

酞菁染料薄膜的光存贮特性

舒菊坪 顾冬红 陈启婴 唐晓东 于福熹

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 本文研究了酞菁分子结构与光存贮性能的关系, 给出作用在酞菁薄膜上的激光功率和辐照时间, 其阈值随酞菁分子侧链的增长而增加的特性。

关键词 酞菁化合物, 光存贮

1 引 言

一次写入光盘最早投放市场和商品化的是用碲金属作记录介质, 由于它在空气中易受潮、氧化而使信息消失, 为提高其性能, 设计多层有保护膜的结构, 但成本高、毒性大。使用有机染料作光盘记录介质, 由于熔点较金属介质低、热扩散系数低, 从而可获得高灵敏度、写入时间达到 ns 级、高分辨率(1000 条/mm)、高信噪比(50~60 dB)、低成本的优质光盘, 目前研究有机记录介质的种类很多, 如菁染料^[1]、偶氮染料^[2]、噁英铈染料^[3]、方铈染料^[4]、金属有机络合物^[5]、酞菁染料^[6~10]。其中酞菁染料因本身的化学特性, 除了具备制造优质光盘的诸多必备条件之外, 光和热性能稳定, 因而成为人们感兴趣的课题之一。

2 实验结果和讨论

2.1 材料来源: 本文所用酞菁染料全部为中国科学院北京感光化学研究所沈淑引提供。

2.2 制膜: 厚度为 1.2mm 的基片, 经清洗处理, 用高真空镀膜机镀膜。光盘盘片的结构种类不一, 本文为四层结构, 即基片, 用无机玻璃或聚碳酸酯(PC); 记录介质为酞菁染料; 反射层用 Al、Ag、Au 等; 保护层用硫化锌。如图 1 所示。

2.3 图 2 给出了酞菁染料薄膜的吸收光谱和反射谱, 是用 Lambda-9 光谱仪测得的。由图 2 看出, 这一组吸收谱线从 550~900nm 有一宽的吸收谱带。酞菁分子的结构是由十六个原子组成高化学稳定性的共轭体系, 学名为四氮杂苯并卟。其化学结构式如图 3 所示, 其中 M 为铝, R 分别为 H, OC₅H₁₁ 和 OC₉H₁₉。它的吸收光谱由 Q 带和 B 带组成^[11], 其中 B 带在紫外光区, 图 2 给出的为 Q 带, 它在可见和红外光区。有机分子含有 π 键和自由电子对的这种 π 共轭结构能使吸收频率降低, 谱带向红移动。酞菁分子的吸收谱带, 正是由于共轭体系内 $\pi - \pi^*$ 跃迁导致电子水平的全新排列, 而这种排列最容易受到光的激发。从图 2 中看到, 吸收谱的峰值均在 650

nm 附近,由于分子四周受给电子基团的影响,谱带红移以 MPc 最大,MPc-OC₅H₁₁ 次之,MPc-OC₉H₁₉ 最小。

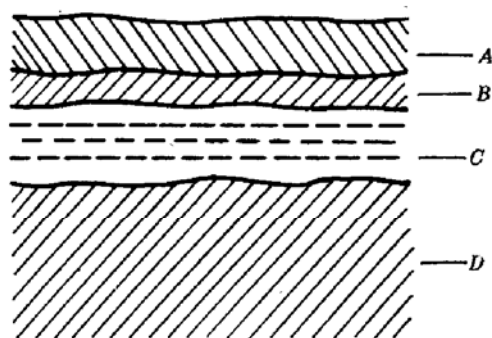


Fig. 1 Cross section of WORM

A: protective layer; B: reflective layer;
C: recording layer; D: substrate

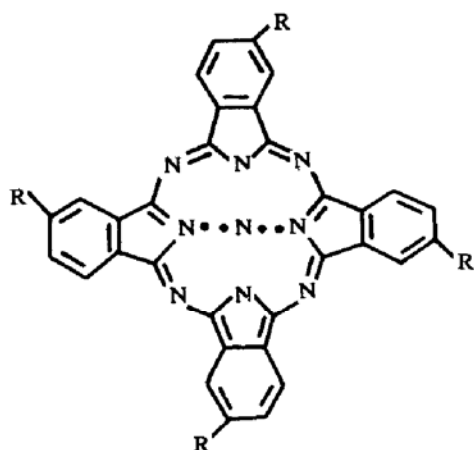


Fig. 3 Structure of phthalocyanine molecules

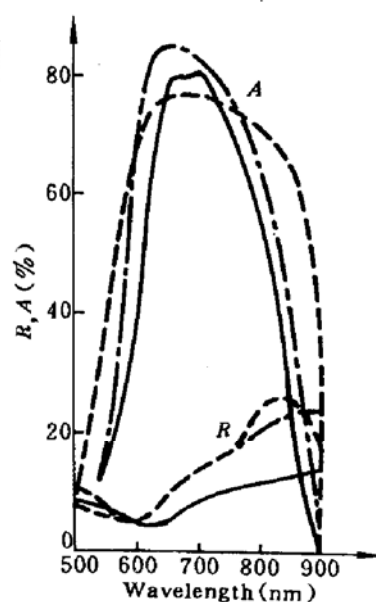


Fig. 2 Structure and wavelength dependence of absorbance and reflectance of MPc films

--- MPc; - - - ,MPc-OC₅H₁₁; - · - · : MPc-OC₉H₁₉

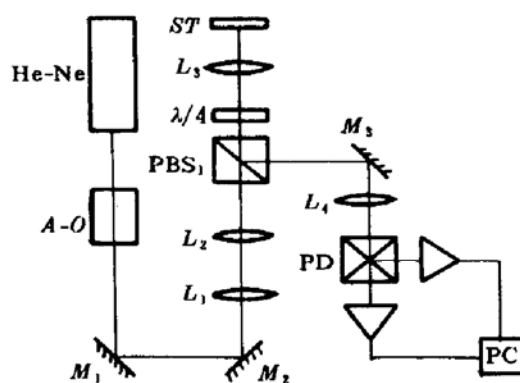


Fig. 4 Schematic diagram of static test set-up

A-O: acoustic optical modulator; M₁, M₂, M₃: mirrors;
PBS₁: polarizing beam splitter; L₁, L₂: telescope;
L₃, L₄: lens; PD: quadrant detector

2.4 酞菁染料薄膜的读写性能测试:从图 2 得知三种酞菁化合物薄膜的吸收谱带与 He-Ne 激光器波长 632.8 nm 和半导体激光器的波长 780~830 nm 正好匹配。本实验采用光盘静态测试仪,如图 4 所示,用 He-Ne 激光器为写入与读出光学头。样片置于样品台上,输出光束聚焦成 1 μm 左右的光斑,光束从玻璃基片入射,调整焦距使之光斑正好作用于记录层上,记录信号由四象限探测器接受反射光斑,根据探测器的差分输出调焦信号输入计算机,按设定的程序将写入前后光反差值,按所用功率、辐照时间计算出对比度 C 。如下式:

$$C = 2(R_2 - R_1)/(R_2 + R_1) \times 100\%$$

式中 R_1 为写入前薄膜的反射率, R_2 为写入后的薄膜反射率。

图 5 (a), (b), (c) 分别给出 MPc、MPc-OC₅H₁₁、MPc-OC₉H₁₉ 三种酞菁化合物的对比度与脉宽之间的关系。在图 5 中所用功率分别为 7.8 mW, 9.75 mW, 11.7 mW 和 13.65 mW 四组, 当功率一定时, 随辐照时间的增加, 反射率对比度在 250 ns, 达到饱和值。在图中所用功率为 13.65 mW, 15.60 mW, 17.55 mW 和 19.50 mW, 反射率对比度出现饱和值在 350 ns 处。在图中, 当所用功率与图相同时, 反射率对比度的饱和值在 600 ns, 所用功率与辐照时间随酞菁分子侧链的加长而增加。当激光束作用于记录层的酞菁分子时, 它吸收能量使作用点微区形态改变或成坑或成泡都与未作用区形成反差而达到信息存贮的目的。因此, 所需能量的大小与有机分子的物理性能, 例如熔点、饱和蒸汽压等相关。以上几种染料在蒸镀实验过程中, 观察到在其它条件相同时, 达到饱和蒸汽压所需电流亦随酞菁取代侧链上的碳原子数目的增加而增加。

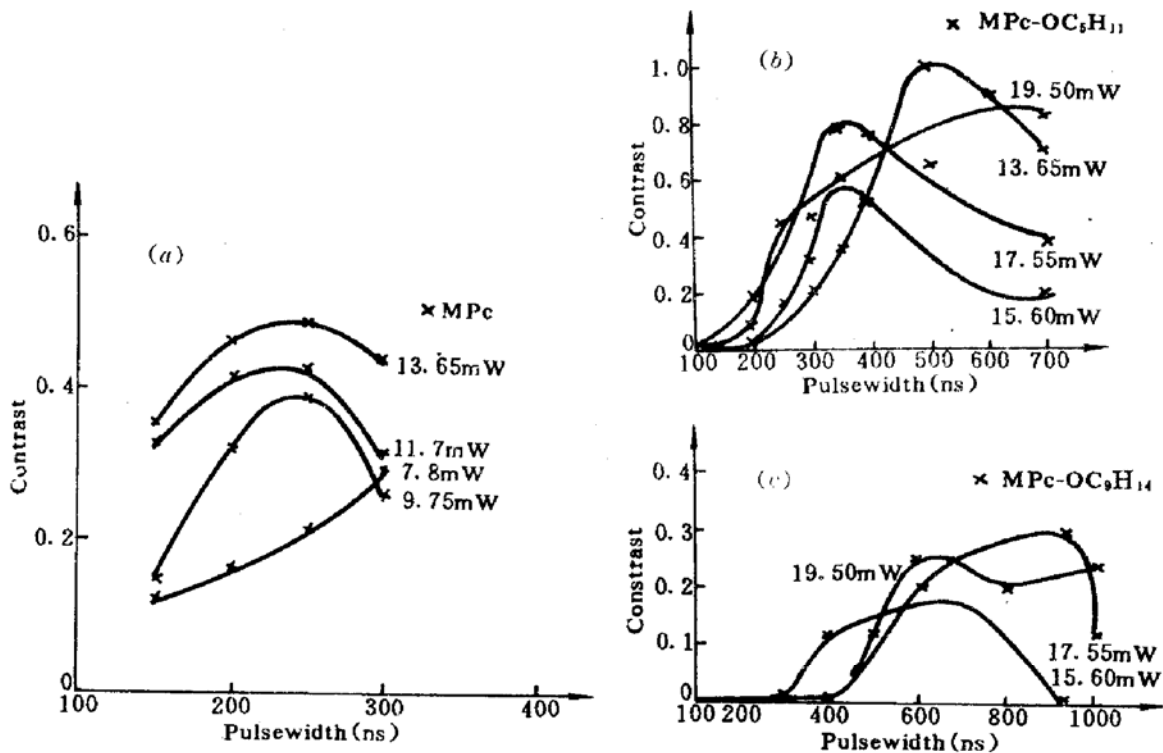


Fig. 5 The relation between contrast written pulsewidth under different powers

参 考 文 献

- 1 JP 60, 253, 344
- 2 DE 3, 426, 192
- 3 U. S. P. 4, 584, 258
- 4 日本化学会志, 1987, (4): 714~718
- 5 R. C. Hoffman, R. S. Potember. *Appl. Opt.*, 1989, 28(7): 1417~1421
- 6 U. S. P. 4, 241, 355; 4, 492, 750; 4, 766, 054
- 7 公开特许公报, 平 4-47985
- 8 *Organomet News*, 1991, (2): 72~75 (Japan)
- 9 公开特许公报, 平 3-281388
- 10 Gu donghong *et al.*. *SPIE*, 1993, 2053: 92~94
- 11 L. Edwards, M. Gouterman. *J. Mol. Spectry*, 1970, 33: 292

Structure and optical storage properties of Phthalocyanine compound films

Shu Juping Gu Donghong Chen Qiyang Tang Xiaodong Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract Homogeneous thin films of phthalocyanine compound were prepared by vapor deposition method and were found to be writable with He-Ne laser beam on phthalocyanine (MPc) films. The threshold irradiation time for writing the recording spots was 250 ns with He-Ne laser of 7.8 mW power at the wavelength of 632.8 nm. This indicates that the reflectance of MPc films is about 20% and the absorptance are falls in 550~900 nm. The relationship between the structure and optical storage properties were discussed. The laser power and irradiation time increase as the in side chain phthalocyanine molecule increases.

Key words phthalocyanine compounds, optical storage

若干新型红外激光染料的研究

我们合成了八种七甲川红外激光染料 $D_1 \sim D_8$, 其中对部分染料结构进行了刚性化, 这些染料均通过了质谱、核磁和元素分析确证, 获得了它们的结构式。

将八种染料溶解在二氯乙烷中 (DCE), 配制浓度为 3×10^{-3} mol/L, 用 Shimadzu-UV-365 测定其吸收光谱 λ_{\max} 及摩尔消光系数 ϵ_{\max} , 结果如表 1。

Table 1

Dye	λ_{\max} (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$	Dye	λ_{\max} (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$	Dye	λ_{\max} (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$	Dye	λ_{\max} (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$
D_1	1055	125	D_3	1120	113	D_5	1055	122	D_7	1246	175
D_2	1073	133	D_4	1145	143	D_6	1175	127	D_8	1218	180

以一台调 Q Nd:YAG 激光器 (输出波长为 1.06 μm) 作为泵浦源, 输出能量约为 30 mJ。染料浓度为 3×10^{-3} mol/L。测得的染料能量转换效率和调谐特性的结果如表 2。

Table 2

Dye	Wavelength (nm)	λ_{\max} (nm)	Efficiency (%)	Dye	Wavelength (nm)	λ_{\max} (nm)	Efficiency (%)
D_1			0	D_5	1100 ~ 1450	1350	8.05
D_2			0	D_6	1350 ~ 1600	1550	5.05
D_3	1100 ~ 1450	1390	3.95	D_7	1400 ~ 1670	1600	4.30
D_4	1200 ~ 1550	1440	0.95	D_8	1300 ~ 1600	1520	4.75

在实验中, 未能测出 D_1, D_2 的激光, 因此 D_1, D_2 的激光转换效率为零。

上述染料受激光连续纵向泵浦后, (以每脉冲 150 mJ, 脉宽 10 ns, 重复率 2 次/秒, 作连续纵向泵浦 60 分钟), D_3, D_4, D_7, D_8 的能量转换效率没有任何下降, D_5 有明显下降, D_6 略有下降。因此, D_5, D_7, D_8 既具有较高的激光转换效率, 又具有令人满意的激光稳定性。

(华东理工大学精细所 张金龙 朱正华; 浙江大学光仪系 吴碧珍)