



بررسی پدیده دوشکستی القایی قرمز متیل در یک شبکه هیبریدی نانوساختار بر پایه اپوکسی سیلان

سینا مدیری^۱، محسن محسنی^{۲*}، عزالدین مهاجرانی^۲، عیسی احمد علیدخت^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- دانشیار، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۸۳۵-۶۳۱۱۳

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۸۳۵-۶۳۱۱۳

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۰/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۳/۲۰

چکیده

در این تحقیق شبکه نانو هیبریدی آلی- معدنی جدیدی، با استفاده از ۳-گلی سیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و ماده رنگزای قرمز متیل به روش سل- ژل سنتز شد. خواص ساختاری توسط آزمون FT-IR و TEM و خواص اپتیکی آن در چیدمان آزمایشگاهی دوشکستی القا شده لیزری با عامل متغیر غلظت رنگینه از ۳ تا ۲۰ درصد بررسی شد. داده‌های به دست آمده از این آزمایش در سه ناحیه لحظه شروع تابش پمپ، تعادل و قطع تابش پمپ (حافظه) تحلیل و قسمت حافظه توسط یک تابع سه جمله‌ای صحه‌گذاری شد که عوامل زمانی به دست آمده از تابع سه جمله‌ای به حافظه اپتیکی ارتباط داده شد و بهینه غلظت ماده رنگزا برای دوشکستی القا شده لیزری، ۸ درصد و رنگینه برای حافظه اپتیکی، ۱۰ درصد به دست آمد. نتایج حاکی از قابلیت استفاده از این شبکه هیبریدی در مدولاتورها می‌باشد. واژه‌های کلیدی: اپوکسی سیلان، قرمز متیل، ساختار نانو هیبریدی، اپتیک غیر خطی.

Investigating the Birefringence of Methyl Red in a Nano-Structured Hybrid Based on Epoxy Silane

S. Modiri¹, M. Mohseni^{*1}, E. Mohajerani², I. A. Alidokht²

Department of Polymer Engineering and Color Technology AmirKabir University of Technology, P.O.Box 15875-4413, Tehran, Iran

Laser Research Institute, Shahid Beheshti University, P.O.Box: 19835-63113, Tehran, Iran

Received: 02-01-2011

Accepted: 30-07-2011

Available online: 09-06-2012

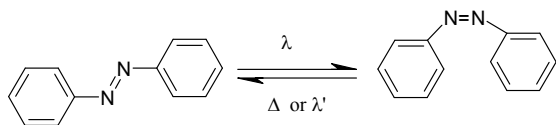
Abstract

In this research a novel organic-inorganic hybrid nanocomposite based on 3-glycidyloxy propyl trimethoxysilane and methyl red dye was synthesized by the sol-gel processing. Structural properties were characterized using FT-IR spectroscopy and TEM. Optical performance was studied by birefringence test using different concentrations of dye between 3 and 20 wt%. Results obtained from this experiment were analyzed in three sections including pump irradiation start-up, equilibrium and pump irradiation cut off (memory effect). Results were fit using a 3 parameter equation. Time dependent parameters were attributed to the memory effect. It was revealed that samples with 8% of dye had the best birefringence effect. However, samples composed of 10 wt% dye showed the best memory effect. Results showed that these nanocomposites can be used in modulators. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 35-40 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Epoxy silane, Methyl red, Nano hybrid structure, Non-linear optic.

۱- مقدمه

نور لیزر قطبیده خطی در ناحیه جذبی ماده باعث پدیده فوتو ایزومریزاسیون در مواد رنگزا شده و طی چند بار تبدیل از حالت سیس به ترانس، در نهایت ماده رنگزا چرخیده و عمود بر قطبش نور لیزر قرار می‌گیرد [۱۴، ۱۳] (شکل ۱). در این تحقیق، ابتدا با روش سل-ژل نانو ساختار هیبریدی آلی- معدنی سنتز شد و پس از بررسی ساختاری توسط آزمون FT-IR و TEM مواد مورد نظر با روش غوطه‌وری بر روی یک لام شیشه‌ای لایه نشانی شد. فیلم‌های پخت شده در چیدمان اپتیکی مورد آزمایش دوشکستی قرار گرفتند.



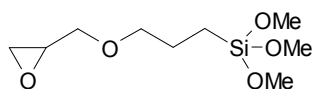
شکل ۱: ایزومریزاسیون ماده رنگزای آزو تحت تابش نور لیزر قطبیده خطی.

۲- بخش تجربی

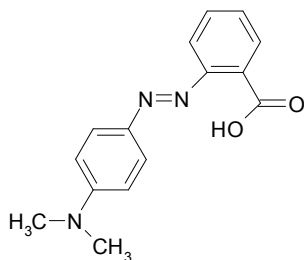
۲-۱- مواد

پیش‌ساز مورد استفاده برای ساخت شبکه هیبریدی به نام ۳-گلی‌سیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان بود که از شرکت اوونیک^۱ تهیه شد. این ماده پس از انجام واکنش آبکافت و متراکم شدن توانایی تشکیل شبکه سیلیکونی را خواهد داشت. ساختار مولکولی این پیش‌ساز در شکل ۲ آورده شده است.

ماده رنگزای مورد استفاده قرمز متیل از خانواده مواد آزو می‌باشد که از دیدگاه طبقه‌بندی کاربردی جز مواد رنگزای اسیدی است. ساختار مولکولی این پیش‌ساز در شکل ۳ آورده شده است. این ماده با درصد خلوص ۹۸٪ از شرکت سیگما - آلدريج^۲ تهیه شد که برای حل کردن کامل آن از اتانول (مرک آلمان) استفاده شد. واکنش آبکافت پیش‌ساز سل-ژل در مجاورت کاتالیزور اسیدی یا بازی انجام می‌شود که در انجام این آزمایش از کاتالیزور اسیدی HCl استفاده گردید.



شکل ۲: ساختار مولکولی پیش‌ساز سل-ژلی Glymo.



شکل ۳: ساختار مولکولی ماده رنگزای قرمز متیل.

امروزه پلیمرهای حاوی مواد رنگزا، پلیمرهای عامل‌دار شده به صورت شاخه فرعی و شاخه اصلی و مواد نانو کامپوزیت هیبریدی آلی- معدنی برای استفاده در هولوگرافی قطبشی، حافظه‌های اپتیکی و تولید هارمونیک دوم در حال گسترش هستند. در این میان پلیمرهای عامل‌دار شده و مواد هیبریدی آلی- معدنی نسبت به پلیمرهای حاوی ماده رنگزا به دلیل اتصال مستقیم ماده رنگزا به پلیمر دارای مزایای زیر هستند:

(۱) در این گونه مواد ماده رنگزا با درصد بیشتری می‌تواند در زمینه پلیمری بدون تجمع قرار گیرد. اتصال ماده رنگزا به پلیمر از تجمع مواد رنگزا و به وجود آمدن نقاط پراکندگی جلوگیری می‌کند در این حالت پلیمر فعال شده به دست آمده بسیار همگن بوده و مواد رنگزا به صورت همگن در تمام نقاط پلیمر پخش شده است. بدین صورت احتمال به وجود آمدن جدایی فازی و نقاط پراکندگی کاهش می‌یابد. (۲) نظم یافتگی مواد رنگزا پس از اعمال میدان الکتریکی و باز جهت گیری مواد رنگزا در یک جهت مرجع، به دلیل اتصال ماده رنگزا به زمینه پلیمری پایدارتر است [۱۰-۱].

تأثیرات جانبی بر خواص نوری مواد را اثرات الکترواپتیکی گویند. در فعالیت اپتیکی با اعمال یک میدان الکتریکی خارجی به بلور همگن آن را به یک بلور غیرهمگن تبدیل می‌کند. در این حالت اگر در یک ماده محور نوری در آن عوض شود، به این مواد، مواد دوشکستی می‌گویند. ویژگی اصلی تمام اثرات مگنتو اپتیکی تغییر ضریب شکست در یک ماده با اعمال میدان الکتریکی و یا مغناطیسی است. در بسیاری از مواد تغییر در ضریب شکست وابسته به قطبش نور تابیده شده است. بنابراین به این گونه مواد، مواد فعال نوری گفته می‌شود. مواد فعال نوری پلاریزاسیون نور عبوری از خود را تغییر می‌دهند. یکی از آزمون‌های مورد بررسی در صنایع اپتیکی بررسی دوشکستی القایی در مواد مختلف توسط تابش لیزر می‌باشد. در این آزمون با تابش لیزر با طول موجی نزدیک به طول موج بیشینه در ماده مورد بررسی و تحلیل میزان و شدت نور خروجی توسط یک لیزر کاوشگر به تبیین خواص غیرخطی ماده می‌پردازند. مواد نانو ساختار هیبریدی آلی- معدنی علاوه بر داشتن مزایای بالا به دلیل داشتن هم‌زمان خواص مکانیکی خوب مربوط به جزء شبکه معدنی و خواص الکترواپتیکی مناسب مربوط به جزء آلی نقش برجسته‌ای در کاربردهای اپتیکی دارند. مواد رنگزای مختلفی مانند خانواده مواد رنگزای آزو، خانواده مواد رنگزای استیلن، خانواده مواد رنگزایی که گروه‌های دهنده و گیرنده بر روی آن‌ها قرار دارد می‌توانند در این ساختارها مورد استفاده قرار گیرند. ماده رنگزای متصل شده با شبکه هیبریدی در این آزمایش به علت قابلیت انجام واکنش با شبکه هیبریدی و همچنین خواص اپتیکی بالا از نوع مواد رنگزای آزو می‌باشد [۱۱، ۱۲]. این خانواده از مواد رنگزا در دو حالت ایزومری سیس و ترانس می‌توانند حضور داشته باشند. حالت ایزومری ترانس از لحاظ انرژی پایدارتر از حالت سیس می‌باشد. تابش

1- Evonik
2- Sigma-Aldrich

متوقف می‌شود و سیگنالی در آشکارساز مشاهده نخواهد شد حالت سپس از لحاظ ساختاری و طیف جذبی با حالت ترانس تفاوت دارد بنابراین هنگامی که نور پمپ به نمونه می‌تابد، ماده رنگزا به حالت سپس می‌رود و نور پمپ را جذب نمی‌کند، ماده رنگزا در این حالت مقداری از حالت خود منحرف شده و در جهت متفاوت از جهت اولیه خود قرار می‌گیرد سپس با از دست دادن مقداری انرژی گرمایی به حالت ترانس برمی‌گردد (چون تراز انرژی حالت ترانس پایین‌تر از تراز انرژی حالت سپس است) این رویه تا هنگامی که میدان نور مولفه‌ای در امتداد دو قطبی ماده رنگزا داشته باشد ادامه پیدا می‌کند در نهایت، مولکول‌های ماده رنگزا پس از چند بار فوتوایزومریزاسیون چرخیده و عمود بر قطبش نور پمپ قرار می‌گیرند. در این حالت دوشکستی در نمونه حاوی ماده رنگزا القا می‌شود. بنابراین قطبش نور کاوشگر هنگام عبور از داخل نمونه تغییر کرده و آشکارساز میزان تغییر را به صورت سیگنال الکتریکی نشان می‌دهد. قطر نور پمپ تابیده شده به نمونه از قطر نور کاوشگر بیشتر است بنابراین می‌توان اطمینان داشت که در محل تابش لکه نور کاوشگر در داخل لکه نور پمپ قرار می‌گیرد در این آزمایش قطر لکه لیزر پمپ ۵ میلی‌متر و قطر لکه لیزر کاوشگر ۲ میلی‌متر اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

در آزمون FT-IR دو نمونه مورد بررسی قرار گرفتند؛ نمونه اول مربوط به شبکه سل-ژل بدون ماده رنگزا (A) و نمونه دوم مربوط به نمونه‌ای شامل شبکه و ماده رنگزا (B) بود. پیک‌های مشاهده شده در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند. لازم به ذکر است که شدت تمامی پیک‌ها براساس پیک CH_2 که در عدد موجی 2870 cm^{-1} می‌باشد تعدیل شد. مهم‌ترین قسمت طیف‌های به دست آمده در شکل ۵ پیک‌هایی می‌باشد که تشکیل پیوندهای Si-O-Si را نشان می‌دهند، زیرا وجود این پیوندها به معنای تشکیل ذرات سیلیکا (شبکه سه بعدی معدنی) در بستر پلیمری می‌باشد.

همچنین واکنش پیوند ماده رنگزا با شبکه هیبریدی در مجاورت کاتالیزور تری فنیل فسفین (مرک آلمان) انجام شد. فرآیند سنتز به دو قسمت اصلی تقسیم می‌شود قسمت اول شامل تشکیل شبکه به روش سل-ژل و قسمت دوم شامل ایجاد پیوند بین شبکه و ماده رنگزا خواهد بود.

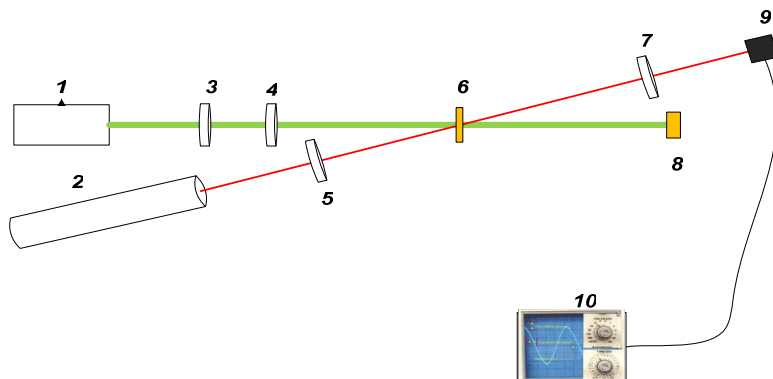
۲-۲- روش کار

واکنش متراکم شدن و پخت نمونه‌ها در یک گرم‌کن آزمایشگاهی انجام شد. نمونه‌ها پس از اعمال و تبخیر اولیه حلال در دمای محیط در گرم‌کن به مدت ۲۴ ساعت در دمای 120°C درجه سانتی‌گراد پخت شدند.

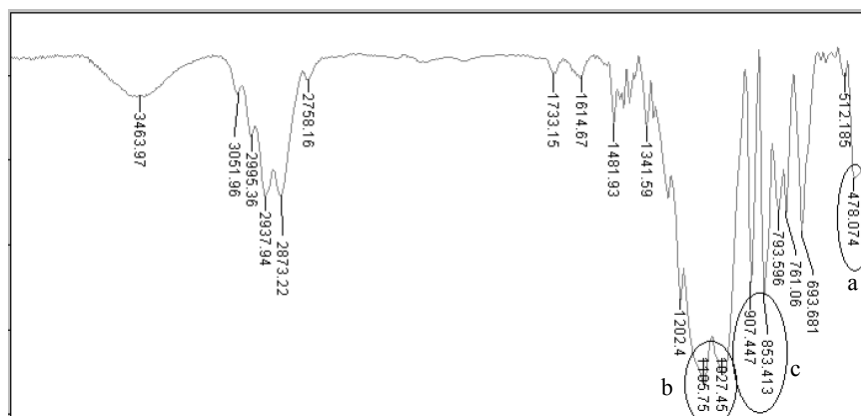
برای بررسی ساختار نمونه‌ها از آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز توسط دستگاه FT-IR (Boomen Hartman & Bruan) برای نمونه‌های بدون ماده رنگزا و حاوی ماده رنگزا استفاده گردید. برای بررسی ریخت‌شناسی شبکه‌های سنتز شده در این تحقیق از میکروسکوپ انتقالی الکترونی مدل PHILIPS 120KV استفاده شد. برای مطالعه ریخت‌شناسی هیبریدها از رسوب سل تهیه شده بر روی گریدهای مسی پوشش داده شده با فیلم کربن و خشک‌کردن متعاقب آن استفاده گردید.

از چیدمان شکل ۴ برای اندازه‌گیری دوشکستی و دورنگی القایی در ماده سل-ژل استفاده شد [۵]. برای شناسایی لیزر مناسب، طیف نمونه گرفته شد و بر اساس آن طول موج لیزر پمپ و کاوشگر تعیین گردید. بر این اساس برای ماده رنگزای قرمز متیل از یک لیزر در ناحیه جذبی آن با طول موج 532 nm و از یک لیزر در ناحیه غیرجذبی آن با طول موج 633 nm استفاده شد.

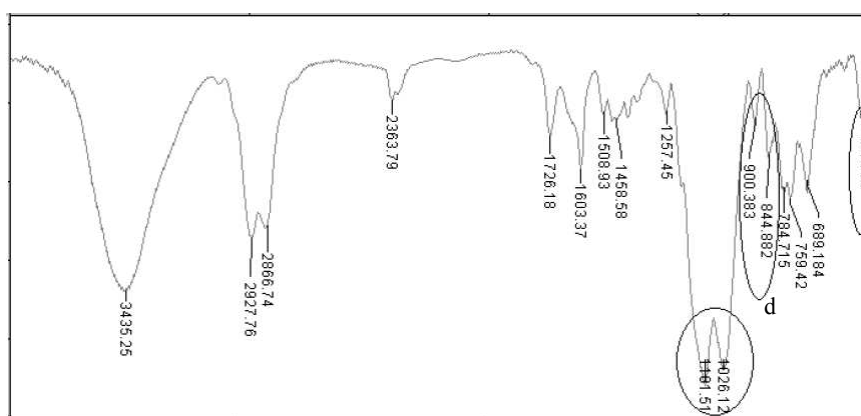
نور کاوشگر پس از عبور از یک قطبش‌گر که محور آن با قطبش نور پمپ زاویه 45° درجه می‌سازد به نمونه می‌رسد، در سمت دیگر نمونه یک قطبش‌گر عمود بر قطبش‌گر موجود قرار دارد در ابتدا وقتی نور پمپ به نمونه نمی‌رسد همه مولکول‌ها به صورت تصادفی قرار گرفته‌اند در این حالت نور کاوشگر کاملاً توسط قطبش‌گر دومی



شکل ۴: چیدمان دو شکستی القاء لیزری: (۱) لیزر Nd:YAG 532 nm (نانومتر، ۲) لیزر هیلیم-نئون 633 nm (نانومتر، ۳) قطبش‌گر 45° (روزنه، ۴) قطبش‌گر 45° (۵) قطبش‌گر 45° (۶) نمونه، (۷) قطبش‌گر 45° (۸) جاذب، (۹) آشکارساز، (۱۰) اسیلوسکوپ.



شکل ۵: نمودار پیک‌های مشاهده شده در آزمون FT-IR برای نمونه شبکه بدون ماده رنگزا (نمونه A).



شکل ۶: نمودار پیک‌های مشاهده شده در آزمون FT-IR برای نمونه شبکه حاوی ماده رنگزا (نمونه C).

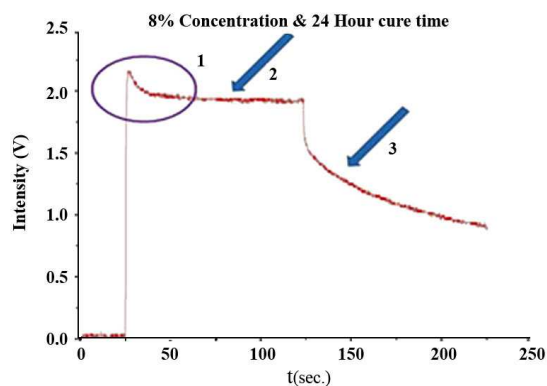
پیک‌های مربوط به شبکه سیلیکایی 470 cm^{-1} و 1030 cm^{-1} و 1100 cm^{-1} کاملاً قابل مشاهده می‌باشد. همچنین در ناحیه 3400 cm^{-1} مشاهده می‌شود که با اضافه شدن ماده رنگزا میزان پیک بسیار افزایش پیدا کرده است که مربوط به تشکیل گروه OH در واکنش استری شدن می‌باشد. بنابراین با انجام آزمون طیف‌سنجی تشکیل شبکه سیلیکایی و برقراری پیوند بین شبکه و ماده رنگزا تایید می‌شود.

شکل ۷ تصویر به دست آمده از آزمون TEM را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد ساختار هیبریدی به دست آمده دارای ابعادی بین ۶۰ تا ۸۰ نانومتر می‌باشد که این امر بر نانو ساختار بودن دلالت دارد. داشتن اندازه بسیار کوچک‌تر از طول موج نور مرئی باعث شفافیت فیلم‌های تهیه شده می‌گردد که از لحاظ کاربرد نوری دارای اهمیت است.

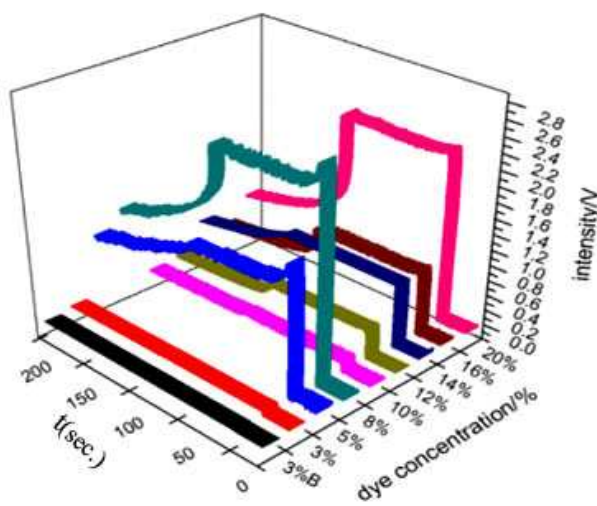
شکل ۸، نمودار بدست آمده در چیدمان دوشکستی القا لیزری می‌باشد. در ناحیه اول که بلافاصله پس از تابش نور پمپ مشاهده می‌شود یک افزایش ناگهانی در تعداد مواد رنگزا در حالت ترانس و به صورت جهت‌گیری شده در امتداد عمود بر قطبش اتفاق می‌افتد.

در واقع، به طور کلی وجود پیک در سه ناحیه 470 cm^{-1} و 1027 cm^{-1} و 1105 cm^{-1} (ناحیه a و b در شکل ۵) مربوط به ارتعاش پیوندهای Si-O-Si خواهد بود. وجود این پیک‌ها ناشی از انجام واکنش متراکم شدن گروه‌های سیلانول با یکدیگر و یا با گروه‌های متوکسی آبکافت نشده می‌باشد. نتیجه این واکنش‌ها یک پیوند است. دو پیک مشخص شده در نواحی 850 cm^{-1} و 905 cm^{-1} (ناحیه c در شکل ۵) نشانگر حلقه اپوکسی موجود در پیش ساز و شبکه سل - ژلی تشکیل شده می‌باشد.

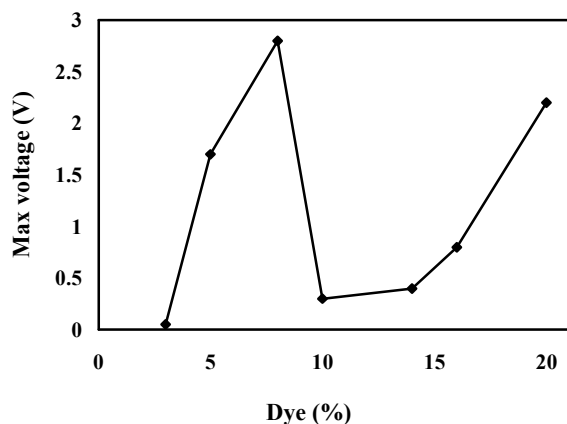
با مقایسه دو شکل ۵ و ۶ پیک‌های متفاوتی مشاهده می‌شود. بارزترین تفاوت ایجاد شده کم شدن شدت پیک‌های مربوط به حلقه اپوکسی می‌باشد که این موضوع احتمال برقراری پیوند بین ماده رنگزا و شبکه و در نتیجه فرآیند حلقه‌گشایی اپوکسی را سبب می‌شود. بنابراین شدت پیک‌های مربوط به گروه اپوکسی در شکل ۶ بسیار کمتر شده است (ناحیه d). برقراری پیوند بین ماده رنگزا و شبکه سیلیکایی منجر به بزرگ شدن ساختار ماده می‌شود که این امر سبب می‌شود در فرآیند متراکم شدن میزان پیوندهایی که بین مولکول‌های سیلیکا تشکیل می‌شود کاهش پیدا کند. کاهش این پیوندها در



شکل ۸: منحنی به دست آمده توسط اسپلوسکوپ از دوشکستی القاء لیزری.



شکل ۹: تأثیر غلظت ماده رنگزا داخل شبکه به میزان پاسخ دوشکستی القاء شده در محیط.

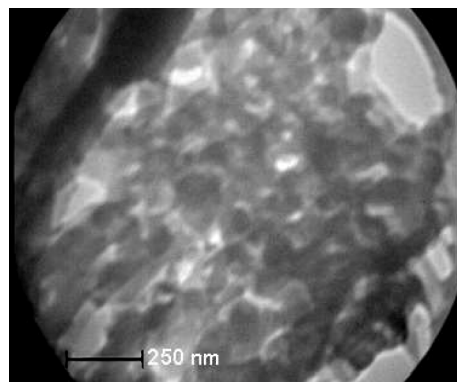


شکل ۱۰: حداکثر نقاط میزان پاسخ دوشکستی القاء شده در محیط در غلظت‌های مختلف ماده رنگزا.

پس از آن در ناحیه ۲ تعداد مواد رنگزا در حالت سیس و ترانس به تعادل رسیده و یک روند ثابت در دوشکستی القاء شده مشاهده خواهد شد. پس از قطع نور پمپ در ناحیه ۳ مواد رنگزا در داخل محیط به مرور زمان جهت‌گیری ثابت را از دست می‌دهند و دوشکستی القاء شده با گذشت زمان کاهش پیدا می‌کند که به آن اثر حافظه می‌گویند. برخی از مواد رنگزا جهت‌گیری ثابت خود را به دلایلی از قبیل فضای کمتر حفظ می‌کنند در این حالت مقداری حافظه در محیط وجود خواهد داشت.

تأثیر غلظت ماده رنگزا داخل شبکه بر روی میزان پاسخ دوشکستی محیط و همچنین سه پاسخ زمانی ذکر شده در بالا برای غلظت‌های ۳، ۵، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴، ۱۶، ۲۰ بررسی شد که در شکل ۹ آمده است. در مورد غلظت ۳ درصد دو حالت را بررسی گردید؛ در یکی از این حالت‌ها ماده رنگزا به شبکه متصل نیست (۳B) و در حالت دیگر ماده رنگزا به شبکه متصل است (۳). حالت بدون اتصال را می‌توان با اضافه نکردن کاتالیزور در فرآیند سنتز بدست آورد در این حالت ماده رنگزا هیچگونه پیوندی با شبکه ایجاد نکرده است. منحنی شکل ۱۰ نشان می‌دهد که در نمونه با غلظت ۸ درصد مولی بیشترین مقدار دوشکستی القاء می‌شود.

در هر یک از این موارد منحنی زمانی افت دوشکستی القایی (بخش ۳ شکل ۸) با یک تابع سه جمله‌نمایی ارزیابی شد که ثابت‌های زمانی برای هر یک از این جمله‌ها در جدول ۱ آمده است. همانگونه که از ثابت‌های زمانی به دست آمده از ارزیابی تابع سه جمله‌ای نمای مشاهده می‌شود که نمونه با مقدار غلظت ۱۰ درصد بیشترین میزان حفظ دوشکستی یا به اصطلاح بیشترین مقدار حافظه را دارد. با توجه به شکل ۸ اثر حافظه مربوط به ناحیه سوم می‌گردد، یعنی زمانی که تابش لیزر بر روی نمونه قطع گردیده است و این آزمون نشان داد که نمونه‌هایی که حاوی ۱۰ درصد ماده رنگزا در ساختار خود بودند علیرغم میزان کم دوشکستی القا شده در ساختار خود بیشترین اثر حافظه را از خود نشان می‌دهند.



شکل ۷: تصویر به دست آمده از آزمون TEM برای نانوساختار هیبریدی سنتز شده.

۴- نتیجه گیری

نانو کامپوزیت هیبریدی آلی- معدنی سنتز شده با روش سل-ژل در این تحقیق سنتز گردید و ماده رنگزای قرمز متیل به عنوان یک گروه عاملی در ساختار آن قرار گرفت و خواص ساختاری آن با آزمون FT-IR بررسی گردید و برقراری پیوند توسط این آزمون تایید شد. تشکیل ساختار نانو هیبریدی با انجام آزمون TEM نشان داده شد و خواص نوری نمونه‌ها در چیدمان دوشکستی القاء لیزری مورد مطالعه قرار گرفت و برخی عوامل‌های مهم نوری ماده از جمله بهینه غلظت ۸ درصد برای دوشکستی القاء شده لیزری و بهینه ۱۰ درصد برای حافظه نوری به دست آمد. از این مواد می‌توان در ساخت مزولاتورهای نوری و همچنین حافظه‌های نوری استفاده کرد.

ناحیه ۳ در شکل ۸ را می‌توان با یک تابع نمایی با رابطه زیر ارزیابی کرد:

$$\Delta n(t) = \Delta n \left\{ 1 - A_d \exp\left(-\frac{t}{t_{d1}}\right) - B_d \exp\left(-\frac{t}{t_{d2}}\right) - C_d \exp\left(-\frac{t}{t_{d3}}\right) \right\}$$

A, B, C ثابت‌های معادله و t پارامتر زمان و متغیر می‌باشد. نتایج حاصل از این ارزیابی در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: عامل‌های میزان کردن زمانی مربوط به غلظت رنگینه‌های مختلف.

غلظت (%)	۸	۱۰	۱۲	۱۶	۲۰
t_{d1}	۰.۸	۱.۴	۰.۴۴	۰.۴۷	۰.۹۶
t_{d2}	۱۰.۸	۳۲.۵	۵.۲	۵.۰	۸.۲
t_{d3}	۹۷.۵	۴۸۸۱۲۹.۰	۷۸.۵	۷۸.۲	۷۷.۰

۵- مراجع

1. D. Anastopoulos, G. Tsigaridas, P. Persephonis, V. Giannetas, I. Spiliopoulou, P. Karastatiris, J. Mikroyannidis, Electro-optic characterization of two novel organic materials in thin polymeric films. *Chem. Phys. Lett.* 390(2004), 98-103.
2. S. Yesodha, C. Pillai, N. Tsutsumi, Stable polymeric materials for nonlinear optics: A review based on azobenzene systems. *Prog. Poly. Sci.* 29(2004), 45-74.
3. E. Cariati, M. Pizzotti, D. Roberto, F. Tessore, R. Ugo, Coordination and organometallic compounds and inorganic-organic hybrid crystalline materials for second-order nonlinear optics. *Coord. Chem. Rev.* 250(2006), 1210-1233.
4. D. Chena, H. Fetterman, Demonstration of 110 GHz electro-optic polymer modulators. *Opt. Sci.* 45(1997), 113-119.
5. Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. Bechtel, L. Dalton, B. Robinson, W. Steier, Low (Sub-1-Volt) halfwave voltage polymeric electro-optic modulators achieved by controlling chromophore shape. *Sci.* 288(2000), 119-122.
6. K. Haas, H. Wolter. Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER®s). *Curr. Opin. in Sol. St and Mat. Sci.* 4(2009), 571-580.
7. T. Xu, G. Chen, C. Zhang, Z. Hao, X. Xu, J. Tian. All-optical switching characteristics of ethyl red doped polymer film. *Opt Mat.* 30(2008), 1349-1354.
8. J. Tan, A. Li, X. Fan, W. Li, Z. Xu, Y. Lin, H. Wang, D. Wu, N. Ming, Effects of processing on all-optical poling characteristics of guest-host azo-dye polymer thin films. *Phys. Sta. Sol.* 204(2007), 1114-1122.
9. F. Qiu, Y. Cao, H. Xu, Y. Jiang, Y. Zhou, J. Liu. Synthesis and properties of polymer containing azo-dye chromophores for nonlinear optical applications. *Dye. Pigm.* 75(2007), 454-459.
10. G. Lindsay, P. Ashley, M. Davis, A. Guenther, M. Sanghadasa, M. Wright, New photonic and electronic polymers. *Mat. Sci. Eng.* 132(2006), 8-11.
11. M. Kim, Y. Choi, S. Par, J. Lee. Writing-erasing properties and characterizations of hybrid materials based on disperse red by sol-gel process. *Dye Pigm.* 70(2006), 171-176.
12. P. Adhyapak, N. Singh, A. Vijaya, R. Aiyer, P. Khanna. Single mode waveguide properties of m-NA doped Au/PVA nano- composites: Synthesis, characterization and studies. *Mat. Let.* 61(2007), 3456-3461.
13. C Sanchez, F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New. J. Chem.* 18(1994). 1007-1047.
14. M. Xiong, S. Zhou, W. Limin, B. Wang, L. Yang, Sol-gel derived organic-inorganic hybrid from trialkoxysilane-capped acrylic resin and titania: Effects of preparation conditions on the structure and properties. *Polym.* 45(2004), 8127-8138.