

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0439-05

## 缩苯胺类化合物的光存储性能研究\*

陆子凤<sup>1</sup> 王广安<sup>1</sup> 刘益春<sup>1,2\*\*</sup>

<sup>1</sup> 东北师范大学理论物理研究所, 长春 130024

<sup>2</sup> 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理重点实验室, 长春 130021

**提要** 在可见光区域,在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中掺杂邻羟基亚甲基苯胺(SA)样品中实现了可擦除光存储。以 He-Ne 激光 632.8 nm 线为读出光,以 Ar<sup>+</sup> 激光 488.0 nm 线为写入光和擦除光,研究了光栅写入和擦除的动力学过程。在光栅的写入过程,观察到衍射信号强度随时间先增强后减弱的现象;在写入过程衍射信号强度增长阶段开始擦除,亦可观察到此现象。而在写入过程衍射信号强度减弱阶段开始擦除,则观察到衍射信号直接变弱的现象。依据相干光调制形成相位光栅和光异构产生压力梯度引起分子扩散的光物理过程对光存储机制进行了探讨。

**关键词** 邻羟基亚甲基苯胺(SA), 光异构, 相位光栅, 表面光栅

**中图分类号** TQ597.3 **文献标识码** A

### Study on the Properties of Holographic Storage for the Thin Film of PMMA Doped with N-salicylideneaniline

LU Zi-feng<sup>1</sup> WANG Gang-an<sup>1</sup> LIU Yi-chun<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Theoretical Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024

<sup>2</sup> Key Laboratory of Excitation State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021

**Abstract** It was realized that the erasable holographic storage in the visible range for the thin layers of PMMA matrices doped with N-salicylideneaniline material. An argon laser beam of 488.0 nm and a He-Ne laser beam of 632.8 nm were used as writing and reading light, respectively. The intensity of the diffraction signal increased with the increase of writing time, then it decreased with the increase of writing time. In the grating growing and dropping process, the relation between erasing time and grating diffraction signal was studied. For the former, the diffraction signal increased firstly, then decreased with the increase of the erasing time; for the latter, a decrease in the intensity of the diffraction signal was observed. A possible explanation is that pressure-driven mass transport induced from photo-isomerization which causes a change on the surface to form a surface-relief grating. However the surface-relief grating partly counteracts the phase-grating because of the two gratings with a phase difference of  $\pi$ .

**Key words** N-salicylideneaniline, optical isomerization, holographic grating, surface-relief grating

## 1 引 言

计算机工业的飞速发展与广泛应用,为光盘存储技术提供了美好的应用前景。目前,光盘存储技术由于一系列突出的优点,在声像、计算机、电子出版等方面得到了广泛的应用,已成为光电子产业的

主要支柱<sup>[1]</sup>。可录光盘(CD-R)因允许用户自行记录文字、声音、图像等信息,是近年来开发出的较成功的光盘存储产品,现已投入大规模的生产与应用,商业利润巨大。在光盘存储技术的发展过程中,开发性能优异的存储材料一直是问题的关键和核心。有机染料作为光盘存储介质的应用正受到越来越多的重视,尤其是在可擦除型光盘的开发与应用中。

本文着重研究了 N-邻羟基亚甲基苯胺(SA)在可见光区的光存储性能。SA 是典型的水杨醛缩苯

\* 吉林省科技厅应用基础资助课题。

\*\* 通信联系人。

胺类化合物,具有光致异构特性。常温状态下,SA分子基态为稳定的烯醇构型,在紫外光照射下,SA分子内的质子受激迁移形成较不稳定的酮构型。当用可见光照射或加热时,可实现由酮构型到烯醇构型的转化<sup>[2]</sup>。本文利用SA的光异构特性,在可见光区实现了可擦除光存储,并研究了光栅写入和擦除的动力学过程。

## 2 实 验

本实验所用的SA为淡黄色粉末,由东京化成公司生产。选用分析纯的三氯甲烷作溶剂,因为三氯甲烷对选用的SA和PMMA有良好的溶解性,具有适当的粘度和挥发性。将一定量的SA和PMMA分别溶于三氯甲烷有机溶剂中,按所需浓度以一定比例混合搅拌,静置几个小时,待溶液无气泡后,均匀旋涂于载波片上,将载波片密封于蒸发皿中,在干燥箱中放十个小时后即获得具有所需浓度的光学薄膜。本实验所用样品的浓度为3.5wt.%,厚度约为30  $\mu\text{m}$ 。

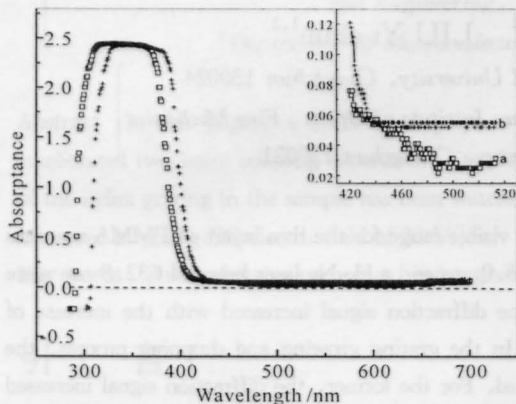


图1 样品的吸收谱,无紫外光辐照( $\square$ )和被紫外光辐照10分钟( $\times$ )。插图表示吸收谱的放大图,波长在410 nm到550 nm范围变化,无紫外光辐照(a),被紫外光辐照10分钟(b)

Fig.1 Absorption spectra of the SA thin film. ( $\square$ ) without UV-light irradiation, ( $\times$ ) irradiated with UV-light for ten minutes. The inset shows the enlarged view of the absorption spectra in the range of 410 to 550 nm. (a) without UV-light irradiation; (b) irradiated with UV-light for ten minutes

图1是样品的可见-紫外吸收光谱,用岛津公司生产的UV-360型光谱仪测量。其中方框线由常温条件下获得,十字花线是经365.0 nm紫外光辐照十分钟后获得;插图是410~550 nm波段该吸收谱的放大图,a、b线分别是常温和经紫外光辐照十分

钟后获得的吸收谱。光存储实验在室温条件下进行,写入光和擦除光均为波长488.0 nm的 $\text{Ar}^+$ 激光,读出光为波长632.8 nm的He-Ne激光。

实验装置如图2所示,光束1为读出光,两束写入光束2与3之间的夹角为 $10^\circ$ ,两束写入光和读出光光斑大小相同,汇聚于样品的同一点上,衍射信号由CCD接收并进入微机进行数据采集分析。

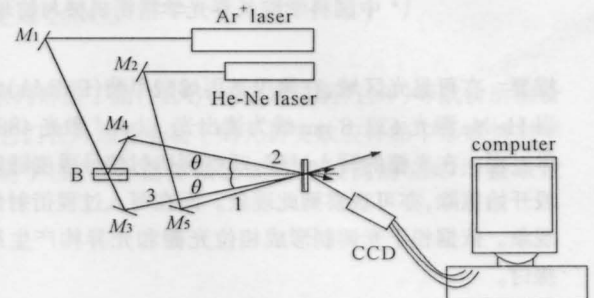


图2 光存储实验装置图。 $M_1 \sim M_5$ 为反射镜, B为半反半透镜

Fig.2 Schematic setup of the holographic storage.  $M_1 \sim M_5$ : reflector; B: split beam mirror

## 3 结果和讨论

实验获得的光栅生长曲线如图3所示,横轴代表写入时间,纵轴代表一级衍射信号的强度。

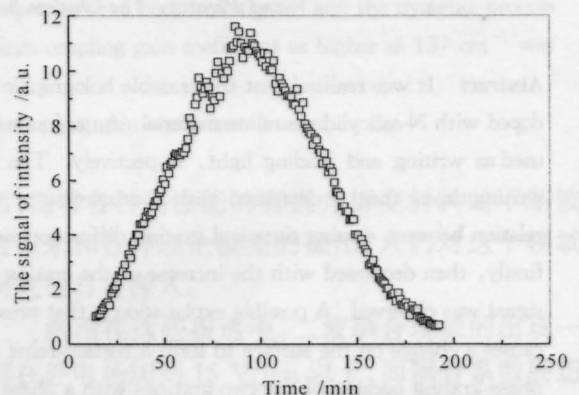


图3 衍射信号强度与写入时间的变化关系。功率为0.5 mW的He-Ne激光作读出光, $\text{Ar}^+$ 激光作写入光,写入光功率是4.0 mW

Fig.3 Intensity of the diffraction signal as a function of writing time with writing powers of 4.0 mW. The power of the He-Ne laser used for the readout is 0.5 mW

其实验条件为:写入光是波长为488.0 nm的 $\text{Ar}^+$ 激光,功率是4.0 mW;读出光是632.8 nm的He-Ne激光,功率为0.5 mW。由图可见,一级衍射信号的强度随写入时间的增加,呈现先增强后减弱的趋势。其机理可作如下分析:首先从SA/PMMA样品的吸收谱可见,经365.0 nm紫外光辐照十分

钟后,SA样品的吸收谱发生红移,对488.0 nm光的吸收增强。这说明该材料发生了光异构,SA分子由烯醇构型转化成酮构型。尽管酮构型SA分子不稳定<sup>[3]</sup>,但在室温条件下,由于热效应,SA分子的烯醇构型会被热激发到酮构型<sup>[4]</sup>,因而在SA/PMMA样品中,存在一定量的酮构型分子。当两束强度相同的平行线偏振光作为写入光照射到样品上,会在样品的表面形成明暗相间的干涉条纹。处于条纹亮区酮构型的SA分子吸收2.54 eV的能量,会发生有效的光异构过程转变成烯醇构型。由于SA分子是对光偏振敏感的材料<sup>[2]</sup>,一部分酮构型的SA分子吸收能量后,其主轴将按偏振光电矢量方向排列,形成分子取向相位光栅<sup>[5,6]</sup>。另一方面,由于SA分子的两构型自由体积不同,光异构使SA分子产生自由体积变化,并因此而产生了光致异构压力,沿某一方向 $x$ 的压力可表示为

$$P_x = \{B(FV_{\text{enol}} - FV_{\text{keto}}/FV_{\text{keto}}) \cdot I_0 \cdot n_0 + P_\sigma\} I_x A_x n_0 \quad (1)$$

其中 $B$ 是常数,可由实验条件确定, $FV_{\text{enol}}$ 和 $FV_{\text{keto}}$ 分别是烯醇和酮构型SA分子的自由体积, $P_\sigma$ 是因表面张力 $\sigma$ 形成的恢复力, $n_0$ 是在单位功率圆偏振光辐照下醇构型分子的浓度, $A_x$ 是归一化偏振系数<sup>[7,8]</sup>。

因为光照区光强呈高斯形分布,根据(1)式,可知在光强最大的亮条纹中心, $P_x$ 最大;在光强小的暗条纹区, $P_x$ 很小,理想状态下,可认为是零。 $P_x$ 的这种不均匀分布导致沿 $x$ 方向产生了力的梯度 $f(x)$ [如图4所示, $I(x)$ 表示光强, $E(x)$ 表示光场, $f(x)$ 表示力的梯度,箭头表示力梯度的方向, $dE(x)/dx$ 表示沿 $x$ 方向光场的梯度, $S(x)$ 表示表面光栅]由图4可见,在亮条纹中心,光场梯度改变了方向,力梯度的方向也随之改变,不难想象亮区的SA分子在 $f(x)$ 的作用下,将向两边扩散,最后堆积在暗条纹处,形成了凸起;由于分子移出,亮区薄膜表面就会形成凹陷。这种凸起凹陷的周期性分布就形成了表面光栅。不难发现表面光栅与干涉场光强分布具有位相差 $\pi$ 。而分子取向光栅与干涉场光强分布同相,因此,表面光栅与分子取向相位光栅有位相差 $\pi$ <sup>[9]</sup>。我们观察到的现象正是相位光栅和表面光栅共同作用,效果相消的结果。这是因为表面光栅的形成会影响相位光栅的增长,两者均按正弦分布,周期相同,且位相相差 $\pi$ ,故彼此相消<sup>[9-11]</sup>。在光栅

生长的初始阶段,相位光栅占主导地位,增长快于表面光栅,结果导致复合光栅逐渐增强,衍射信号逐渐增强。随着写入时间的增加,光致异构过程使醇分子浓度增大,扩散作用加强,表面光栅增强;又由于干涉场亮区分子的取向逐渐趋于饱和,相位光栅增长缓慢,因此复合光栅变化缓慢,衍射信号趋于饱和。写入时间进一步增加时,表面光栅增长较快,并逐渐占优势,而相位光栅趋于稳定,表面光栅逐渐抵消了相位光栅,复合光栅逐渐减弱,因此衍射信号逐渐减弱。

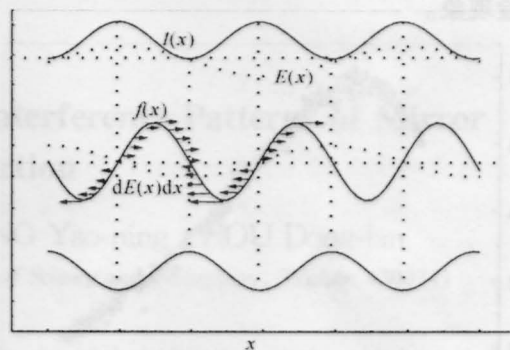


图4 光场、光异构压力梯度以及光栅位相变化示意图

Fig. 4 The optical field, the gradient of force and the grating phase-shift analyses

为了进一步理解SA材料的光存储特性,我们还在写入过程衍射信号增强阶段进行了擦除实验。其中写入过程条件为:写入光和读出光的功率均为2.2 mW;擦除过程实验条件为:擦除光功率是4.0 mW,读出光功率是2.2 mW。图5是获得的实验曲线,它表示在写入过程衍射信号强度增长阶段开始擦除时,一级衍射信号强度随擦除时间呈先增强后减弱的变化趋势。因为当用一束 $\text{Ar}^+$ 激光进行擦除时,光将均匀分布在样品的记录区,使记录区各处光强相同。由光异构压力的表达式可见,在整个记录区内光强相同,则异构压力相同,没有产生压力梯度,不会发生质量输运过程。这就导致在整个擦除过程中,表面光栅的增长受到了抑制,所以相位光栅在擦除过程中起主导作用。而在写入过程衍射信号强度增强阶段擦除时,相位光栅正处于增长阶段。擦除光在记录区的均匀分布,使记录区的分子吸收能量,主轴将按擦除光的偏振电矢量方向排列。由于擦除光偏振方向与写入光的偏振方向相同,所以原来记录亮区的分子取向被加强,而原来暗区的分子也逐渐被擦除光调制发生取向,亮区分子取向的效果会使两区折射率调制幅度增大,导致相位光栅增强;而暗区分子取向的效果会使两区折射率调制

幅度减小,致使相位光栅变弱。而我们观察的现象是相位光栅和表面光栅作用相消的结果。在擦除的初始阶段,亮区分子取向增强占优势使相位光栅增强,相位光栅和表面光栅作用形成的复合光栅增强,衍射信号增强。随着擦除时间的增加,亮区分子取向缓慢,亮暗区分子取向的结果使相位光栅不再增长,复合光栅趋于稳定,衍射信号趋于饱和。当擦除时间进一步增长时,暗区分子取向增长逐渐占优势,而亮区分子取向趋于饱和,相位光栅减弱,复合光栅减弱,此时衍射信号变弱。所以,我们能够观察到上述实验现象。

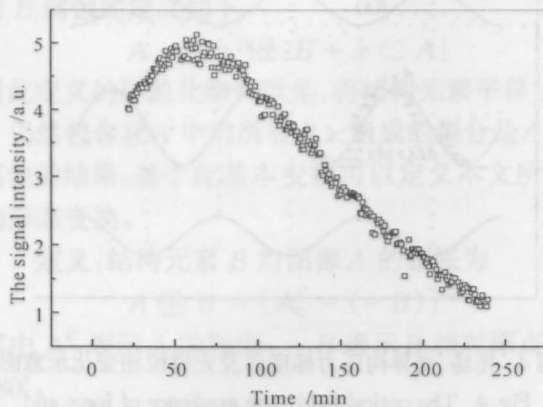


图5 衍射信号强度与擦除时间的变化关系。在写入过程衍射信号强度增长时进行擦除,写入过程中,写入光和读出光的功率均为 2.2 mW;擦除过程中,擦除光功率是 4.0 mW,读出光功率是 2.2 mW

Fig.5 Intensity of the diffraction signals versus the time with powers of erasing light 4.0 mW. The process carried out when the intensity of the signal grew strong during the writing process with the writing light of 2.2 mW. The power of the He-Ne laser used for the readout is 2.2 mW

此外,当写入过程的衍射信号强度已经减弱时,关闭一束写入光,另一束光作为擦除光,我们还观察到了光栅的一级衍射信号强度直接减弱的现象(如图6所示)。对应的实验条件为:写入光和擦除光功率均为 30.0 mW,读出光功率为 17.0 mW。从对写入过程衍射信号强度随时间的变化关系可知,在写入过程中衍射信号开始减弱时,相位光栅已经饱和,并且强度大于表面光栅。而表面光栅增长变快,强度逐渐增大,两者作用效果相消导致复合光栅减弱。此时进行擦除,擦除光在原干涉场中的均匀分布抑制了表面光栅的生长。同时由于相位光栅已经饱和,原干涉场亮区分子取向已处于平衡状态,擦除光仅使暗区的分子发生取向,结果导致明暗区折射率变化幅度减小,相位光栅减弱。由于两光栅效果相

消,结果复合光栅依然减弱。因此,在这种实验条件下,我们仍可观察到衍射信号强度随擦除时间直接减弱的现象。

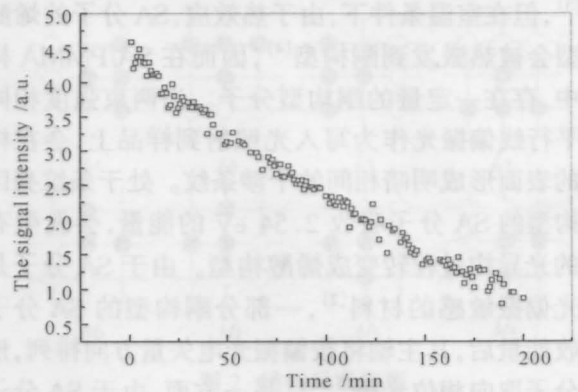


图6 衍射信号强度与擦除时间的变化关系。在写入过程衍射信号强度减弱时进行擦除,写入过程中,写入光功率为 30.0 mW,读出光功率是 17.0 mW;擦除过程中,擦除光功率为 30.0 mW,读出光功率是 17.0 mW

Fig.6 Intensity of the diffraction signals versus the time with powers of erasing light 30.0 mW. The process carried out when the intensity of the signal grew weak during the writing process with the writing light of 30.0 mW. The power of the He-Ne laser used for the readout is 17.0 mW

## 4 结 论

实验表明,邻羟基亚甲基苯胺(SA)在可见光区具有可擦除光存储特性。本文依据光致异构产生异构压力梯度形成分子扩散和相干光调制形成相位光栅机制,对写入和擦除过程中光栅的一级衍射信号随时间的变化关系进行了解释,提出上述现象是相位光栅和表面光栅作用相消的结果。在写入过程的初始阶段,分子取向相位光栅增长速度快于表面光栅增长,两者相消的结果是复合光栅不断增强;随着时间的增长,分子取向相位光栅生长缓慢或已近饱和,而表面光栅增长速度变快,两光栅相消的结果导致复合光栅逐渐变弱。所以在写入过程,一级衍射信号强度随时间先增强后减弱。在写入过程衍射信号增强阶段开始擦除,由于擦除光对表面光栅的抑制作用,表面光栅不再增长,而原干涉条纹亮区的光异构过程尚未达到动态平衡,所以擦除光会同时使干涉场内亮暗区的 SA 分子取向,导致两区折射率变化幅度先增大后变小,相位光栅先增强后减弱。在此阶段,两光栅相消的结果会导致复合光栅先增强后减弱,因而我们可以观察到衍射信号强度先增

强后减弱的现象。在写入过程衍射信号强度减弱时开始擦除,由于写入光功率一定的情况下,发生光异构的分子数是一定的,因而取向的分子数是一定的,此时原干涉区亮条纹内分子不再变化,而暗条纹区分子却不断取向,结果导致亮暗区折射率变化幅度减小,相位光栅减弱。相位光栅和受抑制的表面光栅相消的结果导致复合光栅也减弱,所以我们可以观察到衍射信号直接减弱的现象。

参 考 文 献

- 1 干福熹 主编. 数字光盘存储技术. 北京: 科学出版社, 1998
- 2 M. Y. Shen, L. Z. Zhao, T. Goto *et al.*. Polarization dependence of photochromism in an *N*-salicylideneaniline single crystal. *J. Chemical Physics*, 2000, **5**(112):1~8
- 3 B. Y. R. Destro, A. Gavezzotti, M. Simonetta. Salicylideneaniline. *Acta Cryst.*, 1978, **B34**:2867~2869
- 4 Taro Sekikawa, Takayoshi Kobayashi, Tamotsu Inabe. Femtosecond fluorescence study of the substitution effect on the proton transfer in thermochromic Salicylideneaniline crystals. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**:644~649
- 5 Liu Yichun, Wang Haiyu, Tian Mingzhen *et al.*. Multiple-hologram storage for thin layers of Methyl Orange

- dyes in polyvinyl alcohol matrices. *Opt. Lett.*, 1995, **20** (13):1~3
- 6 J. J. A. Couture, R. A. Lessard. Modulation transfer function measurements for thin layers of azo dyes in PVA matrix used as an optical recording material. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(16):3368~3374
- 7 C. J. Barrett, P. L. Rochon, A. L. Natansohn. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers. *J. Chemical Phys.*, 1998, **109** (4):1505~1516
- 8 C. J. Barrett, A. Natansohn, P. L. Rochon. Mechanism of optically inscribed high - efficiency diffraction gratings in azo polymer films. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**:8836~8842
- 9 X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar *et al.*. Polarization dependent recordings of surface relief gratings on azobenzene containing polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(19):2618~2620
- 10 P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn. Optically induced surface graings on azoaromatic polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(2):136~138
- 11 N. C. R. Holme, L. Nikolova, P. S. Ramanujam *et al.*. An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(12):1518~1520

3 实验结果及讨论

3.1 厚度增强因子随激光强度的变化。随着激光强度增加,晶体的衍射效率也随之增加,当激光强度达到一定值后,衍射效率不再增加,而是开始下降。这说明晶体的衍射效率与激光强度之间存在一个最佳值。为了研究在不同激光强度下衍射效率的变化,我们进行了如下实验:将晶体置于激光束中,记录衍射效率随激光强度的变化。实验结果表明,当激光强度为 10 mW/cm<sup>2</sup> 时,衍射效率达到最大值,为 15%。当激光强度继续增加时,衍射效率开始下降,在 20 mW/cm<sup>2</sup> 时,衍射效率为 10%。在 30 mW/cm<sup>2</sup> 时,衍射效率为 5%。在 40 mW/cm<sup>2</sup> 时,衍射效率为 2%。在 50 mW/cm<sup>2</sup> 时,衍射效率为 1%。这说明晶体的衍射效率与激光强度之间存在一个最佳值,为 10 mW/cm<sup>2</sup>。当激光强度超过这个最佳值时,衍射效率开始下降。这可能是因为激光强度过高会导致晶体的光致异构反应过于剧烈,从而破坏了晶体的有序结构,导致衍射效率下降。因此,在光存储应用中,应该选择适当的激光强度,以获得最佳的衍射效率。

3.2 厚度增强因子随激光压力的变化。随着激光压力的增加,晶体的衍射效率也随之增加,当激光压力达到一定值后,衍射效率不再增加,而是开始下降。这说明晶体的衍射效率与激光压力之间存在一个最佳值。为了研究在不同激光压力下衍射效率的变化,我们进行了如下实验:将晶体置于激光束中,记录衍射效率随激光压力的变化。实验结果表明,当激光压力为 10 MPa 时,衍射效率达到最大值,为 15%。当激光压力继续增加时,衍射效率开始下降,在 20 MPa 时,衍射效率为 10%。在 30 MPa 时,衍射效率为 5%。在 40 MPa 时,衍射效率为 2%。在 50 MPa 时,衍射效率为 1%。这说明晶体的衍射效率与激光压力之间存在一个最佳值,为 10 MPa。当激光压力超过这个最佳值时,衍射效率开始下降。这可能是因为激光压力过高会导致晶体的光致异构反应过于剧烈,从而破坏了晶体的有序结构,导致衍射效率下降。因此,在光存储应用中,应该选择适当的激光压力,以获得最佳的衍射效率。