

偶氮染料掺杂薄膜光记录性能研究*

王光斌 侯立松 干福熹

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 利用旋涂法(Spir Coating)制备了新的含氮原子的杂环偶氮染料掺杂高分子聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜。室温下测试了该偶氮染料在溶液和薄膜态的吸收光谱和薄膜态的反射光谱。研究了薄膜的光谱性质和短波长光记录性能。该薄膜在 400~ 550 nm 波长范围内具有强的吸收和反射光谱。短波长光盘静态测试结果表明,用低功率 Ar⁺ 激光(514.5 nm)写入时,薄膜在写入前后的反射率变化较大。

关键词 光记录,有机染料,高分子薄膜

1 引 言

光存储材料的研制与开发是近年来最引人注目的前沿课题之一^[1,2],它们可按属性分类为无机和有机光存储材料。无机光存储材料的缺点是光盘结构和制备方法复杂,致使成本高,并且多数毒性较大。有机光存储材料存储密度高;导热性小,刻录的微坑较小,有利于清晰度的提高;熔点及软化温度低,有较高的记录灵敏度;光学和热变形性质可以通过调节分子结构来改变;可以利用旋涂法制备,成本低^[3~5]。

由于光存储的信息记录畴的大小与所用记录波长有关,即受限于光束的衍射,最小的信息位面积正比于所用波长的平方,或者说信息密度与波长的平方成反比 $D \propto 1/\lambda^2$,因而,利用短波长光源,可以减小记录畴的尺寸,达到提高光存储密度的目的。

与其他类型的有机染料相比,偶氮染料由于具备良好的光学性能、热稳定性、溶解性和制备方法简单及短的吸收波长,适合用作高密度光盘存储材料^[6~9]。

含杂环的偶氮染料是一类将 N, S 等杂原子引入到芳环中的偶氮染料。由于杂原子的诱导效应和共轭效应,使环上原子的电子云密度分布不均,分子产生极性,形成了一类具有独特性质的偶氮染料,其物理性质与其他类型的偶氮染料有所不同,这对改进偶氮染料的光稳定性、溶解度和灵敏度等都有较大意义。

本文利用旋涂(Spir Coating)法制备了新型含氮原子的杂环偶氮染料掺杂高分子聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的薄膜。研究了膜片的光谱和光记录性能。

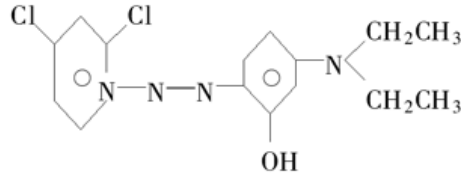
* 中国博士后科学基金和中国科学院上海光学精密机械研究所所长基金资助课题。

收稿日期: 1998-11-09; 收到修改稿日期: 1998-12-21

2 实验

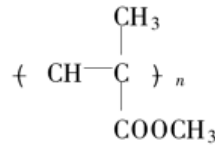
2.1 实验材料

以重氮反应为原理, 合成出了新型含氮原子的杂环偶氮染料, 其分子结构为



高分子材料由于具备优异的光学透明性、热稳定性和力学性质等优点, 作为基质材料已广泛应用在光存储研究领域。有机染料与高分子材料的匹配是基于染料在分子中有良好的溶解性和分散性。

本文选用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为掺杂高分子材料, 其分子结构为



2.2 偶氮染料薄膜制备

以质量比为 3: 2 的比例, 即将 120 mg 的偶氮染料和 80 mg 高分子 PMMA 的混合物, 溶解于分析纯的氯仿(CHCl_3)中, 超声波振荡 1 h, 至完全溶解。分别用孔径为 $0.55 \mu\text{m}$ 和 $0.22 \mu\text{m}$ 的微孔过滤器过滤, 滤液即为旋涂溶液, 利用匀胶机(GKF-121, 天津), 在干净的 K_9 玻璃基片上匀胶成膜, 得到了均匀性良好的薄膜。所得薄膜在室温条件下置于暗处自然干燥(24 h)。利用 P 偏振光法^[10] 测量薄膜的厚度为 61 nm。

2.3 偶氮染料溶液及其薄膜的光谱测定

利用正入射光束, 室温下, 在 Perkin Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 型光谱仪上测定偶氮染料的氯仿溶液和薄膜的吸收光谱和薄膜的反射光谱。

2.4 静态光记录性能测定

本文利用短波长光盘静态测试仪, 对所制备的膜片材料进行了光存储性能测定。图 1 给出了该测试装置的示意图。该装置采用波长为 514.5 nm, 输出功率为 100 mW 的氩离子激光器。透镜的数值孔径(NA)为 0.55, 一束聚焦的光束照射在薄膜表面上, 光照区的直径小于 $1 \mu\text{m}$ 。在该区域上, 激光光强分布近似为高斯分布。入射到薄膜表面的激光功率和脉宽的可变化范围分别为 0.1~30 mW 和 0.1~6 μs 。采用一束 1.5 mW, 300 ns 的激光束来检测薄膜在光辐照前后的反射率差异。反射率对比度(C)定义为 $C = 2(R_f - R_i)/(R_f + R_i)$ 。其中 R_f , R_i 分别为写入前后薄膜的反射率。

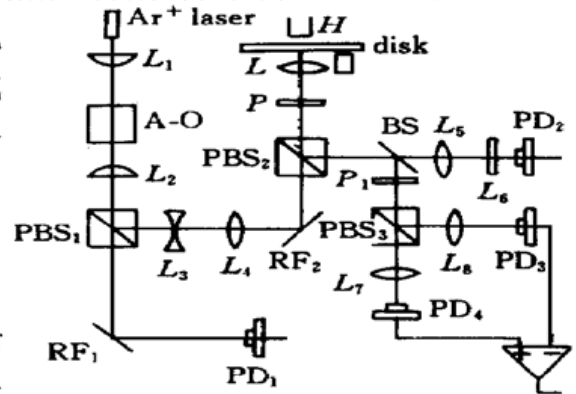


图 1 短波长光盘静态测试装置示意图

L_1, L_2 : 1:1 望远镜; A-O: 声光调制器; $\text{PBS}_1 \sim \text{PBS}_3$: 偏振分束器; $\text{RF}_1 \sim \text{RF}_3$: 反射镜; L_3, L_4 : 1:2 望远镜; P : $1/4$ 波片; L : 聚焦透镜; H : 外加磁场; BS: 分束器; PD_2 : 四像限探测器; $\text{PD}_1, \text{PD}_3, \text{PD}_4$: 探测器; L_5, L_7, L_8 : 透镜; L_6 : 圆柱透镜

Fig. 1 Set-up for a static optical recording tester
 L_1, L_2 : 1:1 telescope; A-O: acoustic-optical modulator; $\text{PBS}_1 \sim \text{PBS}_3$: polarizing beam splitters; $\text{RF}_1 \sim \text{RF}_3$: mirrors; L_3, L_4 : 1:2 telescope; P : $1/4$ wave plate; L : focussing lens; H : applied magnetic field; BS: beam splitter; PD_2 : quadrant detector; $\text{PD}_1, \text{PD}_3, \text{PD}_4$: photo detector; L_5, L_7, L_8 : lens; L_6 : cylindrical lens

实验中将膜片置于样品台上, 输出光束聚焦成 $1 \mu\text{m}$ 的光斑, 光束从玻璃基片入射, 调整焦距使光斑正好作用于记录层上, 记录信号由四像限探测器接收反射光斑, 根据探测器的差分输出调焦信号输入计算机, 按设定的程序从写入前后光反射率值, 计算出不同功率和辐照时间条件下的对比度^[11, 12]。

3 结果与讨论

3.1 杂环偶氮染料溶液及其薄膜的光谱性质

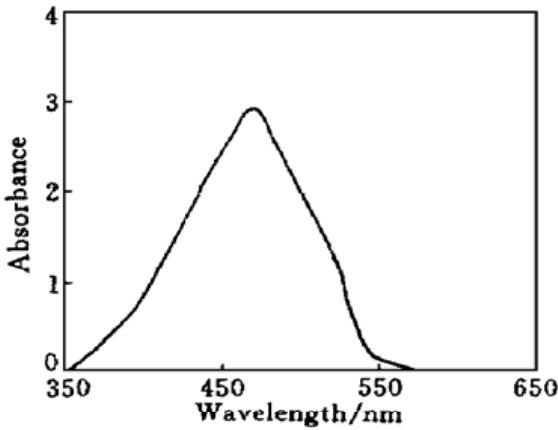


图2 偶氮染料溶液的吸收光谱
(浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

Fig. 2 Absorption spectrum of the azo dye in a CHCl_3 solution ($C = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

偶氮染料在紫外区 ($200 \sim 400 \text{ nm}$) 和可见区 ($400 \sim 700 \text{ nm}$) 存在强的吸收谱带, 均归属于分子内 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。图 2 是该杂环偶氮染料溶液(浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 的吸收光谱, 最大吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 461 \text{ nm}$, 归属于由苯环和偶氮基团组成共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。该吸收峰的摩尔吸光系数值 $\epsilon = 2.63 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 表明该偶氮染料在可见区具有强的光谱吸收。

在偶氮分子中, 引入不同类型的取代基, 使参与共轭体系的原子增多, 大 π 键电子云流动性增大, 分子中 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁的能级差减小, 电子容易受到光的激发。

图 3 (a), (b) 为杂环偶氮染料掺杂薄膜的吸收光谱和反射光谱。该偶氮染料薄膜在可见区 ($400 \sim 500 \text{ nm}$) 具有强的光谱吸收和合适的反射光谱, 有可能作为与 Ar^+ 激光器 (514.5 nm) 相匹配的光盘记录介质。

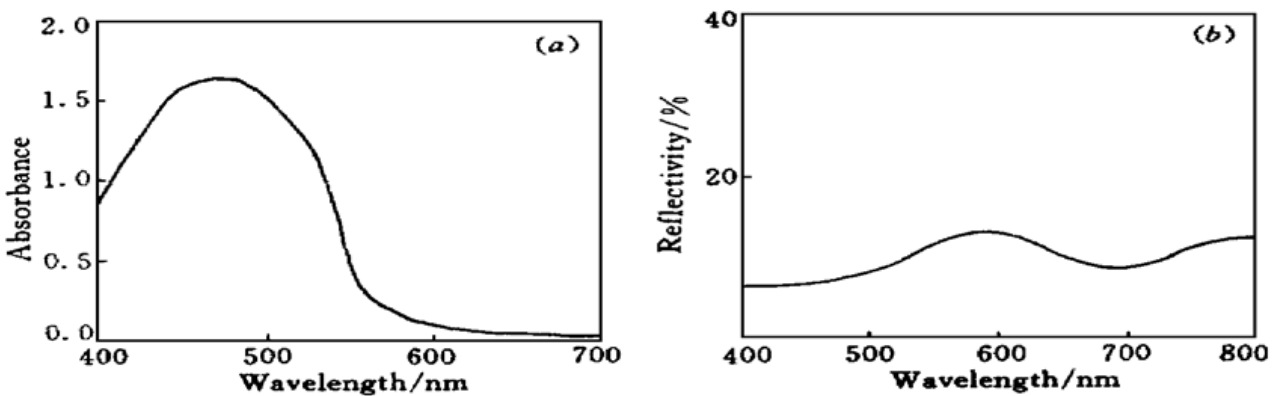


图3 偶氮染料掺杂 PMMA 薄膜的吸收光谱 (a) 和反射光谱 (b)

Fig. 3 Absorption spectrum (a) and reflection spectrum (b) of the azo dye-doped PMMA thin film

在薄膜态, 该染料的最大吸收峰 λ_{max} 在 470 nm 处, 与溶液态的 λ_{max} (461 nm) 相比, 向长波长方向发生位移, 并且吸收带增宽, 这是由于分子的聚集状态不同所致。同一种染料在不同的介质中显示出不同的吸收光谱, 说明该染料分子的电子状态对环境比较敏感。

3.2 薄膜的光记录性能

静态光记录性能测试是在膜片静止的情况下, 测量膜片在激光辐照前后的反射率变化即反射率对比度 (C), C 值的大小作为评价光盘记录材料的重要参数。其值越大, 薄膜的潜在光记录性能越好。

图 4 表示薄膜的反射率对比度与写入激光功率及脉宽的关系。图中 A, B, C 曲线分别对应于写入功率为 18.7 mW, 13.3 mW, 11.5 mW。对于写入功率为 18.7 mW, 11.5 mW, 反射率对比度均在 500 ns 处达到极大值。而对于写入功率为 13.3 mW, 反射率对比度在 600 ns 处达到极大值。这些结果表明, 该染料薄膜在较低的写入功率和脉宽 (500 ns) 下, 可以获得较高的反射率对比度 (> 25%), 表明具有良好的记录潜能和应用前景。

激光束辐照在记录层中的染料分子时, 分子吸收能量使该微区形态发生变化 (成坑或成泡等), 从而与未作用的区域形成反差, 达到信息存储的目的。所需能量与染料分子的物理性质, 如熔点、稳定性及饱和蒸气压等有关。所以, 在偶氮染料分子中通过引入不同的杂原子和不同种类的取代基, 调节化合物分子结构, 将有利于偶氮染料类材料的光稳定性、溶解度和光存储性能的改善。

本实验中对所用偶氮染料的热分析研究结果表明, 该染料在 218 °C 熔化, 并在 249 °C 迅速分解, 到 262 °C 时仅存留极少残渣。另外, 染料与高分子的混合可使熔点进一步下降。染料掺杂高分子薄膜受激光束辐照后, 染料分子吸收能量, 使介质熔化、分解、挥发, 在局部形成坑或洞等, 坑或洞的边缘越清晰, 残渣越少, 都将有利于记录灵敏度的提高和缺陷率的减少。

致谢 陕西师范大学实验中心杨合情同志提供染料样品, 特此感谢。

参 考 文 献

- 1 A. H. M. Holtslag, E. F. Mccord, G. H. W. Buning. Recording mechanism of overcoated metallized dye layers on polycarbonate substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(2B): 484~ 493
- 2 Z. F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima. Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. *Nature*, 1990, **347**(6294): 658~ 660
- 3 S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen *et al.*. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. *Nature*, 1997, **388**(6645): 845~ 851
- 4 Young Jae Huh, Jong Sung Kim, Tae Young Nam *et al.*. Deformation effects and recording characteristics of compact disc recordables. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(1B): 403~ 409
- 5 E. Hamada, T. Fujii, Y. Tomizawa *et al.*. High density optical recording on dye material discs: an approach for achieving 4.7 GB density. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(1B): 593~ 594
- 6 H. Bach, K. Anderle, Th. Fuhrmann *et al.*. Biphoton-induced refractive index change in 4-aminobenzene/ polycarbonate. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(10): 4135~ 4140
- 7 V. P. Pham, T. Galstyan, A. Granger *et al.*. Novel azo dye doped poly (methy methacrylate) films as optical data storage media. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(1B): 429~ 438
- 8 S. Xie, A. Natanuhn, P. Rechon. Recent developments in aromatic azo polymers research. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(5): 403~ 411

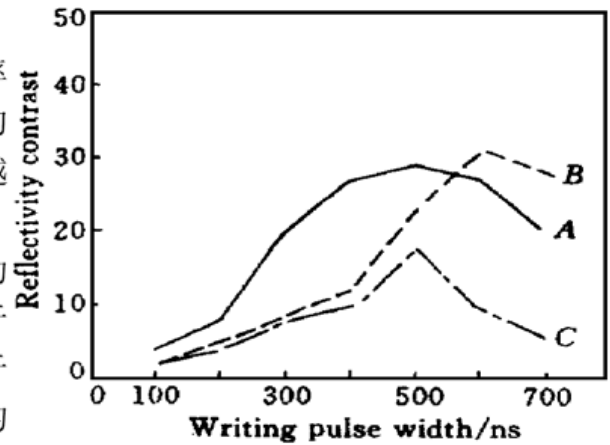


图 4 偶氮染料掺杂 PMMA 薄膜的光学写入特性
写入功率 A: 18.7 mW; B: 13.3 mW; C: 11.5 mW。
读出功率: 1.5 mW, 读出脉宽: 300 ns

Fig. 4 Optical writing characteristics of the azo dye-doped PMMA thin film

Writing power A: 18.7 mW; B: 13.3 mW; C: 11.5 mW. Reading power: 1.5 mW; Reading pulsewidth: 300 ns

- 9 N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted. 10000 optical write, read, and erase cycles in an azobenzene sidechain liquid-crystalline polyester. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(12): 902~ 904
- 10 Liang Peihui, Ma Yenyen, Yang Benqi *et al.*. A new approach to investigate the parameters of surface layer on glasses. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1985, **5**(1): 55~ 60 (in Chinese)
- 11 Chen Zhongyu, He Guozhen. Set-up for static test of phase transition materials for optical disks. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1987, **14**(10): 627~ 629 (in Chinese)
- 12 Chen Zhongyu, Gan Baihui, Liu Haiqing *et al.*. An instrument for evaluating the static parameters of magneto-optical disk. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1991, **11**(12): 1110~ 1114 (in Chinese)

Optical Recording Performance of Novel Heterocyclic Azo Dye-doped Polymer (PMMA) Thin Film

Wang Guangbin Hou Lisong Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract The spectroscopic properties and optical recording performances of a new spin coated heterocyclic azo dye-doped PMMA thin film were studied. A strong and broad absorption band was observed in the region of 400~ 550 nm. The optical recording performances of the azo dye-doped polymer thin film showed that low power Ar⁺ laser irradiation could initiate a relatively high reflectivity change, indicating that the thin film is a promising optical recording medium.

Key words optical recording, organic dye, polymer film

《中国激光》的被引频次和影响因子

根据 1998 年《中国科技论文统计与分析》(年度研究报告)提供的数据,《中国激光》的被引频次和影响因子等情况如下:

1. 被引频次: 419, 在 1286 种中国科技期刊中排名为第 58 位;
2. 影响因子: 0.299, 在 1286 种中国科技期刊中排名为第 185 位。在“电子、通讯与自动控制学科”同类期刊中,影响因子排名为第 3 名;
3. 被世界著名检索机构收录情况: 被《EI》,《CA》,《SA》,《PЖ》收录。其中中文版被《EI》收录 160 篇,占全年刊登论文数的 66%;英文版被《EI》收录 61 篇,占全年刊登论文数的 62%。

兰 心