整度在纳米量级的 SO/SiO₂ 和 SO/PMMA 薄膜,并对二者进行比较,发现 SO/SiO₂ 薄膜的光致变色速率更快,抗疲劳性也更好,因此更适合用于全光开关。在全息光开关实验中,针对 SO/SiO₂ 薄膜,信号上升和下降过程分别对应开关开启和关闭,信号的关闭分别采用热擦除和光擦除法,对比两种方法的开关时间、稳定性、开关对比度,可知光擦除法效果更好。在使用 SO/SiO₂ 薄膜的光擦除优化实验中,蓝紫光既是写入光又是激发光,研究其功率为 5 mW、10 mW 和 20 mW 时的开关特性,发现 10 mW 时衍射效率最高最稳定,开关对比度最高,且响应速度较快。因此在全息光开关实验中,选择 SO/SiO₂ 薄膜、功率为 10 mW 的蓝紫光并使用光擦除法,可得到最优的开关效果。研究结果有助于全光开关的发展。

参考文献

[1] 李淳飞. 全光开关原理[M]. 王飞龙,张静,唐保军,赵桂芬,钱玉芬. 北京:科学出版社,2010:10-12.
[2] CHEN Xi-qu. Theoretical analysis and experimental measurement on the response time of optical switch based on VO₂ thin film[C]. Photonics and Optoelectronics (SOPO),

2012 Symposium on. IEEE, 2012; 1-4.

- [3] CHEN Xi-qu, DAI Jun. Optical switch based on nanocrystalline VO_x thin film[C]. Asia Communications and Photonics. International Society for Optics and Photonics, 2009; 763109.
[4] FUKAYA T, TOMINAGA J, NAKANO T, et al. Nanometer-scale optical switch formation in antimony thin film and its time response property [C]. Fifth International Symposium on Optical Storage (ISOS 2000). International Society for Optics and Photonics, 2001; 197-200.
[5] YANG Qi. Sensitive optical switch based on Bi₂S₃ single nanowire and nanowire film [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **612**: 301-305.
[6] LIU Ru-jun, XU Tang, ZHANG Chun-ping, et al. Effects of doping concentration and solvent on all-optical switching characteristics of azo-dye-doped polymer films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(2): 252-255.
刘如军,许棠,张春平,等. 掺杂浓度与溶剂对偶氮聚合物薄膜全光开关特性的影响[J]. 光子学报, 2008, **37**(2): 252-255.
[7] ISHIGURO Y, HAYAKAWA R, CHIKYOW T, et al. Optical switching of carrier transport in polymeric transistors with photochromic spirocyan molecules [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**(17): 3012-3016.
[8] TIAN He, YANG Song-jie. Recent progresses on diarylethene based photochromic switches[J]. *Chemical Society Reviews*, 2004, **33**(2): 85-97.
[9] ISHIGURO Y, HAYAKAWA R, YASUDA T, et al. Unique device operations by combining optical-memory effect and electrical-gate modulation in a photochromism-based dual-gate transistor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(19): 9726-9731.
[10] BERKOVIC G, KRONGAUZ V, WEISS V. Spirocyans and spirooxazines for memories and switches [J]. *Chemical Reviews*, 2000, **100**(5): 1741-1754.
[11] ZHENG Yuan, YAO Bao-li, WANG Ying-li, et al. Optical dynamic response of photochromic bacteriorhodopsin films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(1): 10-14.
郑媛,姚保利,王英利,等. 光致变色菌紫质薄膜的动态光学响应特性[J]. 光子学报, 2002, **31**(1): 10-14.
[12] HUANG Yan-yi, LIANG Wei. Spiro-oxazine photochromic fiber optical switch[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(18): 181102-181104.
[13] FU Shen-cheng, HU Wei-lin, XIE Ming-gui, et al. Erasure mechanisms of polarization holographic gratings in spirooxazine-doped polymer films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **111**(4): 2157-2162.
[14] OCK K, JO N, KIM J, et al. Thin film optical waveguide type UV sensor using a photochromic molecular device, spirooxazine[J]. *Synthetic Metals*, 2001, **117**(1): 131-133.
[15] XIE Xin, ZHENG Mei-ling, FU Shen-cheng, et al. Two-wavelength exposure enhancement in holographic data storage of spirooxazine-doped polymers[J]. *Optics Communications*, 2015, **338**: 269-276.
[16] FU Shen-cheng, WANG Xiu-li, HU Wei-lin, et al. Formation mechanisms of multiple holographic gratings in spirooxazine-doped polymer films [J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2013, **124**(2): 139-143.
[17] PARDO R, ZAYAT M, LEVY D. Photochromic organic-inorganic hybrid materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**(2): 672-687.