

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0293-04

新型软光电材料-离子液体电光调制特性

李建新¹ 杨富龙¹ 张庆华² 张世国² 李作鹏²

胡晓东¹ 叶报喜¹ 张晓萍¹ 邓友全²

(¹ 兰州大学信息科学与工程学院, 甘肃 兰州 730000
² 中国科学院兰州化学物理研究所绿色化学与催化中心, 甘肃 兰州 730000)

摘要 采用实验方法研究了新型软光电材料离子液体的电光调制特性。研究表明外加低频交流电信号时, 光功率输出与电信号相同频率振荡, 振幅受调制信号幅度和频率的共同影响, 电压幅度越大, 电压频率越低, 光输出振荡幅度越大; 外加直流电信号时, 光功率输出呈光开关状态。对影响光功率变化的因素, 如离子液体种类、调制部分物理尺寸以及离子液体折射率、电导率等进行了研究分析, 并对实验现象进行初步解释。

关键词 光学材料; 电光调制; 电光特性; 离子液体

中图分类号 TN213 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0293

The Electro-Optical Modulation Characteristic of New Soft Opto-electric Materials-Ionic Liquids

Li Jianxin¹ Yang Fulong¹ Zhang Qinghua² Zhang Shiguo² Li Zuopeng²

Hu Xiaodong¹ Ye Baoxi¹ Zhang Xiaoping¹ Deng Youquan²

¹ School of Information Science and Engineering, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000, China

² Centre for Green Chemistry and Catalysis, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China

Abstract The electro-optic modulation characteristic of the new soft opto-electric materials-ionic liquids was firstly studied by experimental method. It is found that when the modulation signal was low-frequency AC, output optical peak power and AC signal oscillated with the same frequency. Optical power amplitude was found to be dependent on both AC frequency and amplitude. It increased with both the increase of AC amplitude and decrease of AC frequency. When the modulation signal was DC, it could work as an optical switch. The factors which have impact on electro-optic modulation, such as types of ionic liquids, physical size of modulator part, refractive index and electrical conductivity of ionic liquids, were also studied. Preliminarily, a possible explanation was given to the experiments.

Key words optical materials; electro-optic modulation; electro-optic characteristic; ionic liquids

1 引 言

室温离子液体是由特定阴阳离子构成的, 在室温或接近室温下呈液态的熔盐体系, 具有独特的物理化学性质及其它固体或液体材料不可替代的功能^[1]。由于通过调整阴阳离子组合及阴阳离子本身的可设计性, 可以获得“需求特定”的离子液体。近年来, 其在电化学、电子、微电子、能源(如太阳能电池关键材料)等领域受到广泛关注^[2~3], 特别是在

空间光学方面的应用研究多次引起自然杂志关注^[4~5]。离子液体具有良好的导电和传光性能, 但离子液体中电光相互作用的相关研究尚未见报道。目前研究较多的电光调制介质主要有电光晶体^[6]、半导体、聚合物^[7]和液晶^[8]等, 而且一般都需要光偏振片或者具有光偏振功能的器件。研究了离子液体中光电相互作用的基本特性, 实现了以离子液体为介质的无偏振器件的电光调制。研究表明, 低频

基金项目: 国家自然科学基金(60377039、20533080)和教育部“新世纪优秀人才支持计划”基金(NCET-04-0981)资助课题。

作者简介: 李建新(1982-), 男, 硕士, 主要从事智能光电传感方面的研究。E-mail:lixinj06@lzu.edu.cn

导师简介: 张晓萍(1961-), 女, 教授、博士生导师, 主要从事光波技术及应用方面的研究。E-mail:zxp@lzu.edu.cn

交流电调制时, 光功率输出与电信号相同频率振荡, 振幅受调制信号幅度和频率的共同影响; 直流电调制时, 光输出功率呈开关状态。

2 离子液体参数及实验装置

实验中使用的离子液体由中国科学院兰州化学物理研究所合成^[9], 纯度经离子选择性电极, 电化学检测, 达到 99.9% 以上。其基本性质参数如表 1 所示。

表 1 离子液体基本参数

Table 1 Physicochemical properties of ionic liquids (25 °C)

Ionic Liquids	refractive index	conductivity/mS·cm ⁻¹
S ₂ N(CN) ₂	1.5426	17.60
S ₁ N(CN) ₂	1.5315	7.60
C ₃ MImI	1.5678	0.80
BMImpF ₆	1.4090	1.80
HMImpBF ₄	1.4241	1.22
EMImBF ₄	1.4120	15.30

当离子液体中外加电场时, 内部离子在电场力作用下发生迁移, 从而改变离子液体内部微观结构及特性。为研究这种变化对离子液体传光特性的影响, 设计并搭建如图 1 所示的实验装置。

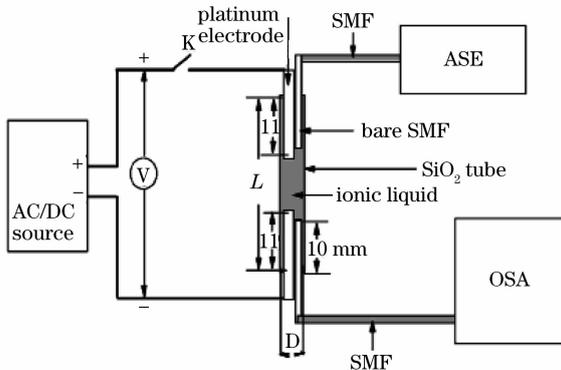


图 1 电压调制实验装置

Fig. 1 Voltage modulation experimental setup

离子液体被注入长 L , 孔径为 D 的石英管, 金属铂丝电极和耦合光纤由端口插入, 放大自发辐射 (ASE) 光源输出通过光纤耦合进入离子液体, 通过离子液体后由另一光纤耦合进入光谱分析仪 (OSA)。

3 实验结果

为减少环境对实验结果的影响, 所有实验均在室温 (25 °C) 下进行。选取 C₃MImI 为样本, $L = 3.0$ cm, $D = 0.32$ mm, 电源输出 AC 3V, 周期 24.5 s, 记录 OSA 输出光谱。

图 2 所示为一个电信号调制周期内输出光谱的变化情况, 波长 1530.4 nm 输出光功率由 -27.86 dBm 逐渐下降至 -29.38 dBm, 然后逐渐上升至 -27.86 dBm。在一定的波长范围内, 各波长对应的输出功率变化趋势相同, 实验中均以 1530.4 nm 波长为研究对象。将光谱 1530.4 nm 处输出功率看作时间的函数, 记 T_e (s) 和 A_e (V) 分别是电调制信号的周期和电压峰值, T_o (s) 和 A_o (dBm) 分别为光功率变化周期和光功率峰值。

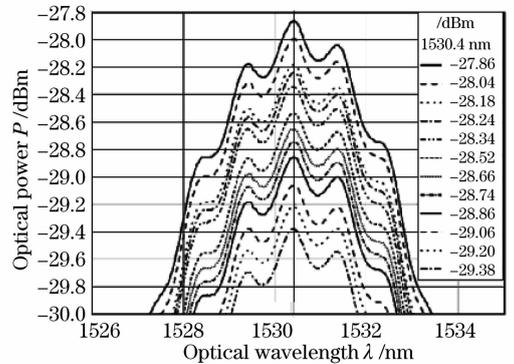


图 2 单调制周期内的输出光谱

Fig. 2 Output spectra in one modulation period

3.1 交流调制

当电调制信号为交流时, 为研究 A_o 和 T_o 与 T_e 和 A_e 的关系, 实验分为两部分, (1) 固定 A_e , 改变 T_e , 实验结果如图 3 所示; (2) 固定 T_e , 改变 A_e , 实验结果如图 4 所示。

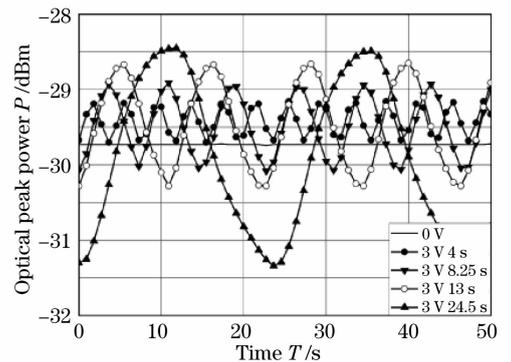


图 3 不同调制频率下的光功率输出

Fig. 3 Output optical power when AC frequencies are different

图 3 中, $A_e = 3$ V, T_e 分别为 4.00 s, 8.25 s, 13.00 s, 24.50 s 时, 对应的 T_o 分别为 4.00 s, 8.00 s, 12.50 s, 23.40 s, A_o 分别为 0.50 dBm, 1.10 dBm, 1.70 dBm, 2.80 dBm, 实线为不加电信号时的光功率输出。可知, T_e 与 T_o 差别很小。 A_o 与 T_e 有关, T_e 越大, 输出 A_o 越大; 可以推测, 当 T_e

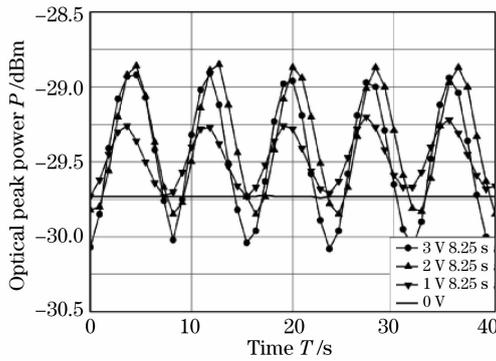


图 4 不同调制幅度下的光功率输出

Fig. 4 Output power under different A_e modulation

→ ∞ 时, $T_o \rightarrow \infty$, 即调制信号为直流时, 光功率输出经过调整后将维持在一常值, 这点在实验中可得到证实。

图 4 表示外加电信号的幅值 A_e 分别为 1 V, 2 V, 3 V 时光功率的输出, 对应的 A_o 分别为 0.46, 0.98, 1.12 dBm。显然, 当 T_e 一定时, T_o 也是一常数, A_o 随 A_e 改变, A_e 越大, A_o 也越大。

3.2 直流调制

当图 1 中电调制信号 V 为直流电时, 将其按 0 s $\xrightarrow{\text{off}}$ 30 s $\xrightarrow{\text{on}}$ 60 s $\xrightarrow{\text{off}}$ 120 s $\xrightarrow{\text{on}}$ 150 s $\xrightarrow{\text{off}}$ 210 s $\xrightarrow{\text{on}}$ 240 s $\xrightarrow{\text{off}}$ 300 s 周期作用于离子液体。负电压作用下测试结果如图 5 所示。

由图 5 看出, 在一个作用周期(90 s)内, DC = -1 V, -1.5 V 作用于离子液体时, 光输出功率迅速升高, 一定时间后, 输出基本稳定, 作用 30 s 打

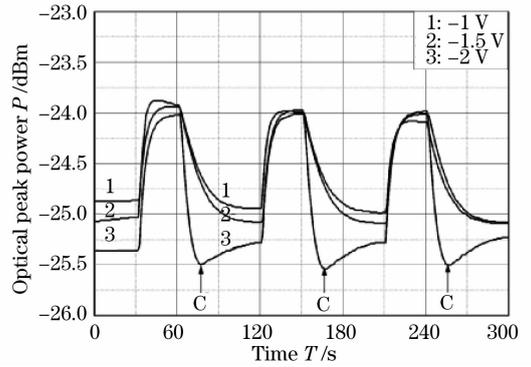


图 5 负电压时光功率输出

Fig. 5 Output power when DC is negative

开开关, 输出光功率迅速降低, 60 s 后输出稳定。实验结果证实了 3.1 中的推测。当电压为 -2 V 时, 电压撤离后输出迅速降低并出现波谷 C。光功率的振荡幅度与电压幅度有关, 电压幅度越大, 振荡幅度越大。正电压作用下输出功率变化相反, 变化幅度较负电压作用时小, 该过程能很好重复。

3.3 影响调制特性的因素

离子液体种类繁多, 其功能性质完全可根据需求设计, 为尽可能的揭示离子液体电光调制特性的内在规律, 便于寻找和设计电光调制性能更佳的离子液体, 选用表 1 所示的 6 种离子液体进行交流调制实验。

(1) 影响 T_o 的因素

固定物理尺寸, 即 $L = 3.0$ cm, $D = 0.32$ mm, 当 T_e 分别为 4.00 s, 8.25 s, 13.00 s, 24.50 s 时, T_o 如表 2 所示。

表 2 离子液体调制输出光周期

Table 2 The output optical periods of ionic liquids by modulated

T_o / s	$T_e = 4.00$ s	$T_e = 8.25$ s	$T_e = 13.00$ s	$T_e = 24.50$ s
Ionic liquids				
$S_2N(CN)_2$	4.00	7.89	12.13	24.00
$S_4N(CN)_2$	4.00	8.00	12.00	23.00
C_3MImI	4.00	7.85	11.60	24.00
$BMImPF_6$	4.00	8.00	12.25	23.33
$HMImBF_4$	4.00	8.00	12.00	23.60
$EMImBF_4$	4.00	7.88	12.00	24.00

由表 2 可知, $T_o \approx T_e$, 与离子液体种类无关, 该调制特性在离子液体中普遍存在。固定离子液体, 分别选取 $D = 0.32$ mm, $L = 2.5$ cm, 3.0 cm, 3.5 cm, 和 $D = 0.5$ mm, $L = 2.5$ cm, 3.0 cm, 3.5 cm, 六种尺寸进行相同实验, 其结果 T_o 与表 2 相同。由此可知, 输出 T_o 与离子液体种类和物理尺寸无关, 由调制频率 T_e 决定。

(2) 影响 A_o 的因素

通过大量实验发现, 折射率较大的离子液体 $S_2N(CN)_2$, $S_4N(CN)_2$ 和 C_3MImI A_o 较大, 其中电导率最大的 $S_2N(CN)_2$ 有最大的 A_o 输出。折射率最大电导率最小的 C_3MImI 与 $S_4N(CN)_2$ 具有大致相同的 A_o ; 折射率较小的离子液体 $BMImPF_6$, $HMImBF_4$, $EMImBF_4$, 除有大电导率的 $EMImBF_4$

有明显调制 A_0 外, 其余 A_0 很小。由此可知, 离子液体的折射率, 电导率对 A_0 均有影响。折射率越高, 电导率越大, A_0 越大。

4 实验现象的物理解释

图 1 中 Pt 电极通电时, 离子液体内部存在由外加电压产生的外电场强度 E_0 和由分布不均匀的带电离子产生的内建电场强度 E_i 。

开关打开, 离子液体内部 $E_0 = 0$, $E_i = 0$, 离子液体呈各向同性。开关闭合, $E_0 \neq 0$, 带电离子在电场力作用下定向运动。考虑带电量 q 的单一离子, 其同时受电场力 F_{E_0} , 离子液体的阻力 F_1 和内建电场作用力 F_{E_i} 作用。开关闭合极短时间后, $F_{E_0} = F_1 + F_{E_i}$, 离子匀速运动。根据流体力学, 球形离子的流动阻力与离子有效半径 r , 运动速度 v 和离子液体粘度 η 成正比^[10]: $F_1 = 6\pi\eta r v$ 。可得

$$q * E_0 = q * E_i + 6\pi\eta r v \quad (1)$$

对所有离子, 由(1)式可知, 开关闭合瞬间, $E_i = 0$, v 与 E_0 成正比, E_0 越大, 速度越快, 离子起始运动很快, 迅速在两端聚集, 随着 E_i 增大, 聚集速度减慢。离子的运动和聚集, 引起离子液体性质的改变, 如折射率分布、光吸收特性等。实验中, 表现为光功率输出的改变。与离子运动和聚集过程对应, 电压作用的起始阶段, 光功率变化速率很快, 随着时间的推移变化减慢, 最终离子液体处于动态平衡, 输出光功率基本稳定, 如图 5 所示。

开关打开瞬间 $E_0 = 0$, 离子在 E_i 作用下反向运动。与开关闭合类似, 离子起始速度很快, 随着积聚电荷的减少, E_i 不断减小, 离子速度减慢, 当离子从一端运动到另一端以后, 如其速度不为 0 (V 较大时), 则离子将在另一端聚集, 图 5 中谷值 C 由此产生。最后 $E_i = 0$, 由(1)式可知, $v = 0$, 离子液体恢复电压作用前状态, 各向同性均匀, 输出光功率稳定。

由于交流电可看作不同幅度直流电, 以极短持续时间叠加的结果, 对交流电调制可作类似分析。

5 结 论

从离子液体良好的导电导光特性出发, 以离子

液体为介质, 研究了其电光调制特性。实验表明, 低频交流电调制时, 光输出振荡频率与交流电频率基本相同, 光输出振荡幅度与电压幅度、频率有关, 电压幅度越大, 电压频率越低, 光输出振荡幅度越大。直流电压调制时, 光功率输出呈光开关状态。在此基础上, 对影响交流调制特性的因素进行了初步研究, 发现光振荡频率与离子液体种类和调制部分物理尺寸无关, 振荡幅度受离子液体性质如折射率、电导率的影响。

参 考 文 献

- 1 T. Welton. Room-temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Review*, 1999, **99**: 2071~2083
- 2 Rajiv Misra, Mitchell McCarthy, Arthur F. Hebard. Electric field gating with ionic liquids[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**: 052905
- 3 Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin *et al.*. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nano-particles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**: 1166~1167
- 4 Ermanno F. Borra, Omar Seddiki *et al.*. Deposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar Telescope[J]. *Nature*, 2007, **447**: 05909
- 5 Robin D. Rogers. Reflections on ionic liquids[J]. *Nature*, 2007, **447**
- 6 Chen Haibo, She Weilong. Temperature dependence of electro-optic modulator and its optimal design[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(10): 1353~1357
陈海波, 余卫龙. 电光调制器的温度特性及其最优化设计[J]. *光学学报*, 2004, **24**(10): 1353~1357
- 7 Liu Zilong, Zhu Daqing. Electro-optic polymer modulators modulated only in cladding and its theoretical analysis[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(11): 1516~1520
刘子龙, 朱大庆. 包层调制的聚合物电光调制器及其理论分析[J]. *光学学报*, 2004, **24**(11): 1516~1520
- 8 Liu Yongjun, Xuan Li, Hu Lifa *et al.*. Investigation on the liquid crystal spatial light modulator with high precision and pure phase[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(12): 1682~1686
刘永军, 宣 丽, 胡立发等. 高精度纯相位液晶空间光调制器的研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(12): 1682~1686
- 9 Qinghua Zhang, Zuopeng Li, Youquan Deng *et al.*. Physicochemical properties of nitrile-functionalized Ionic Liquids[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**: 2864~2872
- 10 Lingfeng (Brian) He. Analytical applications of ionic liquids and determination of cell viability using capillary electrophoresis coupled with laser-induced fluorescence detection [D]. 2002, Iowa, USA: Iowa State University, 97~99