

文章编号: 0258-7025(2004)07-0820-05

光存储用偶氮镍螯合物染料的光学 与热学性质研究

魏 斌, 吴谊群, 顾冬红, 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 分别对三种以 4-甲基噻唑、苯并噻唑和 6-甲基苯并噻唑作为重氮组份, 以 3-二乙氨基苯酚作为偶合组份的偶氮染料的镍螯合物的光谱、热学性质和薄膜的光学常数(复折射率 $N = n + ik$) 及光存储性能进行了研究。结果表明, 以 4-甲基噻唑作为重氮组份的偶氮镍螯合物在激光工作波长 650 nm 处具有较高的折射率指数 ($n = 2.46$) 和较小的消光系数 ($k = 0.18$), 在 330℃ 左右分解, 而且分解曲线陡峭。光盘静态测试仪的测试结果表明该染料薄膜在较低的写入功率和较窄的脉冲下, 可以获得大的反射率对比度。该染料有望作为高密度可录光盘(DVD-R)的记录介质。

关键词 光电材料; 偶氮镍螯合物; 光存储介质; 光学性质; 热学性质

中图分类号 TP333.4 2; TQ 594 **文献标识码** A

Optical and Thermal Properties of Nickel-Azo Complexes for Optical Storage

WEI Bin, WU Yi-qun, GU Dong-hong, GAN Fu-xi

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

Abstract The ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectra, optical constants (complex refractive index $N = n + ik$) of the thin films and thermal characterizations of three kinds of novel nickel-azo dyes based on 4-methylthiazole, benzothiazole and 6-methylbenzothiazole were investigated. Particularly, a dye based on 4-methylthiazole, with higher refractive index $n = 2.46$ and lower extinction coefficient $k = 0.18$ at the wavelength 650 nm and a sharp threshold of thermal decomposition at 330℃ was obtained. The results of the static optical recording test indicated that higher reflectivity contrast can be obtained at a low laser power and narrow pulse width for a single layer of the dye film based on 4-methylthiazole. These results demonstrate that the nickel-azo dye is a promising candidate as a recording medium of digital versatile disc-recordable (DVD-R).

Key words optoelectronic material; nickel-azo complex; optical recording medium; optical properties; thermal properties

1 引 言

由于大容量(单面容量 4.7 Gbit, 是 CD-R 的 7 倍)和很好的兼容性(与 DVD-ROM, DVD-RW 等兼容), 可录数字多用光盘(Digital Versatile Disc-Recordable, DVD-R)已成为目前光存储技术的研

发重点。记录介质一直是高密度可录光盘的关键技术。可以用作 DVD-R 光盘记录介质的染料有花菁、亚酞菁和偶氮染料^[1~3]。花菁染料的光热稳定不好, 存储寿命短; 亚酞菁分解温度高, 灵敏度低, 而且亚酞菁在有机溶剂中溶解度差, 不易旋涂制膜。偶氮光盘染料在最近几年发展迅速, 国外已有多个

收稿日期: 2003-04-07; 收到修改稿日期: 2003-05-26

基金项目: 国家 863 计划(2001AA313010)资助项目。

作者简介: 魏 斌(1975—), 男, 陕西宝鸡人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事有机光存储介质的研究。E-mail: weibin_siom@hotmail.com

专利报道^[1]。光盘的记录和读出性能与记录介质的光学和热学性质密切相关,但对偶氮镍螯合物的光学、热学性质和存储性能的报道并不多见。基于以上考虑,对合成的三种新型偶氮金属螯合物染料的光谱、热学性能、薄膜的光学常数和存储性能进行了研究,讨论了染料光谱和热分解特性的影响因素,为激光工作波长为 650 nm 的高密度可录光盘记录介质的筛选与应用提供依据。

2 实 验

2.1 样品制备

三种分别以 4-甲基噻唑、苯并噻唑和 6-甲基苯并噻唑作为重氮组份,以 3-二乙氨基苯酚作为偶合组份的短波长偶氮染料的镍螯合物的分子式结构如图 1 所示。三种螯合物染料依次用 Ni-MTADP, Ni-BTADP 和 Ni-MBTADP 表示;对应的非螯合物偶氮依次用 MTADP, BTADP 和 MBTADP 表示。其合成方法将另文报道。将金属螯合物溶于四氧丙醇中,制得 30 mg/mL 的溶液。用孔径为 0.22 μm 的微孔过滤器过滤,得到旋涂液。在室温下,分别在直径为 30 mm 的 K9 玻璃片和单晶硅片上采用旋涂仪制备薄膜。

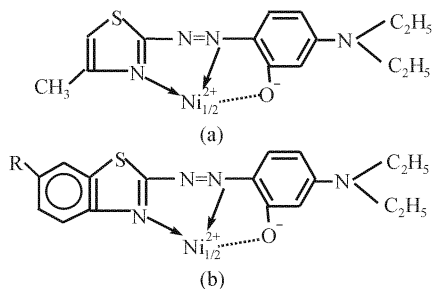


图 1 三种偶氮镍螯合物的分子结构

(a) Ni-MTADP;

(b) R=H 为 Ni-BTADP; R=CH₃ 为 Ni-MBTADP

Fig. 1 Molecular structures of the three nickel-azo complexes

(a) Ni-MTADP; (b) R=H for Ni-BTADP and R=CH₃ for Ni-MBTADP

2.2 实验仪器及测试方法

溶液以及薄膜的吸收光谱用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/Vis/NIR 型光谱仪测量。椭圆偏振光谱测量在同步旋转起偏-检偏型的宽谱扫描全自动椭圆偏振光谱仪(RAP-I 型,复旦大学研制)上完成。热重分析采用 Perkin-Elmer Pyris 1 型热分析

仪测定。盘片的静态记录测试在自行研制的光盘静态记录仪上完成。

3 结果与讨论

3.1 光谱学性质

图 2(a), (b) 分别为三种非螯合偶氮染料及其金属螯合物在氯仿溶液或薄膜中的吸收光谱。三种非螯合偶氮染料在氯仿溶液中的吸收峰 λ_{max} 分别为 500 nm (MTADP), 506 nm (BTADP) 和 510 nm (MBTADP)。偶氮染料在可见光波段的吸收来源于偶氮基团的 $\pi\pi^*$ 跃迁。在偶氮苯中,这个吸收峰位于紫外区^[4]。相对于偶氮基团,接于其两端的噻唑基或苯并噻唑基和 3-二乙氨基苯酚都属于推电子基,这使得分子具有一定的共轭性, $\pi\pi^*$ 跃迁红移到了可见光区。由于苯并噻唑结构比噻唑结构的共轭体系大, BTADP 和 MBTADP 的 λ_{max} 比 MTADP 有所红移。MBTADP 的吸收峰比 BTADP 有 4 nm 的红移,这是因为甲基的超共轭效应。三种螯合物染料在氯仿中的吸收峰分别为 540 nm (Ni-MTADP), 536 nm (Ni-BTADP) 和 542 nm (Ni-MBTADP)。螯合物的吸收峰比对应的非螯合物红移了 30~40 nm,这是由于金属的 d 轨道和两个配体的偶氮基团 π 轨道的有效重叠而形成了一个更大的共轭体系。这个共轭体系导致了配位体-金属离子-配位体的电荷离域。偶氮基团的 π 电子离域化的增强势必导致吸收峰的红移。同时发现,含噻唑结构的螯合物红移 40 nm,而两个含苯并噻唑结构的螯合物红移 30 nm 左右。这可能是由于含噻唑结构的配位体的 π 轨道能与镍离子 d 轨道更好地交叠,电子的离域程度比含苯并噻唑结构的螯合物高。

与螯合物在溶液中的吸收光谱相比,薄膜的吸收峰有 10~20 nm 的红移,吸收带展宽,而且 Ni-MTADP 在长波边出现了明显的肩峰。这种光谱效应来源于偶氮金属螯合物分子间的耦合。光谱的形状和展宽程度与耦合程度密切相关。耦合所引起的光谱性质决定于几个因素,例如:分子间距、重叠位置、取代基及跃迁带的消光系数等。可以看出, Ni-BTADP 和 Ni-MBTADP 薄膜的吸收光谱在波长 610 nm 左右吸收强度小,峰形平坦。相比之下, Ni-MTADP 薄膜在长波边峰形陡峭,在 DVD-R 的工作波长 650 nm 处吸收小,从而可在此获得较高的反射率。

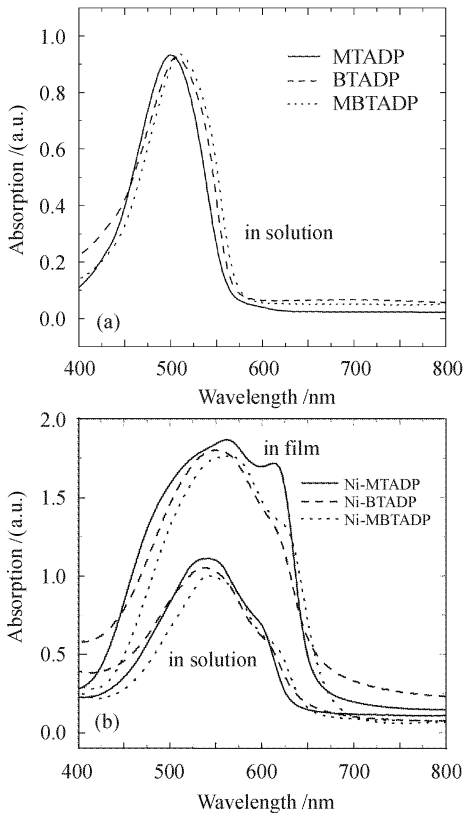


图2 非螯合偶氮染料在氯仿溶液中(a)和偶氮镍螯合物在溶液和薄膜中(b)的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of the three metal-free azo in chloroform solution (a) and the three nickel-azo complexes in chloroform solution and in films (b)

3.2 光学常数

染料薄膜的光学常数用复折射率 $N(N = n + ik)$ 表征。复折射率的实部(也称折射率指数)与色散有关,虚部(也称消光系数)用来衡量电磁波在介质中的损耗。图3(a),(b)分别给出由椭圆法测得的三种偶氮金属螯合物在400~800 nm波段的复折射率的实部和虚部值。详细原理参见文献[5]。由于三种偶氮镍螯合物薄膜共振波长和光谱形状的差异,薄膜的反常色散区域也发生了相应的变化,光学常数也有所差别。三种染料在DVD-R工作波长650 nm处的复折射率值分别为 $2.46 + i0.18$ (Ni-MTADP), $2.23 + i0.30$ (Ni-BTADP), $2.32 + i0.40$ (Ni-MBTADP)。Ni-MTADP的 n 值要比Ni-BTADP和Ni-MBTADP的大,这与Ni-MTADP薄膜在长波边具有明显的肩峰612 nm有关。Ni-MTADP的 k 值最小,这是由于该染料薄膜在650 nm处的吸收强度最小(k 与吸收系数 α 成正比,即有公式 $k = \alpha\lambda/4\pi$, λ 为波长)。三种染料的薄膜厚度

分别为145 nm(Ni-MTADP),119 nm(Ni-BTADP)和111 nm(Ni-MBTADP)。利用薄膜在650 nm处的复折射率可以计算出该波长处反射率与膜厚的关系曲线(激光从薄膜侧入射),如图4所示。可以看出,由于染料Ni-MTADP有较高的 n 值和较小的 k 值,在膜厚为60 nm左右获得了最高反射率(33%)。一般认为,在薄膜没有金属反射层的条件下,薄膜反射率值在30%~40%之间,这种材料可以作为DVD-R的记录层^[6,7]。

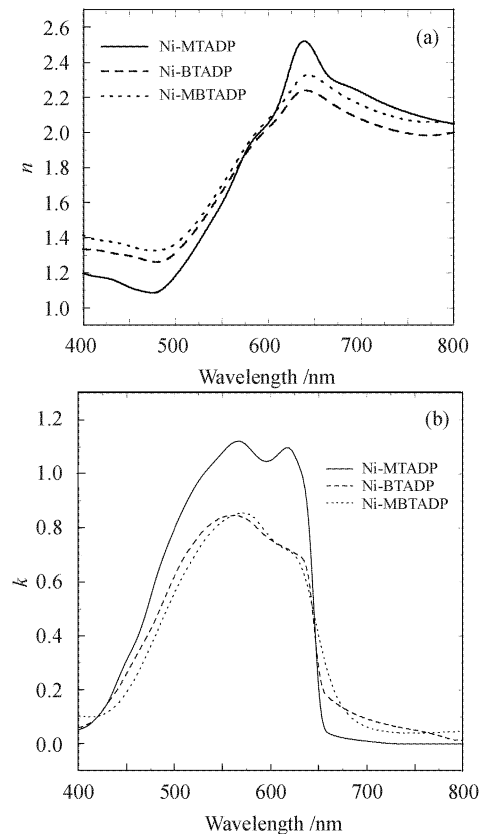


图3 偶氮镍螯合物薄膜的折射率指数 n (a)和消光系数 k (b)与波长的关系

Fig.3 Wavelength dependence of the refractive index n (a) and the extinction coefficient k (b) of the nickel-azo films

3.3 热分解特性

染料的热学特性也直接影响着光盘的记录/读出性能。染料具有适当高的分解温度和陡峭的热分解曲线,使得染料不仅有了一定的稳定性,而且能降低相邻记录点之间的热串扰,有助于形成小的记录点。但分解温度过高,则降低了材料的记录灵敏性,导致记录功率过高。一般认为对于DVD-R染料,分解温度在250~350°C是合适的^[8]。图5为三种

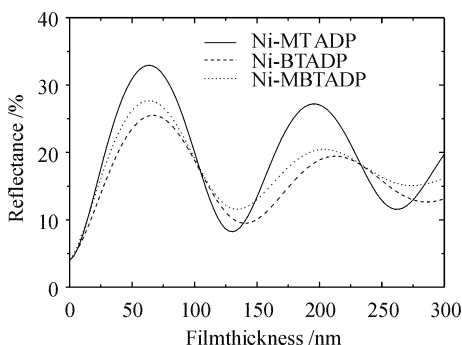


图 4 偶氮镍螯合物薄膜反射率与膜层厚度的关系
Fig. 4 Film thickness dependence of the calculated reflectance at 650 nm of the nickel-azo complexes

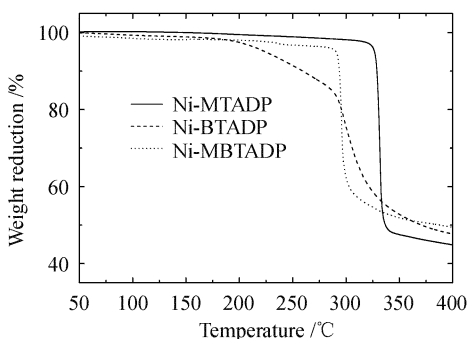


图 5 三种偶氮镍螯合物的热分解曲线
Fig. 5 TGA charts of the three nickel-azo complexes

染料的热重分析曲线。可以看出,染料 Ni-BTADP 在 202~321°C 之间分解,失重曲线平缓,分解温度区间宽;相比而言,Ni-MTADP 和 Ni-MBTADP 分别大约在 330°C 和 295°C 左右分解掉,而且失重曲线陡峭,分解温度区间仅为 5~10°C。可见,含噻唑结构的 Ni-MTADP 比其他两种含苯并噻唑结构的螯合物的热分解温度要高。含噻唑结构偶氮螯合物中电子的离域程度要比含苯并噻唑结构螯合物的高,所以前者表现出了更高的热稳定性。

由于染料 Ni-MTADP 和 Ni-MBTADP 有窄的热分解阈值,在激光束的作用下,熔融后的染料来不及向周围扩散就分解掉,所以有助于形成小且边缘清晰的记录点,有利于提高存储密度和降低信号抖动(jitter 值)。

3.4 静态记录性能

通过对三种偶氮金属螯合物染料的光学和热学性质的研究发现 Ni-MTADP 薄膜具有合适的光学和热学性质。我们选择该染料在玻璃基片上的单层旋涂膜研究其静态记录性能。

光盘静态测试装置图如图 6 所示。以有机染料

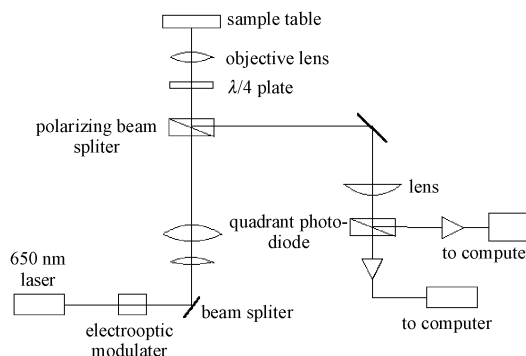


图 6 光盘静态测试装置图
Fig. 6 Schematic experimental set-up of a red-light static optical disc tester

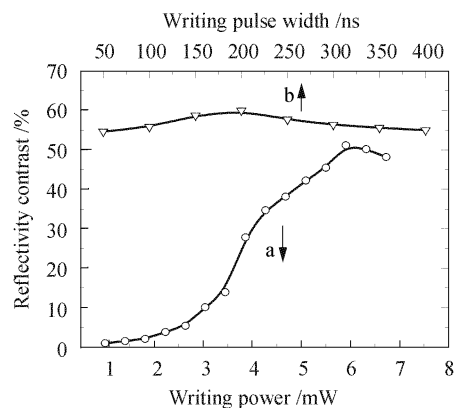


图 7 反射率对比度与(a) 记录功率(脉宽为 350 ns)及(b) 记录脉宽(功率为 4.3 mW)的关系曲线
Fig. 7 Plots of the reflectivity contrast versus writing power at writing pulse width of 350 ns (a); and versus writing pulse width at writing power of 4.3 mW (b)

作为记录介质的可录光盘的记录方式属光-热记录模式,即载有信息的调制激光束通过物镜聚焦在光盘存储介质上,记录介质在短时间内发生快速变形、熔化和分解等物理/化学过程而形成不可逆的记录点。记录点处与未记录点处对光的反射率有较大差别,用低功率密度的激光读取信息。利用光盘静态记录仪测量染料薄膜同一点在激光作用前后的反射率,从而给出反射率对比度 C 。 C 表述为: $C = 2|R_f - R_i| / |R_f + R_i|$, R_i 和 R_f 分别表示激光写入前后薄膜同一点处的反射率。所使用的光盘静态记录仪采用与 DVD-R 工作波长相同的光源,激光从薄膜侧入射,聚焦到薄膜上的光斑直径约 $1 \mu\text{m}$,光强呈高斯分布。记录脉宽在 50~450 ns 之间,功率在 1~7 mW 之间,读出激光功率为 1 mW,脉宽为 200 ns。

图 7 给出染料反射率对比度与记录脉宽及功率的关系。图 7 中的曲线 a 表示在记录脉宽(350 ns)一定的条件下,当记录功率为 5.9 mW 时,反射率对比达到最大 51%。从曲线 b 可以看出,在记录功率为 4.3 mW 时,反射率对比度开始随着脉宽的增大而增大,在 200 ns 时达到了最大值 60%,然后又随着脉宽的增大而减小。

4 结 论

研究了三种以 4-甲基噻唑、苯并噻唑和 6-甲基苯并噻唑作为重氮组份,以 3-二乙氨基苯酚作为偶合组份的偶氮染料的镍螯合物的吸收光谱、热学性质、薄膜的光学常数和光存储性能。采用电子共轭理论讨论了三种不同结构的偶氮镍螯合物的吸收光谱和热分解特性。结果表明,以 4-甲基噻唑作为重氮组份的偶氮金属螯合物具有合适的吸收光谱和光学常数,热分解温度适当,分解曲线陡峭。光盘静态测试仪的测试结果也表明该染料薄膜在较低的写入功率和较窄的脉冲下,可以获得大的反射率对比度。所以,该染料有望作为 DVD-R 光盘存储介质。

参 考 文 献

- 1 Wei Bin, Wu Yiqun, Gu Donghong *et al.*. Azo dye: a new optical disc media with high-density multi-function recording performance [J]. *Functional Materials*, 2003, **34**(1):1~4
魏 斌,吴谊群,顾冬红等. 偶氮染料:新型高密度、多功能光盘存储介质[J]. *功能材料*, 2003, **34**(1):1~4
- 2 Dong Xuying, Gan Fuxi, Gu Donghong *et al.*. Thermal and optical properties of cyanine dye for high density digital versatile disc-recordable (DVD-R) [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **B9**(4): 349~355
- 3 Yang Wang, Donghong Gu, Fuxi Gan. Subphthalocyanine films studied with spectroscopic ellipsometry [J]. *Opt. Commun.*, 2000, **183**:445~450
- 4 J. Griffiths. Photochemistry of azobenzene and its derivatives [J]. *J. Chem. Soc. Rev.*, 1972, [STHZ]1(4):481~493
- 5 Liangyao Chen, Xingwei Feng, Yi Su *et al.*. Improved rotating analyzer-polarizer type of scanning ellipsometer [J]. *Thin Solid Films*, 1993, **234**(1/2):385~389
- 6 Fuxi Gan, Lisong Hou, Guangbin Wang *et al.*. Optical and recording properties of short wavelength optical storage materials [J]. *Mat. Sci. and Eng.*, 2000, **B76**:63~68
- 7 A. H. M. Holtslag, E. F. McCord, G. H. Werumeus Buning. Recording mechanism of overcoated metallized dye layers on polycarbonate substrates [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31** (Part. 1, 2B):484~493
- 8 Y. Suzuki, M. Horie, Y. Okamoto *et al.*. Thermal and optical properties of metal azo dyes for digital video disc-recordable discs [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(Part. 1, 4B):2084~2088