

# 光盘用吡啶类菁染料薄膜光学性能的研究\*

赵江 陈萍\*\* 李军 郑德水  
(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

冈崎庸树 速水正明  
(日本感光色素研究所)

**摘要** 研究了直链和链中插有环己烯基团的吡啶类菁染料薄膜的光谱特性并对其进行静态测试。研究表明,这两种薄膜在可见及近红外波段具有较好的吸收和反射特性;静态测试结果表明其对比度均可达到40%以上,具备光盘记录介质的特性。还特别利用He-Ne激光连续照射的方法研究了这两种薄膜的光反射特性,发现其反射率随光照的进行逐渐增强,并渐趋平缓。

**关键词** 光盘记录介质,菁染料薄膜,光反射率

## 1 引言

一次写入多次读出型光盘(WORM-Write Once and Read Many)由于具有存取时间短、容量大、寿命长、不可擦除等特点,在文档管理等方面已经得到了广泛应用。在此基础上发展起来的可录型光盘(CD-R)由于读出系统与WORM兼容,大大降低了光盘系统的硬件价格,因而发展十分迅速。用于WORM和CD-R光盘的记录介质有无机材料和有机染料两大类<sup>[1]</sup>。目前研究的有机染料种类很多,其中的菁染料具有容易合成、价格便宜、光学性能好、记录灵敏度高、适合半导体激光记录等优点,已经得到了人们的普遍重视,并在探讨解决其光稳定性等方面进行了诸多的研究<sup>[2~4]</sup>。其中特别是发现吡啶类菁染料具有更高的稳定性,在溶剂中具有良好的溶解性,可以采用旋涂技术成膜,具备光盘记录介质的良好特性,尤其成为研究的热点<sup>[5,6]</sup>。目前对于菁染料的性质及光稳定性机理等方面的研究多集中在溶液中,对有关固相薄膜方面的研究尚不多见。

为使研究更接近于实际应用,本文报道了利用旋涂法制备的两种吡啶类菁染料薄膜的光谱性质及静态测试的结果。鉴于记录介质的光反射率对于读取信号是关键所在,本文还特别使用He-Ne激光连续照射方法检测了吡啶类菁染料薄膜对光的反射率随光照时间的变化。

## 2 实验

### 2.1 薄膜材料的制备

所用染料的结构如表1所示。

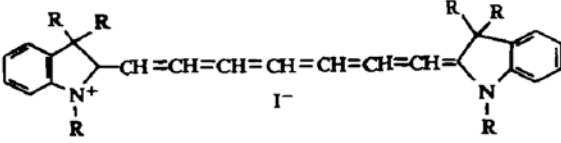
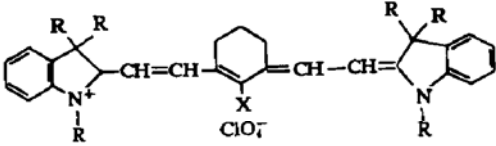
\* 国家自然科学基金资助项目。

\*\* 通讯联系人。

收稿日期: 1996-09-23; 收到修改稿日期: 1996-11-18

表 1 菁染料的结构

Table 1 Structures of cyanine dyes

No.	Structure	$\lambda_{\max}$ (nm)(sol)
D-1		740
D-2		780

将菁染料溶于丙酮与乙醇的混合溶剂中,得饱和旋涂溶液,用 KW-4 型台式匀胶机在预先清洗干净的载玻片(1.2 mm)上匀胶。样品的制备与测试均在室温下避光进行。

## 2.2 性能测试

### 2.2.1 吸收、反射光谱的测定

将新制得的样片在日本 Hitachi-557 型紫外-可见吸收光谱仪上测量其吸收光谱,在 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 型光谱仪上测量其反射光谱。

### 2.2.2 静态测试

在静态测试仪上测定样片在不同写入功率及写入脉宽条件下的对比度,测试光源为波长 780 nm 的半导体激光器。

### 2.2.3 反射率变化的测定

实验以波长为 632.8 nm 的 0.76 mW He-Ne 激光为检测光源,38 mW He-Ne 激光为照射光源。由检测激光器发出的稳定激光,经样品薄膜反射进入装有光电池的探测器,光电池将光强转化为电压信号(电压正比于光强),送入 CZ-204 型台式自动平衡记录仪,记录下样片对光的反射光强。为避免检测激光对样片产生作用,在检测激光光源前放置两片衰减片,衰减后的检测激光光强为 0.05 mW。为避免照射激光能量过于集中烧蚀样品,在照射激光前放置一片扩束镜。实验装置示意图如图 1 所示。

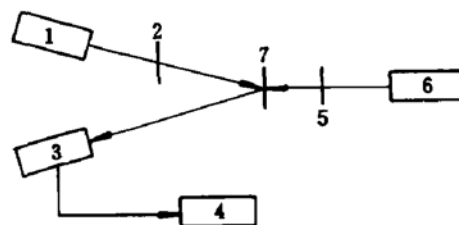


图 1 反射率变化测定装置示意图

1: 检测激光器; 2: 衰减片; 3: 检测器; 4: 记录仪;  
5: 扩束镜; 6: 照射激光器; 7: 样片薄膜

Fig. 1 Apparatus for detecting the reflectivity variation of the cyanine dye film

1: detecting laser; 2: attenuating glass; 3: detector;  
4: recorder; 5: amplifying glass; 6: irradiating glass;  
7: sample membrane

## 3 结果与讨论

所用染料均为母核结构对称的吡啶类三碳菁,不同之处在于甲川链分别是直链和中间插有环己烯基。在溶液中其最大吸收波长与链结构有关,随链中共轭效应的增强而发生红移。

### 3.1 菁染料的光谱特性

图 2,图 3 所示分别为 D-1 与 D-2 的吸收、反射光谱图。

从图中可见,两种菁染料薄膜在可见至近红外区均有较强的光谱吸收,并都有特征反射光谱,用作光盘染料能够与半导体激光器相匹配。

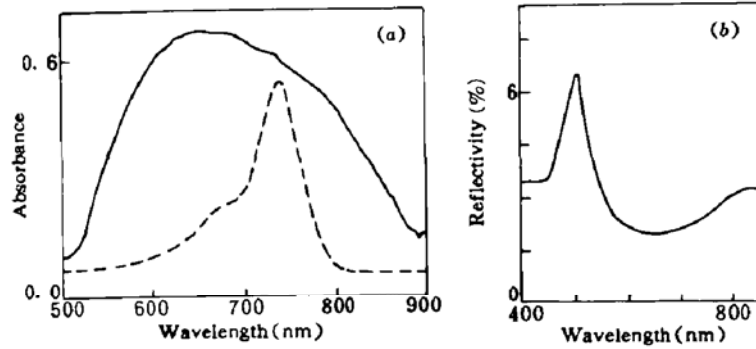


图2 D-1的吸收及反射光谱

(a) 染料D-1在溶液中(---)和薄膜态(——)的吸收光谱; (b) 染料D-1的反射光谱

Fig. 2 Absorption and reflection spectra of D-1

(a) Absorption spectra of D-1 in solution (---) and in a spin-coated film (——); (b) Reflection spectrum of a spin-coated film

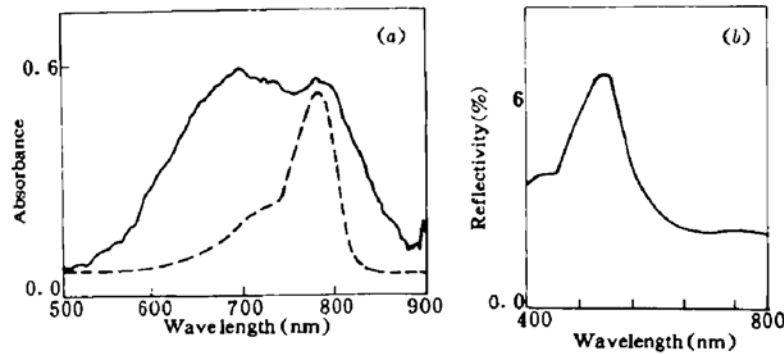


图3 D-2的吸收及反射光谱

(a) 染料D-2在溶液中(---)和薄膜态(——)的吸收光谱; (b) 染料D-2的反射光谱

Fig. 2 Absorption and reflection spectra of D-2

(a) Absorption spectra of D-2 in solution (---) and in a spin-coated film (——); (b) Reflection spectrum of a spin-coated film

### 3.2 菁染料薄膜的静态测试

静态读写性能测试是检测光盘记录、存储介质记录性能的重要手段。通过测量盘片静止状态下上不同点在激光辐射前后的反射率,从而给出衡量光盘静态读写性能的参数-对比度  $C$

$$C = \frac{R_i - R_f}{1/2(R_i + R_f)}$$

式中  $R_i, R_f$  为写入前后样片的反射率。对比度越大,潜在的光存储性能越好。

图4所示为在功率一定的条件下,样片的对比度随写入脉宽的变化情况。从图中可见,在写入功率一定时,当脉宽增至1000 ns后,样品薄膜的对比度随写入脉宽的增加不再发生明显变化。

图5所示为在脉宽一定的条件下,样片的对比度随写入功率的变化情况。从图中可见,脉宽为1000 ns时,在较低的写入功率下,样品薄膜即可达到较大的对比度,且对比度随功率的增加变化不很明显。

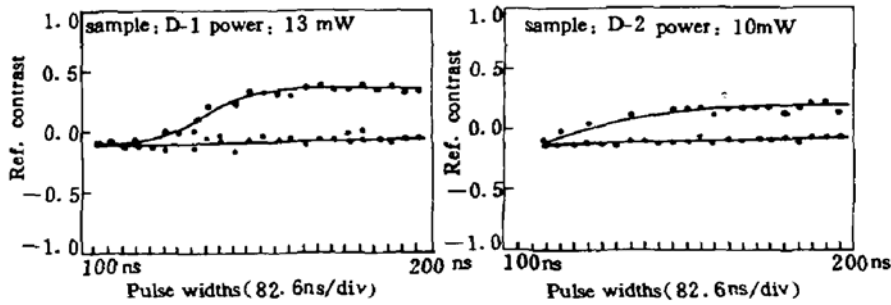


图 4 样品的对比度随写入功率的变化

Fig. 4 Correlation between the reflectivity contrast and the writing power

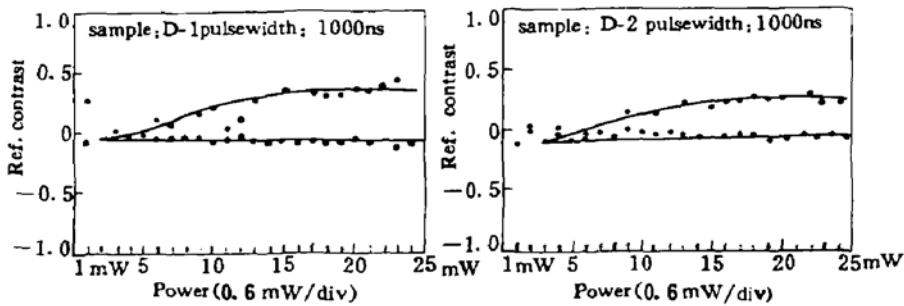


图 5 样品的对比度随写入脉宽的变化

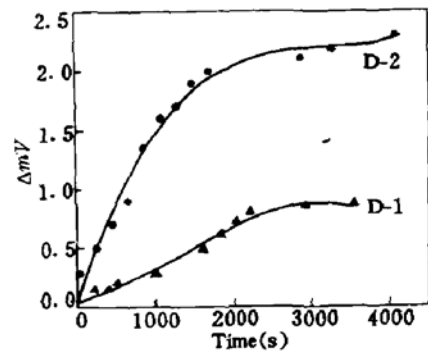
Fig. 2 Correlation between the reflectivity contrast and the writing pulse width

实验结果表明两种染料薄膜在较低的写入功率及脉宽条件下,即可达到较高且稳定的对比度( $\geq 40\%$ ),显示其具有较好的记录潜能。上述特性的存在将有助于其在实际应用时,选择合适的写入条件,以确保较高的记录灵敏度。

### 3.3 菁染料薄膜的光反射率随光照时间的变化

实验以自行装配的仪器检测了吡啶类菁薄膜在 He-Ne 激光连续照射下对光的反射率随光照时间的变化情况。在该实验中,光电池将光强转化为电压信号(电压正比于光强),记录仪所记录的电信号的强度 ( $mV$ ) 正比于反射光强,用  $\Delta mV$  表示光照  $t$  时间与光照前样片反射光强之差,以  $\Delta mV \sim t$  作图。

从图 6 可以发现,此二染料薄膜在激光照射下对光的反射率逐渐增强,在光照初期增大较明显,随着光照的进行趋势渐缓,但二者增大的程度有所不同。染料薄膜这种特点将有利于在反复的信息读取过程中保持较稳定的对比度。以这种方法研究染料薄膜的光反射特性在文献中尚未见报道。这可为光盘记录、存储介质光反射特性的研究提供直观而有效的方法。

图 6  $\Delta mV$  随光照时间的变化Fig. 6 Correlation between  $\Delta mV$  and irradiation time

## 4 结 论

- 4.1 菁染料薄膜在可见及近红外光区有特征反射光谱和较宽的吸收范围,可与半导体激光波长相匹配;
- 4.2 静态测试结果表明这两种吖啶类染料薄膜在较低的写入功率及写入脉宽下即可达到较大的对比度,并且对比度随写入功率及脉宽的增加变化不大,显示出优良的存储潜能和应用前景;
- 4.3 实时记录结果发现,吖啶类菁染料薄膜对光的反射率在激光连续照射下随光照的进行逐渐增强,并渐趋稳定,为研究光盘记录介质反射特性及机制提供依据。

## 参 考 文 献

- 1 李 军,陈 萍. 有机光存储材料及其进展. *功能材料*, 1995, 27(1): 1~6
- 2 Chen Ping, Zhang Huiping. The environmental effect on the stability of laser-sensitizing cyanine dyes. *Chinese Chem. Lett.*, 1994, (8): 667~670
- 3 Zeng Wanxue, Chen Ping, Zheng Deshui. Photostabilizing effects of singlet oxygen quenchers on long chain cyanine dyes. *Science In China (Series B)*, 1995, 38(11): 1298~1305
- 4 曾万学,陈 萍,郑德水等. 多甲川键菁染料光氧化机理研究. *感光科学与光化学*, 1995, 13(2): 136~143
- 5 E. Kuder James. Organic materials for optical data storage media—An overview. *J. Imaging Tech.*, 1986, 12(3): 140~143
- 6 Namba K. . Application of functional dyes to optical memory disks. *Chem. Fun. Dyes Proc. Symp. 1st. Int. Symp. 1st. MITA press, Japan.* 1989, 349~356

## Optical Properties of Indoaniline Cyanine Dye Films

Zhao Jiang Chen Ping Li Jun Zheng Deshui

(Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Tsuneki Okazaki Masaaki Hayami

(Nippon Kankoh-Shikiso Kenkyusho, Okayama 701, Japan)

**Abstract** In this paper, spectroscopic properties and static test of two different kinds of indoaniline cyanine dye films were studied. Results showed that absorption spectra of dyes in solvent are different from those in the spin-coated films. As optical recording materials, the two spin-coated films have acceptable absorption and reflection in the visible and the near infrared range. In static testing, they both showed reflectivity contrast ( $C$ ) bigger than 40%. Moreover, their reflectivity characteristic was specially detected using the continuous He-Ne laser irradiation. The results indicated that their reflectivity increased gradually under laser irradiation and tended to become saturated.

**Key words** optical recording material, cyanine dye film, optical reflectivity