

# 光存储偶氮染料的热稳定性研究\*

王光斌

侯立松 干福熹

(上海大学理学院化学系 上海 201800) (中国科学院上海光机所 上海 201800)

**提要** 利用热重分析(TG)和示差量热扫描法(DSC)研究了两种光存储偶氮染料的热稳定性,分析了材料的记录机理。偶氮染料的热分析研究结果表明,染料的热失重均发生在较窄的温度范围内,热重分析曲线陡斜,残渣少,有利于光记录信号的调制。研究结果表明,TG和DSC是研究光存储记录介质的有力工具。

**关键词** 偶氮染料,光存储,热稳定性

## 1 引 言

光存储技术作为信息科学中的一个前沿课题,它的研究与开发的关键和核心问题是记录介质,即光存储材料。目前很多研究着重于一次写入多次读出记录材料。由于光存储中信息的存储和读出是通过激光束照射记录层来完成的,记录材料的热稳定性就显得非常重要。近年来,有机光存储材料在一次写入多次读出型光盘(WORM)和可录光盘(CD-R)上的应用显示出了良好的前景,引起了极大的关注<sup>[1,2]</sup>。

用作光盘记录介质的有机染料有偶氮、花菁染料、酞菁染料、二硫酚金属配合物、俘精酸酐等<sup>[3-5]</sup>。与无机材料相比,有机染料具有存储密度高,可实现分子记忆;热导性小,信噪比大;熔点及软化温度低,有较高的记录灵敏度;分子结构的可调性大,有利于调节光学性质;制备成本低等优点。

目前对光存储的写入和读出系统的原理已有较多的报道<sup>[6]</sup>,然而,对记录材料稳定性的研究较少,对于一次写入多次读出型光盘,由于光存储性能与记录材料的热稳定性密切相关,因而对记录材料热分解行为的研究十分重要。本文利用热重分析(TG)和示差量热扫描法(DSC),研究了两种光存储偶氮染料的热稳定性,并分析了记录材料的记录机理。

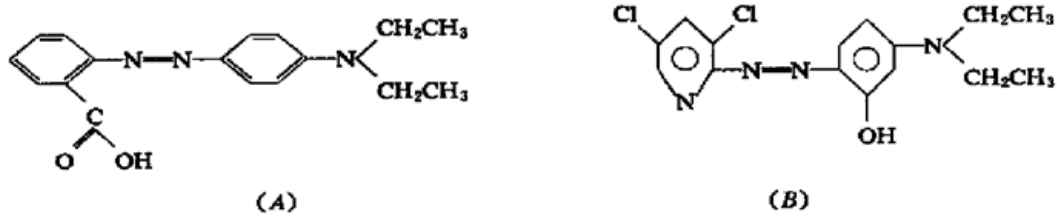
## 2 实 验

偶氮染料由于具备良好的光学性能、溶解性和制备方法简单等优点,特别是偶氮类染料具有短的吸收波长,有望作为高密度光盘存储材料。本实验中采用的一次写入多次读出记录材料

\* 国家自然科学基金(编号:59832060)重点项目,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:1999-04-06;收到修改稿日期:1999-04-30

是偶氮染料, 根据文献合成, 并利用元素分析、红外光谱、核磁共振谱、质谱等进行了组成确定。其分子结构如下:



材料的读写性能测试是利用 514.5 nm 氩离子激光器为写入与读出光学头。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, 记录信号由四像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, 按所用功率和辐照时间计算出对比度反射率 ( $C$ ),  $C = 2(R_f - R_i)/(R_f + R_i)$ , 其中  $R_f, R_i$  分别为写入前后薄膜的反射率<sup>[7]</sup>。

本文研究中所用的热重分析(TG)和示差量热扫描(DSC)仪是 Du Pont 1090B 型热分析仪。实验条件是在氮气氛下, 加热速度为  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 。

### 3 结果与讨论

在光记录过程中, 记录介质被激光束辐照后, 染料分子吸收能量, 使激光能量无辐射转化成热, 由于局部过热, 使介质熔化、分解、挥发, 在局部形成坑或洞等, 质量散失。另外, 由于调制激光的光强分布近似为高斯分布, 所以坑或洞中心处物质散失量最多。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<sup>[8]</sup>。

图 1 (a), (b) 分别给出了偶氮染料 A 的热重分析(TG)和示差量热扫描(DSC)曲线。由于激光辐照的热过程非常快, 通常是几百纳秒, 因而, 记录介质的分解过程几乎不发生氧化作用。从图 1 (a) 可以看出, 该染料在  $150^\circ\text{C}$  熔化, 并在  $207^\circ\text{C}$  迅速分解, 到  $230^\circ\text{C}$  时仅存留极少数残渣。

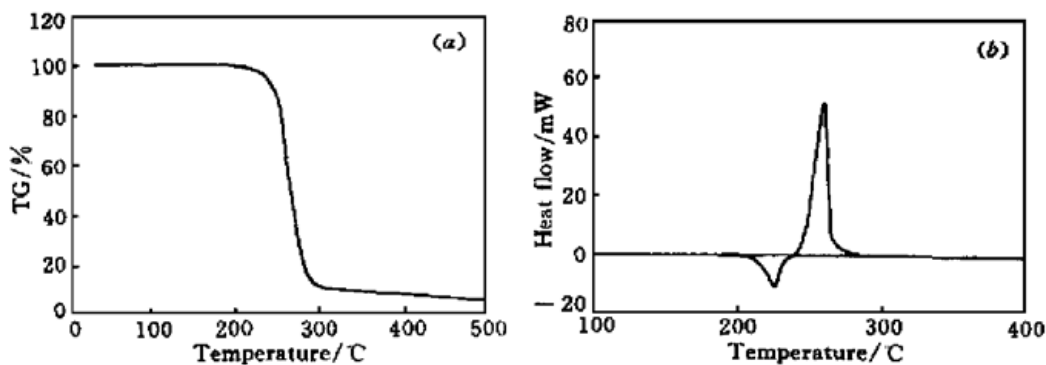


图 1 偶氮染料 A 的热重分析图(a) 和示差量热扫描图(b)

Fig. 1 TG curve (a) and DSC curve (b) of the azo dye A

染料 A 的热失重发生在较窄的温度范围内( $207\sim 230^\circ\text{C}$ ), 同时, 图 1(b) 的 DSC 曲线上有迅速的放热过程。记录介质的热重分析曲线越陡, 热分解的速度越快, 残渣越少, 越有利于光

记录信号的调制。

图 2 (a), (b) 分别给出了偶氮染料 B 的热重分析(TG)和示差量热扫描(DSC)曲线。该染料在 218°C 熔化,并在 249°C 迅速分解,到 262°C 时仅存留极少许残渣。染料 B 的热失重发生在较窄的温度范围内(249~ 262°C),同时,图 2 (b) 的 DSC 曲线上有迅速的放热过程。

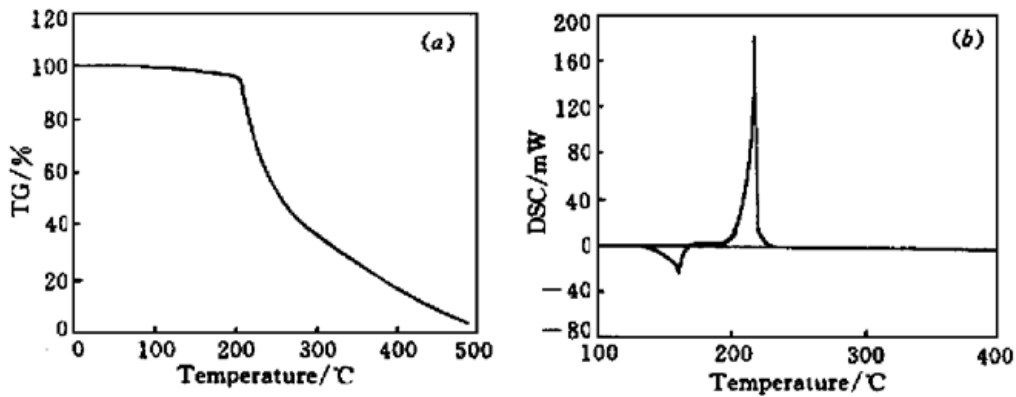


图 2 偶氮染料 B 的热重分析图(a) 和示差量热扫描图(b)

Fig. 2 TG curve (a) and DSC curve (b) of the azo dye B

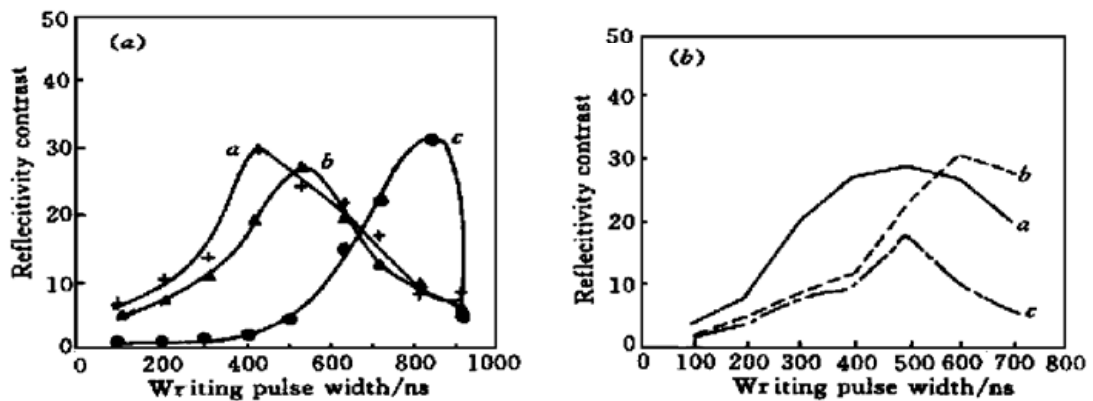


图 3 偶氮染料 A (a) 和偶氮染料 B (b) 的光学写入特性

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. 3 Optical writing characteristics of the azo dye A (a) and B (b)

writing power a: 18.7 mW; b: 13.3 mW; c: 11.5 mW. reading power: 1.5 mW; reading pulsewidth: 300 ns

在光记录性能测试中,记录材料在激光辐照前后的反射率变化—反射率对比度 ( $C$ ) 的大小是作为评价光盘记录材料的重要参数,其值越大,材料的潜在光记录性能越好。对于偶氮染料 A (图 3(a)),在写入功率分别为 19.3 mW, 17.5 mW, 15.4 mW 的激光辐照下,随着写入脉宽的增加,材料的反射率对比度均随之增加,并分别在写入脉宽为 400 ns, 500 ns, 800 ns 处达到了极大值,随着写入脉宽的继续增加,反射率对比度均随之减小。这一变化趋势也许与该染料的热分解行为有关。

同样,对于偶氮染料 B (图 3(b)),在写入功率分别为 18.7 mW, 13.3 mW, 11.5 mW 时,反射率对比度均在写入脉宽为 500 ns, 600 ns, 500 ns 处达到极大值。随着写入脉宽的继续增加,反射率对比度均随之减小。

## 4 结 论

本文利用热重分析(TG)和示差量热扫描法(DSC),研究了两种光存储偶氮染料的热稳定性,发现染料的热失重均发生在较窄的温度范围内,热重分析曲线陡斜,残渣少,有利于光记录信号的调制。对于通过激光辐照发生热致物理变化实现信息存储的记录材料,研究它们的热分解行为对于提高光盘性能,完善制盘工艺,分析记录机理都具有重要意义。

## 参 考 文 献

- 1 B. J. Bartholomeusz. Thermal modeling studies of organic compact disk-writable media. *Appl. Opt.*, 1992, **31**(7): 909~ 918
- 2 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**(Part 1, 1B): 593~ 594
- 3 H. Oba, M. Abe, M. Umehara *et al.*. Organic dye materials for optical recording media. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(22): 4023~ 4026
- 4 M. E. Azim-Araghi, A. Krier. Optical characterization of chloroaluminium phthalocyanine (CIAIPC) thin films. *Pure Appl. Opt.*, 1997, **6**(4): 443~ 453
- 5 Jordan Isailovic. Video Disk and Optical Memory Systems. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1985
- 6 H. Bach, K. Anderle, Th. Fuhrmann *et al.*. Biphoton-induced refractive index change in 4-amino-4'-nitroazobenzene/polycarbonate. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(10): 4135~ 4140
- 7 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)
- 8 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**(Part 1, 2B): 484~ 493

## Study on the Thermal Stability of Azo Dyes in Optical Storage

Wang Guangbin

(Department of Chemistry, School of Science, Shanghai University, Shanghai 201800)

Hou Lisong Gan Fuxi

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

**Abstract** In this paper, thermo-gravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) are used to investigate the thermal stability of two kinds of the azo dyes in optical storage and optical recording mechanism. The TG analyses take place in a narrow temperature range. The DSC analyses show the rapid exothermic conversion having a threshold. The steep and large weight reduction, litter remains and definite threshold of the dye decomposition are of advantage to the optical recording signal modulation. It is demonstrated that TG and DSC are powerful tools to investigate the optical recording media.

**Key words** azo dye, optical storage, thermal stability