第 49 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 3
2021 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200368

掺偶氮苯二氧化钛基复合薄膜的制备及光开关性能

张雪花，王　倩，胡芳仁

(南京邮电大学电子与光学工程学院，南京邮电大学微电子学院，南京 210023)

摘　要：通过低温溶胶–凝胶技术结合旋涂法制备了掺偶氮苯二氧化钛基有机–无机复合薄膜。研究了不同热处理温度对复合薄膜的表面形貌、传输模式、折射率与厚度和光化学结构特性的影响。结果表明：该复合薄膜在低于 300 ℃的热处理温度时表面光滑致密、折射率可调，是良好的光波导材料。通过测试样品在 365 nm 紫外光和 450 nm 可见光照射下的吸光度，研究了复合薄膜的光开关性能。在研究周期内，光开关性能良好，具有一定的抗疲劳性，在光电子学领域具有重要的应用价值。

关键词：复合薄膜；偶氮苯；光开关；溶胶–凝胶；异构化
中图分类号：O484.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)03–0537–07
网络出版时间：2021–01–21



Preparation and Optical Switching Properties of Titanium Dioxide Based Hybrid Films Doped with Azobenzene

ZHANG Xuehua, *WANG Qian*, *HU Fangren*
(College of Electronic and Optical Engineering & College of Microelectronics, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract: Titanium dioxide based organic-inorganic hybrid film containing azobenzene was prepared by a sol-gel technique and a spin-coating method. The surface morphology, transmission mode, refractive index, thickness and photochemical structural properties of the hybrid film were characterized at different heat-treatment temperatures. The results show that the hybrid film is a good optical waveguide material with the smooth and dense surface. Also, the refractive index is adjustable when the heat-treatment temperature is lower than 300 ℃. The absorbance of the sample irradiated by a ultraviolet light at 365 nm and a visible light at 450 nm was examined to investigate the optical switching property of the hybrid film. It is indicated that the hybrid film has good optical switching properties. In addition, the hybrid film with a fatigue resistance also has promising application prospects in photonics.

Keywords: hybrid films; azobenzene; optical switch; sol–gel; isomerization

全光网络是全球通信的未来，随着全光网络的逐渐兴起和迅速发展，光开关成为了光传输和光交换的基础，可以极大地扩展网络带宽并降低功耗，满足了日益增长的流量需求，所以开始受到人们的广泛关注。目前，偶氮苯及其衍生物因其良好的光开关效应，是研究最广泛的全光开关染料之一[1–2]。

偶氮苯之所以能实现全光开关，是因为偶氮染料基团的光异构化特性[3–4]，即在适当波长的光照下偶氮苯会发生顺式–反式的结构变化。从顺式到反式的异构化过程可以由光驱动，也可以在黑暗环境下以加热的方式发生[5–6]。理想的光开关应该有效地吸收光并经历快速异构化，从而产生具有高异构纯度的热稳态和光稳态[7]。偶氮苯有机小分子在进行可逆的光异构化过程时，转换形成的两种异构体是稳定的，而且这两种异构体的性质明显不同[8]。因此，含偶氮苯发色团分子或者偶氮苯基光致变色聚合物在全息光栅、光存储、光开关和非线性光学等方面得到广泛的应用[9–13]。此外，偶氮苯还可以应用于

收稿日期：2020–05–25。　修订日期：2020–06–26。
基金项目：国家自然科学基金(61605086，51602160，61574080)；江苏省研究生科研实践创新计划(SJCX19_0282)。
第一作者：张雪花(1985—)，女，博士，讲师。

Received date: 2020–05–25.　**Revised date:** 2020–06–26.
First author: ZHANG Xuehua (1985–), female, Ph.D., Lecture.
E-mail: zhangxuehua@njupt.edu.cn

超分子、有机化学、材料科学等方面[14–15]。

偶氮苯作为掺杂小分子可以作用于有机材料、无机材料、有机–无机材料。有机–无机杂化材料(即有机–无机纳米复合材料)是由有机相和无机相构成的一种均匀的多相材料，是有机相和无机相在纳米级甚至是分子水平的复合[16]，故其兼具有机材料和无机材料的优点，如具有有机高分子的成膜性、加工性和无机材料的高硬度、耐高温等特性，在光学、电学、生物、医学等领域都有广阔的应用前景[17–19]。特别是在光学领域，通过调节无机组分和有机组分含量的比例，杂化膜的折射率会发生改变，进而改变复合薄膜在紫外光和可见光区域的透光性。目前，有机–无机杂化材料近年来受到人们的广泛关注。目前，有机–无机杂化材料的制备有溶胶–凝胶法、共混法、分子自组装法等多种方法，其中溶胶–凝胶法基于水解和缩合作用，操作简单、产物均匀、纯度高。特别是溶胶–凝胶法反应条件温和，即在常温下进行能够有效避免有机基团的分解，而且可以在纳米级甚至在分子级上混合有机和无机材料[20–22]。因此，基于低温溶胶–凝胶法制备偶氮苯分子有机–无机复合薄膜的研究，引起了不少科学家的关注[23–24]。

基于有机改性硅酸盐(ormosils，organic modified silicate)通过溶胶–凝胶法制备的有机–无机纳米杂化薄膜，是一种有前途的光子应用材料[25]。采用(3-环氧乙基甲氧基丙基)三甲氧基硅烷(GLYMO)和3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MEMO)作为有机改性前驱体，选择和合适的比例可以有效避免薄膜在热处理过程中脆裂的问题，增加了薄膜的厚度，增强其柔韧性[26–27]。金属醇盐溶液二氧化钛(TiO_2)可以通过旋涂法应用于各种基底上，能很好地控制最终样品的成分和光学性能，其中采用钛酸四正丁酯作为二氧化钛源。最后，将有机–无机杂化薄膜作为基质材料，掺入偶氮苯有机小分子，制备了掺偶氮苯二氧化钛/有机改性硅酸盐(TiO_2/ormosils)有机–无机复合薄膜。在之前的研究[28]基础上，对薄膜进行不同温度的热处理，通过对薄膜表面形貌、折射率和厚度、化学结构特征、光波导特性以及光开关性能的表征，系统研究了不同热处理温度(50到500 ℃之间)对薄膜性能的影响，特别是在高温热处理下薄膜的性质。

1 实验

1.1 样品制备

结合低温溶胶–凝胶法和旋涂技术制备了 TiO_2/ormosils 有机–无机复合薄膜，复合薄膜溶胶材料由3 种溶液混合而成：溶液 1，将(3-环氧乙基甲氧基丙基)三甲氧基硅烷(GLYMO)、无水乙醇和去离子水以 1:4:4 的摩尔比混合，在室温下搅拌 30 min，然后加入 0.01 mol 的浓盐酸，继续搅拌 1 h，其中盐酸浓度为 37% (质量分数)，作为催化剂加快水解缩聚速率；溶液 2，将钛酸四正丁酯与乙酰丙酮按摩尔比为 1:4 混合，均匀搅拌 1 h，其中乙酰丙酮用来抑制钛酸四正丁酯的水解速率；溶液 3，将 3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MEMO)、异丙醇和去离子水以摩尔比为 1:3:3 混合，随后立即加入 0.01 mol 浓度为 37%的盐酸，在室温下均匀搅拌 1 h。最后，将3 种溶液以 TiO_2:GLYMO:MEMO 为 1:2:2 的摩尔比混合，在室温下均匀搅拌 2 h 后加入 3% (质量分数)的偶氮苯粉末，在室温下继续搅拌 30 h 以上，在溶液使用前 1 h，加入 4% (质量分数)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦光敏引发剂，得到二氧化钛基有机无机复合溶胶材料。然后，通过旋涂法将溶胶材料制备成薄膜。旋涂时，基底选择硅片和玻璃片，并分别用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗 10 min，用纯氮气干燥备用。将制备好溶胶用 0.22 μm 的微孔过滤器去除杂质，将基底置于匀胶机样品台中心位置，将溶胶通过针管滴到基底上，匀胶机转速3 500 r/min，旋涂时间为 35 s，即得到掺偶氮苯的有机–无机复合薄膜。然后，将旋涂得到的薄膜样品在鼓风干燥箱中进行热处理 10 min，温度分别为 50、80、100、150、200、300、400 ℃和 500 ℃，得到样品备用。

1.2 样品表征

使用原子力显微镜(AFM，Bruker Dimension FastScan Atomic Force Microscopy)观察复合薄膜的表面形貌及其粗糙度。使用 Metricon 2 010 棱镜耦合仪测试薄膜的光传输模式、折射率和厚度。采用 UNICO UV–2 800 A 紫外、可见分光光度计研究薄膜的光响应特性和光开关特性。PLS–SXE 氙灯作为紫外光和可见光的光源，通过更换滤光片可调节出射光的波长。用 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR, Perkin Elmer Two)对复合薄膜的光化学结构进行表征分析，光谱的选择的范围为 4 000–400 cm^{-1}。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的表面形貌

图 1 为热处理温度分别为 50、100、300、400 ℃的复合薄膜的 AFM 图。

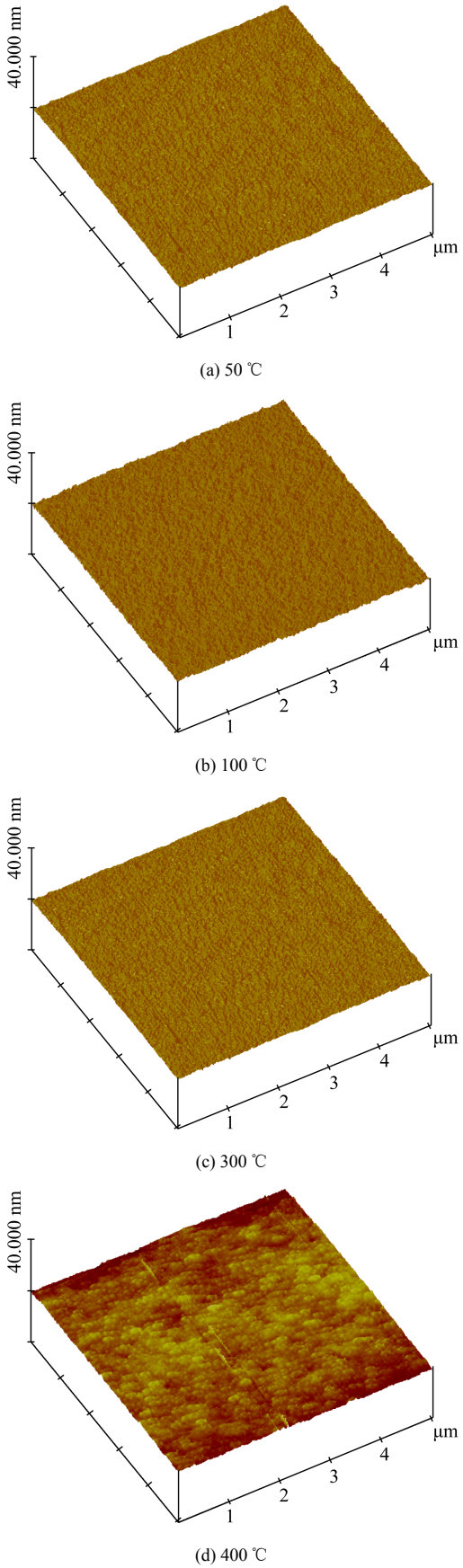


图 1　不同热处理温度下复合薄膜的 AFM 图

Fig. 1　AFM image of the hybrid film at different heated temperatures

由图 1a~图 1c 可以看出，热处理温度为 300 ℃和热处理温度低于 300 ℃的复合薄膜表面光滑致密，这是由于有机组分填充到无机氧化物链之间的孔体系中，使得复合薄膜结构致密。同时，该复合薄膜在 50 ℃的热处理温度下得到了较小的表面粗糙度(RMS)为 0.83 nm。然而，当热处理温度达到 400 ℃时，如图 1d 所示薄膜表面会出现一些微孔结构，这是由于当热处理温度高于 300 ℃时，复合材料中有机物开始燃烧和分解，使得薄膜材料出现孔洞结构，表面粗糙度增加。此外，还观察到复合薄膜(热处理温度低于 300 ℃)在进行光波导特性、光化学和光开关特性测试后，薄膜表面依然光滑，说明该有机–无机复合薄膜具有较强的稳定性。

2.2　薄膜的光波导特性

图 2 为偶氮苯含量为 3%，热处理温度为 200 ℃的复合薄膜(基底为二氧化硅)在 633 nm 波长下的 TE 传播模式图。从图 2 可以看出，光强度有几次明显的下降，表明存在多种 TE 模式。然而，对于 633 nm 波长，衬底折射率约为 1.46，图 2 中只有 2 个模式最高折射率高于这个值。因此，对于平面波导薄膜，只有 TE_0 和 TE_1 为薄膜的导波模，其他为基底模式。薄膜的热处理温度低于 200 ℃时，在 TE 模式下，均可以测出 2 个或者 2 个以上的导波模式。当薄膜的热处理温度高于时 200 ℃，即对于热处理温度为 300，400 ℃和 500 ℃的薄膜，导波模式将不再出现。所以，热处理温度低于 200 ℃、偶氮苯含量为 3%的杂化薄膜，在 633 nm 波长下具有良好的光波导特性。

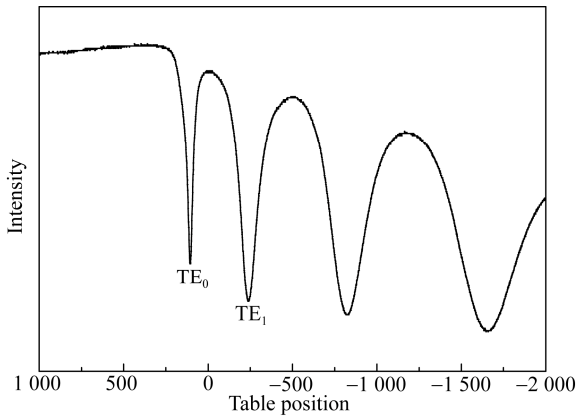
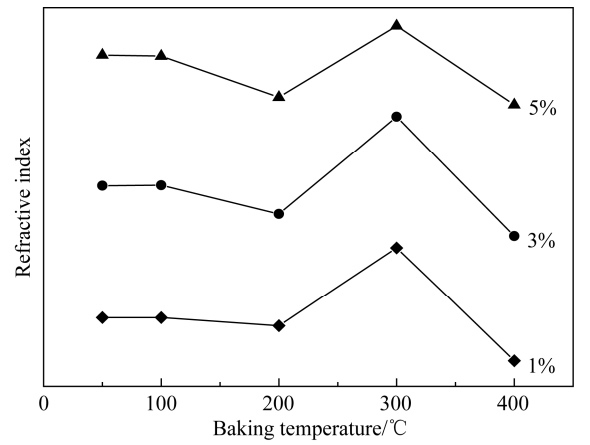


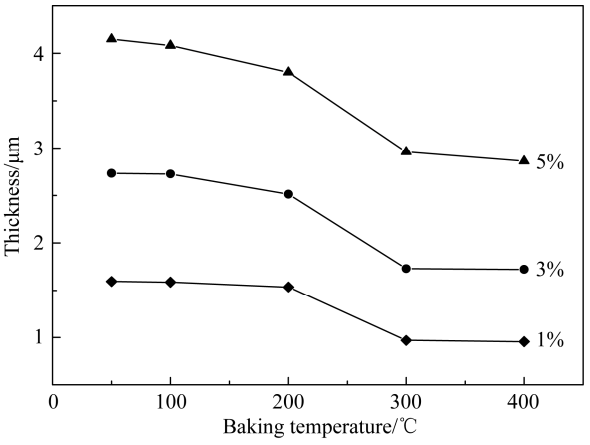
图 2　偶氮苯含量为 3%，热处理温度为 200 ℃的薄膜在 633 nm 波长下的 TE 模式图

Fig. 2　TE (Transverse Electric) modes of the hybrid film doped with 3% azobenzene and baked at 200 ℃ at 633 nm wavelength

图 3 为偶氮含量为 3%的复合薄膜在 633 nm 波长下折射率(图 3a)和厚度(图 3b)随着热处理温度从 50 ℃到 400 ℃的变化曲线。从图 3a 可以看出，随着热处理温度从 50 ℃升高到 400 ℃，不同偶氮含量薄膜的折射率先减小后增大再减小。当热处理温度从 50 ℃升高到 200 ℃时，折射率缓慢减小，这是由于随着热处理温度升高，复合薄膜内部有机溶剂的挥发和水分蒸发以及偶氮苯的分解引起的。当热处理温度从 200 ℃升高到 300 ℃时，薄膜折射率升高，这是由于薄膜材料中有机组分的分解以及有机光敏基团的热固化完全使得材料结构发生了变化，这一现象的解释也可以通过图 4 中薄膜的 Fourier 红外吸收光谱得以验证。当热处理温度达到 300 ℃以上时，薄膜材料中有机光敏功能基团中碳碳双键断裂完全，使得薄膜内部结构发生变化，折射率升高；当热处理温度继续升高到 400 ℃时，薄膜内部大部分有机物进一步燃烧导致薄膜结构发生变化，折射率降低。



(a) Refractive index



(b) Thickness

图 3 不同偶氮含量的复合薄膜折射率和厚度随着热处理温度变化曲线

Fig. 3 Dependence of refractive index and film thickness on the baking temperature

从图 3b 可以看出，不同偶氮含量的复合薄膜的厚度随着热处理温度升高而减小。当热处理温度从 50 ℃升高到 200 ℃时，复合薄膜厚度减小缓慢，这是由于当热处理温度低于 200 ℃时，薄膜厚度的减小主要由薄膜内部水分和有机溶剂的挥发以及偶氮苯的分解引起的，当热处理温度升高到 300 ℃时，薄膜厚度减小幅度较大，这是由于薄膜材料中有机溶剂和水分的进一步挥发，以及有机物的大量燃烧导致的，当热处理温度继续升高到 400 ℃时，薄膜厚度基本不再发生变化，表明薄膜已经趋于无机致密化。当热处理温度从 50 ℃升高到 200 ℃时，偶氮含量较低的复合薄膜折射率和厚度变化较为平缓，这是因为此温度范围内，薄膜折射率和厚度的变化主要由偶氮苯的分解引起的。因此，偶氮含量较低的薄膜，折射率和厚度变化会更加平缓。为了验证折射率和厚度随温度的变化规律，还制备了偶氮苯含量为 1% (质量分数)和 5%的薄膜并进行相同的热处理，样品的折射率和厚度随温度的变化与偶氮苯含量为 3%的薄膜具有相似的变化趋势。

与之前研究相比[28]，薄膜厚度随热处理温度的变化趋势大致相同，都是随着热处理温度的升高，薄膜的厚度变小。但是从图 3b 可以看出，偶氮苯含量为 3%的薄膜厚度与文献[28]相比，在相同热处理温度下的厚度较大。文献[28]中薄膜的最大厚度小于 2 μm，而本工作中偶氮苯含量为 3%的薄膜的最大厚度接近 3 μm，这是由于总溶胶的搅拌时间更长。由于薄膜厚度的不同，在不同温度热处理之后，有机溶剂的挥发和水分蒸发的程度不同，导致薄膜的内部化学结构会发生改变，从而使得薄膜的折射率发生了变化。

2.3 薄膜的光化学结构

图 4 为偶氮苯含量为 3%的复合薄膜在不同热处温度下的 Fourier 红外吸收光谱。从图 4 可以看出，在 620 cm^{-1} 处薄膜存在 1 个吸收峰，这是由硅衬底引起的。在 2 890 cm^{-1} 附近存在 1 个较宽的峰带，在 1 100 cm^{-1} 附近有 1 个主吸收峰，这是由于 Si—O—Si 的伸缩振动引起的，主峰带的两侧 970 cm^{-1} 处和 1 290 cm^{-1} 处存在 2 个峰，分别归因于 SiO—基团的拉伸振动叠加在 Si—O—Ti 拉伸上和 Si—O—CH_3 官能团的—CH_3 振动。

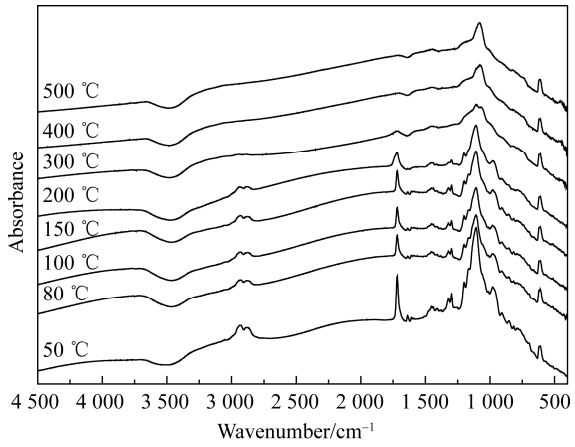


图 4　偶氮苯含量为 3%的复合薄膜在不同热处温度下的 Fourier 红外吸收光谱

Fig. 4　FTIR spectra of the hybrid films doped with 3% azobenzene and baked at different temperatures

另外，在 1 720 cm^{-1} 和 1 600 cm^{-1} 处存在 2 个明显的峰，这是由薄膜中光敏功能基团中的 C═C 双键和 C═O 键引起的。当热处理温度低于 300 ℃时，随着热处理温度的升高，各个峰的强度变化不是很大，当热处理温度高于 300 ℃时，1 100 cm^{-1} 处的峰值强度减弱，620 cm^{-1} 处衬底的吸收峰不变，其他峰值强度明显减弱甚至消失，这是由于当热处理温度为 300 ℃及以上时，薄膜中大量的有机物分解燃烧，这也可以解释图 3 中当热处理温度为 300 ℃时薄膜折射率和厚度发生的明显变化。同时，在图 4 中当热处理温度达到 300 ℃时部分峰消失，这有助于理解图 2 中当热处理温度达到 300 ℃时，薄膜在 633 nm 的光波导 TE 模式不存在的现象。

2.4　薄膜的光开关性能

图 5 为偶氮苯含量为 3%、热处理温度为 50 ℃的复合薄膜在波长为 365 nm 紫外光下照射不同时间得到的紫外–可见吸收光谱，其中，薄膜衬底为普通载玻片，紫外曝光时间为 5 s 到 30 min(曝光强度为 15 mw/cm^2)。从图 5 可以看出，不同紫外曝光时间下的复合薄膜在 350 nm 波长附近出现一个较强的吸收峰，对应于反式偶氮苯侧链 $\pi\rightarrow\pi^*$的电子跃迁；在 450 nm 波长附近出现一个弱峰，对应于顺式偶氮苯侧链 $n\rightarrow\pi^*$的电子跃迁。

随着紫外曝光时间从 5 s 增加到 30 min，350 nm 波长附近的吸收峰强度减小，450 nm 波长附近的吸收峰强度缓慢增大。这是因为偶氮苯在室温暗环境下处于比较稳定的反式状态，当薄膜被 365 nm 的非偏振紫外光照射时，偶氮苯发色团经历了反式到顺式的光异构化。所以，随着紫外曝光时间从 5 s 增加到 30 min 的过程中，代表反式偶氮苯的吸收峰强度减弱，而代表顺势偶氮苯的吸收峰强度增加。然而，当继续增加紫外曝光时间，2 个吸收峰的强度基本不再发生变化，表明反式异构体和顺式异构体达到一个平衡状态，共存于薄膜体系中。

此外，研究了偶氮苯含量为 1%和 5%、热处理温度均为 50 ℃的复合薄膜在紫外光(365 nm)下照射不同时间的吸收光谱。在实验中发现，偶氮苯含量为 1%的复合薄膜在 450 nm 处几乎没有峰，偶氮苯含量为 5%的复合薄膜在 350 nm 处出现杂峰。在相同的热处理温度下，与偶氮苯含量为 1%和 5%的复合薄膜相比，偶氮苯含量为 3%的复合薄膜在 350 nm 和 450 nm 处都存在峰，而且随着紫外光照射时间的增加，350 nm 处的峰值会减小，450 nm 处的峰值会增加，表明偶氮苯在紫外光的照射下发生了反式异构体到顺式异构体的转变。综上，偶氮苯含量为 3%的复合薄膜的光响应特性较好。而复合薄膜的光响应特性会影响其光开关的性能，因此选择偶氮苯含量为 3%的复合薄膜进行光开关性能的研究。这也就是表征复合薄膜的表面形貌和光波导以及光化学结构特性时选择偶氮苯含量为 3%的复合薄膜的原因。

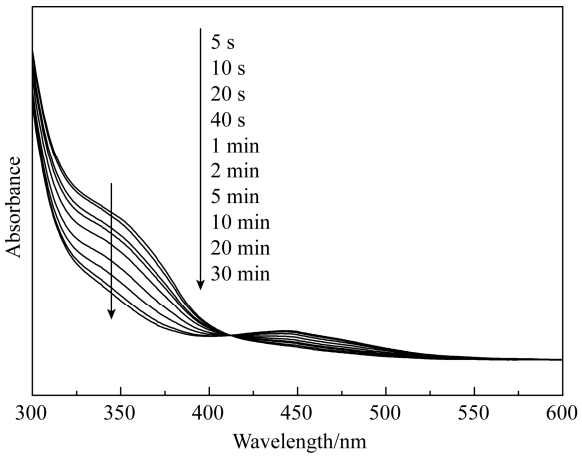


图 5　不同紫外曝光时间下复合薄膜的紫外可见吸收光谱

Fig. 5　UV-Vis absorption spectra of the hybrid films with different UV exposure time

基于偶氮苯反式–顺式异构化的可逆性，采用非偏振紫外光和可见光交替照射该复合薄膜的方法，研究了薄膜的光开关特性。实验中，使用 365 nm 波长的紫外光和 450 nm 波长的可见光在暗室的环境下对复合薄膜连续交替照射至少 5 个周期，交替照射时间为 20 s。其中，紫外光的辐照度为 15 mW/cm^2，可见光的辐照度为 13 mW/cm^2。照射后立即测试薄

膜的紫外可见吸收光谱，并记录下薄膜在 350 nm 波长处的吸收度，图 6 为由此得到的偶氮苯含量为 3%，热处理温度为 200 ℃的复合薄膜的光开关特性曲线。

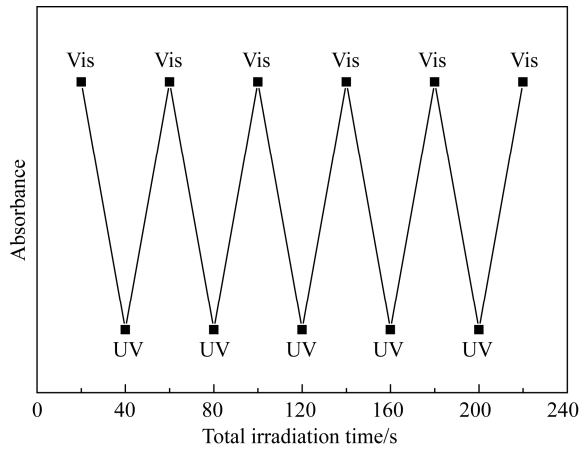


图 6 偶氮苯含量为 3%，热处理温度为 200 ℃的复合薄膜的光开关特性

Fig. 6 Optical switching characteristics of the hybrid films doped with 3% azobenzene and baked at 200 ℃

如图 6 所示，当使用 365 nm 波长的紫外光对该复合薄膜照射 20 s 时，薄膜在 350 nm 波长处的吸收值约为 0.5，相当于开关的“开”状态；当使用波长为 450 nm 的可见光对该复合薄膜照射 20 s 时，复合薄膜在 350 nm 波长处的吸收值约为 0.6，相当于开关的“关”状态。另外，在研究周期内，在可见光和紫外光对复合薄膜进行交替照射后，薄膜在 350 nm 波长处的吸收值都能回到原来的状态，表明该复合薄膜中偶氮苯的反式–顺式异构化具有良好的可逆性。而且，连续照射 5 个周期至少更长时，样品依然可以保持较高的稳定性，表明该薄膜样品具有较强的抗疲劳性。

与文献[29–30]相比，该薄膜的光开关响应时间更短。一方面是由于可见光和紫外光的光强度更大，另一方面，和材料体系有关。加入了对紫外光敏感的 MEMO 组分，在光引发剂的作用下 MEMO 的碳碳双键会断裂。该薄膜对紫外光更加敏感，响应时间更快。综上所述，该有机–无机复合薄膜的光开关特性响应时间较短、抗疲劳性较好。

3 结论

结合溶胶–凝胶法与旋涂法制备得到掺偶氮苯小分子的 TiO_2/ormosils 有机–无机复合薄膜，通过原子力显微镜和棱镜耦合仪观察了偶氮苯含量为 3%的复合薄膜的表面形貌和 633 nm 下的光波导模式，得到该复合薄膜的热处理温度在 300 ℃以下时表面光滑致密，具有较低的表面粗糙度而且至少具有 2 个波导模式；研究了不同偶氮含量复合薄膜的折射率与厚度随热处理温度的变化。

薄膜的折射率随着热处理温度的升高先缓慢减小后增大再减小，热处理温度为 300 ℃时，薄膜折射率最高，薄膜厚度随着热处理温度的升高逐渐减小。

复合薄膜在紫外光(365 nm)和可见光(450 nm)的交替诱导下，研究了该薄膜的光开关特性。在研究周期内，复合薄膜呈现出良好的光开关性能并且具有较强的疲劳性，在光电子学领域具有重要的应用价值。

参考文献:

[1] SATO K. Realization and application of large-scale fast optical circuit switch for data center networking[J]. J Lightwave Technol, 2018, 36(7): 1411–1419.

[2] THAPALIYA E R, ZHAO J, ELLIS-DAVIES G C R. Locked-azobenzene: testing the scope of a unique photoswitchable scaffold for cell physiology[J]. ACS Chem Neurosci, 2019, 10(5): 2481–2488.

[3] 高艳阳. 偶氮染料掺杂聚合物薄膜的光开关特性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
GAO Yanyang. Research on optical switching characteristics of azo dye doped polymer films (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2014.

[4] QUE W X, HUI X, ZHANG Q Y, et al. Germania/ormosil hybrid materials derived at low temperature for photonic applications[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2003, 76(4): 423–427.

[5] BANDARA H M D, BURDETTE S C. Photoisomerization in different classes of azobenzene[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(5): 1809–1825.

[6] HENZL J, MEHLHORN M, GAWRONSKI H, et al. Reversible cis-trans isomerization of a single azobenzene molecule[J]. Angew Chem Int Edit, 2006, 45(4): 603–606.

[7] RICHERS M T, TRAN D D, WACHTVEITL J, et al. Coumarin-diene photoswitches for rapid and efficient isomerization with visible light[J]. Chem Commun, 2018, 54(39): 4983–4986.

[8] RUSSEW M M, HECHT S. Photoswitches: From molecules to materials[J]. Adv Mater, 2010, 22(31): 3348–3360.

[9] SUN M, QUE W X, HU X. Preparation and trans-cis isomerization of azobenzene containing TiO_2/ormosils hybrid films derived at a low temperature sol–gel process for photonic applications[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2009, 50(3): 415–420.

[10] YU Z L, WANG C S, LI H J, et al. Switchable biphotonic holographic recording in an azobenzene liquid crystal film[J]. Opt Mater Express, 2018, 8(8): 308–314.

[11] YUVARAJ A R, MASHITAH M Y, LUTFOR R. Synthesis of bent-shaped azobenzene liquid crystals derived from resorcinol for optical storage properties[J]. Mol Cryst Liquid Cryst, 2016, 631(1): 21–30.

[12] SWANSON N, SABAT R G. Inscription and analysis of non-uniform

diffraction gratings in azobenzene molecular glass thin films[J]. Opt Express, 2018, 26(7): 7876–7877.

[13] 邓雪枫. 偶氮苯染料掺杂聚合物薄膜的光存储特性研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2002.
DENG Xuefeng. Optical Storage Properties of Azobenzene Dye Doped Polymer Films (in Chinese, dissertation). Changchun: Northeast Normal University, 2002.

[14] YIN T, ZHAO Z, ZHANG H. Theoretical study of substituent and charge effects on the thermal cis→trans isomerization of ortho-fluoroazobenzenes photoswitches[J]. Org Electron, 2018, 52(1): 61–70.

[15] CABRÉ G, GARRIDO-CHARLES A, MORENO M, et al. Rationally designed azobenzene photoswitches for efficient two-photon neuronal excitation[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 907.

[16] 柯昌美, 汪厚植, 赵惠忠, 等. 聚合物基有机–无机杂化材料的制备研究[J]. 武汉科技大学学报, 2005, 28(3): 231–234.
KE Changmei, WANG Houzhi, ZHAO Huizhong, et al. J Wuhan Univ Sci Technol (in Chinese), 2005, 28(3): 231–234.

[17] 王超, 张慧. 有机–无机杂化材料耐热性研究进展[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(1): 48–52.
WANG Chao, ZHANG Hui. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2013, 35(1): 48–52.

[18] WANKAR S, PANDIT U J, KHAN I. Hybrid material derived via embedding ternary lanthanide complexes in inorganic/organic matrix[J]. J Lumines, 2019, 215(11): 116705.

[19] PIANOWSKI Z L. Recent implementations of molecular photoswitches into smart materials and biological systems[J]. Chem-Eur J, 2019, 25(20): 5128–5144.

[20] 李彤. 铒镱共掺有机聚合物平面光波导放大器的优化设计与制备[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
LI Tong. Optimal design and preparation of Er^{3+}–Yb^{3+} co-doped polymeric planar optical waveguide amplifiers (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2012.

[21] GU Y L, CHEN C M, ZHENG Y, et al. Heat-induced multimode interference variable optical attenuator based on novel organic-inorganic hybrid materials[J]. J Opt, 2015, 17(8): 85802.

[22] PAROLA S, JULIÁN-LÓPEZ B, CARLOS L D, et al. Optical properties of hybrid organic-inorganic materials and their applications[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(36): 6506–6544.

[23] JIANG Y, DA Z L, QIU F X, et al. Azo biphenyl polyurethane: Preparation, characterization and application for optical waveguide switch[J]. Opt Mater, 2018, 75(1): 858–868.

[24] SANCHEZ C, BOISSIÈRE C, GROSSO D, et al. Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity[J]. Chem Mat, 2008, 20(3): 682–736.

[25] ZHANG X H, QUE W X, CHEN J, et al. Concave micro-lens arrays fabricated from the photo-patternable GeO_2/ormosils hybrid sol–gel films[J]. Opt Mater, 2013, 35(12): 2556–2560.

[26] GAO T, XUE Y, ZHANG Z, et al. Multi-wavelength optical data processing and recording based on azo-dyes doped organic-inorganic hybrid film[J]. Opt Express, 2018, 26(4): 4309–4317.

[27] 吴海鹰, 方敬忠. 有机改性硅酸盐材料微光学元件制备研究[J]. 光电工程, 2002, 29(1): 15–18.
WU Haiyin, FANG Jingzhong. Opto-Electron Eng (in Chinese), 2002, 29(1): 15–18.

[28] ZHANG X H, XUE C, ZHANG W, et al. Multifunctional TiO_2/ormosils organic–inorganic hybrid films derived by a sol-gel process for photonics and UV nanoimprint applications[J]. Opt Mater Express, 2019, 9(1): 304–314.

[29] QUE W X, HU X, XIA X L, et al. Photo-responsive properties of azobenzene small molecules in sol–gel hybrid TiO_2/ormosil organic-inorganic matrices[J]. Opt Express, 2007, 15(2): 480–485.

[30] QUE W X, HU X. Optical switch and luminescence properties of sol–gel hybrid organic-inorganic materials containing azobenzene groups and doped with neodymium ions[J]. Appl Phys B-Lasers Opt, 2007, 88(4): 557–561.