

文章编号: 0258-7025(2005)01-0092-05

双光子吸收光致变色三维光存储实验研究

唐火红¹, 周拥军¹, 蒋中伟¹, 黄文浩¹, 夏安东^{1,2}, 孙 梵³, 张复实³

¹ 中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 安徽 合肥 230026
² 中国科学院化学所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080; ³ 清华大学化学系, 北京 100084

摘要 介绍了双光子吸收光致变色光存储的存储原理, 利用单光束双光子吸收三维光存储和反射式荧光共焦扫描读出实验装置, 分别进行了写入激光功率、曝光时间和存储深度不同时双光子吸收光致变色三维光信息存储特性(读出信号强度和存储点尺寸)的实验研究。结果表明, 读出信号强度主要取决于写入时的激光功率和曝光时间。读出信号强度在激光功率较低时与写入激光功率的平方成正比, 而当写入激光功率大于一定值时, 读出信号强度达到了饱和。读出信号强度随着曝光时间的增加也明显地呈现出饱和效应。此外, 读出信号强度随着存储深度的增加明显地减弱了。存储点尺寸随着写入激光功率的增大、曝光时间的增长也迅速增大。较高的写入激光功率和较短的曝光时间有利于信息的高速存储。

关键词 信息光学; 三维光存储; 双光子吸收; 光致变色; 信号强度; 存储点尺寸

中图分类号 TQ 591 **文献标识码** A

Experimental Study on Photochromic Three-Dimensional Optical Storage under Two-Photon Absorption

TANG Huo-hong¹, ZHOU Yong-jun¹, JIANG Zhong-wei¹, HUANG Wen-hao¹,
XIA An-dong^{1,2}, SUN Fan³, ZHANG Fu-shi³

¹ *Precise Machinery and Precise Instrument Department, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China*
² *State Key Lab of Molecular Reaction Dynamics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*
³ *Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

Abstract The storage mechanism of photochromic three-dimensional optical storage under two-photon absorption is presented. The experiments on the effect of writing power, exposure time and recording depth on the contrast of the readout signal intensity and bit size were carried out by use of three-dimensional optical memory setup with single-beam two-photon and a reflection confocal scanning readout setup. The results show that the signal intensity and the bit size of the recorded bits depend strongly on the writing power and exposure time. The signal intensity initially shows an I^2 dependence on power, followed by saturation. The saturation effect is also evident as exposure time is longer. Bit size is increased with writing power or exposure time increased. Furthermore, signal intensity is decreased with an increase in recording depth. Storage rate is higher by use of higher power and shorter exposure time.

Key words information optics; three-dimensional optical storage; two-photon absorption; photochromic; signal intensity; bit size

收稿日期: 2003-08-11; 收到修改稿日期: 2003-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 50275140)和国家 863 计划(MEMS2003AA404050)资助项目。

作者简介: 唐火红(1973—), 男, 安徽池洲人, 中国科学技术大学精密机械与精密仪器系博士研究生, 主要从事高密度光信息存储技术的研究。E-mail: tanghh@mail.ustc.edu.cn

1 引言

二维光存储在衍射效应的制约下,光存储点的尺寸大约只能降低到光波长的一半,目前传统的二维光存储几乎达到了这一极限($\sim 10^9$ Bits/cm²),存储密度难以进一步提高,已不能满足现代社会高速发展的信息技术要求。三维光存储作为提高存储密度的方式之一,理论上可将信息位存储于 λ^3 (λ 为写入激光的波长)的体积内,存储密度可达 $10^{12} \sim 10^{13}$ Bits/cm³。双光子过程应用于三维数据存储技术^[1]出现后,三维光信息存储得以实现,现已广泛地在光致折变^[2,3]、光致聚合^[4~6]、光致漂白^[7,8]、光致变色材料^[1,9~11]以及透明^[12~14]的材料中得到应用。由于双光子吸收是非线性吸收,双光子吸收几率与作用光强的平方成正比,使得只有位于光强度很高的焦点周围极小的区域内 λ^3 (λ 为写入激光的波长)的存储介质受到激发,双光子吸收激发引起这一小范围存储介质的光学性质发生了化学物理变化,光束途经的其他部分几乎不受影响,因此能够将信息写到某一焦平面层而不会严重干扰光束途经邻近层,可以将存储密度提高几个数量级,从而实现了双光子吸收的三维光存储。光致变色材料作为双光子吸收三维光存储介质具有可擦可重写性,已成为三维光存储研究中的重要课题之一。本文将就光致变色材料在写入激光功率、曝光时间和存储深度不同时双光子吸收三维光存储特性(读出信号强度和存储点尺寸),利用自行研制的单光束双光子三维光存储和反射式共焦扫描读出实验装置,分别进行了实验研究,并对实验结果进行了分析比较。

2 双光子吸收光致变色存储原理

光致变色材料作为光存储介质一般具有光学双稳态效应(A态和B态),A态和B态具有完全不同的吸收光谱。A态在适合的光子(λ_1)作用下发生化学变化,形成了结构不同的另一种稳定状态(B态),B态在另一种光子(λ_2)或热的作用下,又返回到起始的稳定状态(A态),如方程(1)所示。光致变色存储即是根据这一光学现象,以这两种稳定状态来表示数字“0”(A态)和“1”(B态),从而实现了光信息的存储。读出时,用两种波长(λ_1, λ_2)之一的激光以较小功率扫描,通过检测反射率变化或荧光效应实现存储信息的读出



双光子吸收三维光致变色存储的必要条件是双光子光致变色反应,如方程(2)所示



此外,为了存储信息的读出,材料还需具有荧光特性。

双光子光致变色反应是A态吸收两个光子 λ_3 和 λ_4 (相当于单光子 λ_1),发生光致变色反应,转变为B态, λ_3 和 λ_4 既可以是等能量的光子,也可以是不等能量的光子。任何一个光子(λ_3 或 λ_4)都可以穿透存储介质(A态)而不被吸收,只有当两个光子聚焦于一点,双光子能量共振叠加时才会导致光致变色反应发生(转变为B态),从而将信息“1”存储在聚焦点处。读出时一般使用较长波长(大于 λ_1)的激光对存储介质进行扫描,处于状态“1”(B态)的分子在该波长激光的照射下会发出荧光,而处于状态“0”(A态)的分子则不会,因此通过检测读出光照射下介质的荧光效应就可以读出被存储的信息。

3 实验系统与材料

单光束双光子三维光存储系统如图1所示。二极管固体激光器输出532 nm的连续光作为Ti:sapphire(掺钛蓝宝石)激光器的抽运源,Ti:sapphire激光器用于双光子写入光源,其中心波长为800 nm,脉宽为80 fs,重复频率为80 MHz。当系统工作时,800 nm脉冲激光经过滤色、衰减和准直扩束后,由高数值孔径物镜(40 \times , NA=0.66)聚焦在存储介质上,PZT扫描台在计算机的控制下,使存储介质在xy平面进行扫描式移动和在z方向

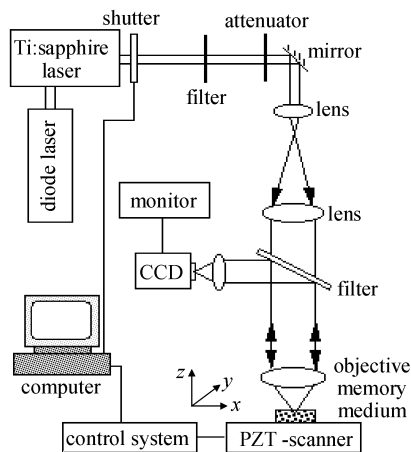


图1 单光束双光子三维光存储系统
Fig. 1 Single-beam two-photon optical setup for three-dimensional memory

上移动来实现双光子三维光信息存储^[15]。写入激光功率是由系统中的衰减器控制的,衰减器对激光功率的衰减度是可调的,可以按照需要获得不同的激光功率。曝光时间是由系统中光闸的通光时间决定的。光闸的通光时间可以在系统的控制软件中按照要求进行设置。

三维光存储信息读出系统如图 2 所示,以二极管固体激光器输出 532 nm 的连续光作为信息读出扫描光源。光源经准直扩束后,通过二向色镜由物镜聚焦于存储介质上进行扫描。来自存储点的荧光

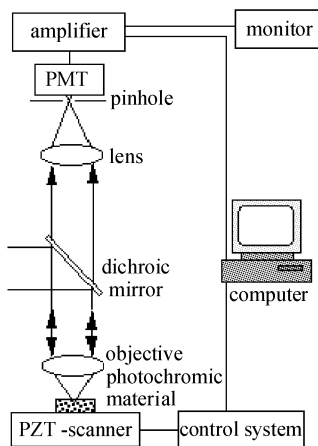


图 2 三维存储信息读出系统
Fig. 2 Optical setup for the readout of three-dimensional bit information

返回扫描光学系统,经分色镜、小孔光阑进入光电倍增管,光电倍增管信号经计算机采样处理后提供灰度值可在监视器上逐点产生图像,实现存储信息读出。这种读出方式是反射式共焦扫描读出方式,具有简单的光学系统和高的轴向分辨率,能够减少存储层间的串扰和消除由存储介质和衬底的不均匀性带来的背景影响。

实验使用清华大学化学系制备的光致变色材料 1-(3-甲基-5-(4-甲氧基)苯基噻吩-2-基)-2-(3-甲基-苯并噻吩-2-基)全氟环戊烯。在实验中,将全氟环戊烯和聚甲基丙烯酸甲酯 [Poly (Methyl methacrylate)] 即 PMMA (重量比为 1:50) 溶在有机溶剂正己烷中,通过涂膜方式制备成厚度为 120 μm 左右的薄膜作为存储介质。全氟环戊烯(开环体 A)在 400 nm 紫外光照射下(单光子吸收)转变为异构体 B(闭环体)。图 3(a)为存储介质受紫外光激发前(开环体 A)的分子结构,图 3(b)显示了存储介质受紫外光激发前(开环体 A)和激发后(闭环体 B)的吸收光谱,图 3(c)是存储介质受紫外光激发前(开环体 A)和激发后(闭环体 B)的荧光光谱。从图 3(b)可以看出,存储介质(开环体 A)对 800 nm 波长的红外光几乎没有吸收,可以用 800 nm 激光作为写入光源进行双光子吸收三维光存储。从图 3(c)可看到,存储介质(闭环体 B)的激发荧光位于 580 ~ 680 nm,可以用荧光读出。

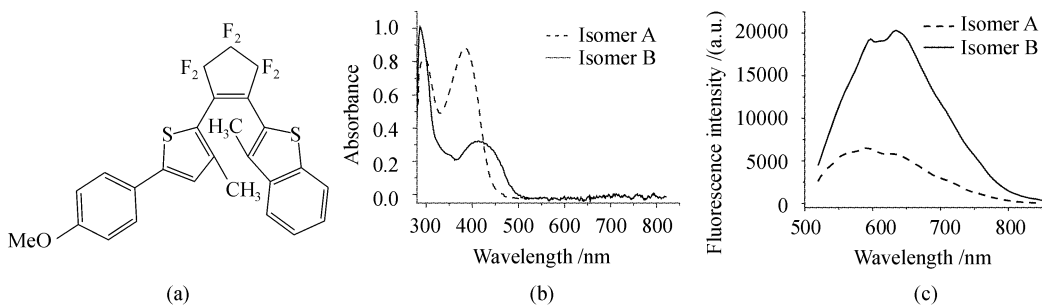


图 3 (a) 存储介质(开环体 A)的分子结构;(b) 存储介质的吸收光谱和(c) 荧光光谱
Fig. 3 (a) Molecular structure of the storage medium (Isomer A); (b) Absorption spectra and (c) fluorescence spectra of the storage medium

4 实验结果与讨论

图 4 是曝光时间为 20 ms,写入激光功率不同的存储信息读出图像,以及读出信号强度和存储点尺寸与写入激光功率的关系图。从图 4 可以看出,在曝光时间不变条件下,当写入激光功率增大时,读出信号强度和存储点尺寸变化非常迅速。在

写入激光功率从 6 mW 增至 18 mW 的过程中,读出信号强度与写入激光功率的平方成正比,很明显在存储处发生了双光子吸收。当写入激光功率大于 20 mW 时,读出信号强度达到最大值,出现了信号强度饱和效应,这种饱和效应出现的可能是由于在较高的激光功率下存储介质中的开环体 A 和闭环体 B 间的相互转换达到了平衡,或者是开环体 A 已

全部转变成闭环体 B^[16]。存储点的尺寸随着写入激光功率的增大,也以近指数形式增加。

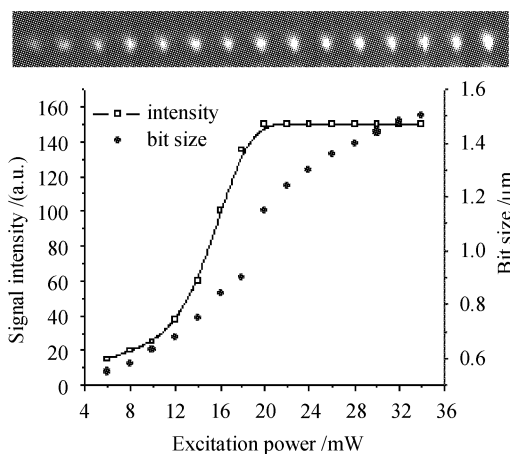


图 4 存储点的读出图像及其读出信号强度和存储点尺寸与写入激光功率的关系图

Fig. 4 Images of recorded bits, and plot of signal intensity and bit size versus average excitation power

图 5 是写入激光功率为 14 mW, 曝光时间不同时的存储信息读出图像, 以及读出信号强度和存储

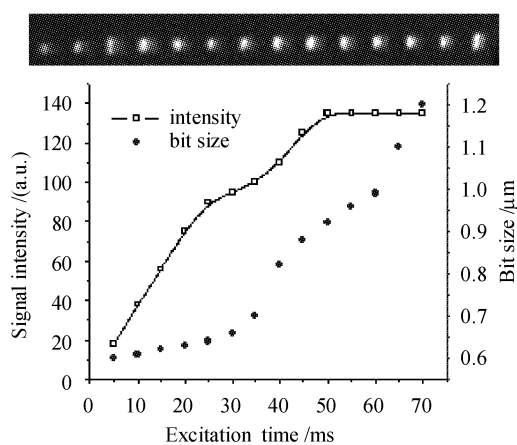


图 5 存储点的读出图像及其读出信号强度和存储点尺寸与曝光时间的关系图

Fig. 5 Images of recorded bits, and plot of signal intensity and bit size versus exposure time

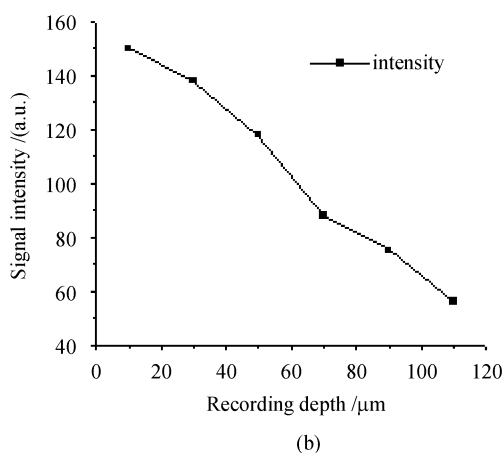
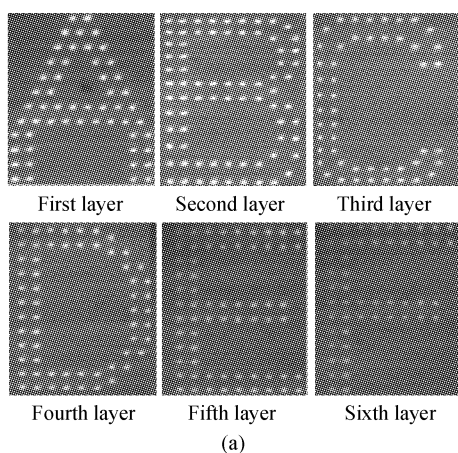


图 6 6 层存储点的读出图像(a)和读出信号强度与存储深度的关系(b)

Fig. 6 Images of recorded bits in 6 consecutive layers (a), and plot of signal intensity versus recording depth (b)

点尺寸与曝光时间的关系图。从图 5 可以看出, 在写入激光功率不变条件下, 当曝光时间增大时, 读出信号强度和存储点尺寸变化也非常迅速。在曝光时间从 5 ms 增大到 45 ms 的过程中, 读出信号强度和存储点尺寸都增大了, 当曝光时间大于 45 ms 时, 读出信号强度也达到了最大值, 出现了信号强度饱和效应。与图 4 相比较分析可知, 用较大的写入激光功率和较短的曝光时间进行存储和用较小的写入激光功率和较长的曝光时间进行存储都可以得到相同的读出信号强度和尺寸的存储点。这一点告诉我们, 在实际应用过程中, 利用较大的写入激光功率和较短的曝光时间可以提高信息存储的速度。

图 6(a)是存储在不同深度信息层的读出图像, 平均写入激光功率为 18 mW, 曝光时间为 20 ms, 读出功率为 0.1 mW。信息是在样品表面下 10 μm 处的焦平面上开始存储的, 存储点间距离为 5 μm, 相邻信息存储层间距为 20 μm, 最大存储深度为 110 μm。图 6(b)是读出信号强度与存储深度的关系图。由图可见, 存储深度不同, 读出信号强度有较大的差异; 存储信息层数越多, 存储信息离介质表面的距离就越大, 读出信号强度就越弱; 读出信号强度随存储深度的增加呈现线性下降, 这种现象出现的原因可能是读出光的散射, 读出物镜与材料的折射率失配导致的球差, 也有可能是由于样品的内在缺陷

(如气孔、杂质)削弱了写入激光的功率,降低了信息点的双光子吸收几率,从而降低了读出信号强度。

5 结 论

对作为存储介质的光致变色材料在写入激光功率、曝光时间和存储深度不同时双光子吸收三维光存储的存储特性(读出信号强度和存储点尺寸)进行了实验研究,结果表明,写入激光功率、曝光时间对读出信号强度和存储点尺寸起着决定性的作用。当写入激光功率增大或曝光时间增长时,读出信号强度和存储点尺寸也迅速增加了。用较大的写入激光功率和较短的曝光时间或用较小的写入激光功率和较长的曝光时间进行存储,可以得到相同的读出信号强度和存储点尺寸,但前者比后者具有高的存储速度。此外,当存储深度增加时,读出信号强度也有一定的减弱。除了文中所论述的因素外,读出激光功率、物镜数值孔径和激光束的特性对读出信号强度和存储点尺寸也有一定的影响,优化使用这些参数可以提高信息存储的速度和存储质量,这将是我们的以后的研究方向之一。

参 考 文 献

- 1 D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Three-dimensional optical storage memory [J]. *Science*, 1989, **245**(4920): 843~845
- 2 Y. Kawata, H. Ishitobi, S. Kawata. Use of two-photon absorption in a photorefractive crystal for three-dimensional optical memory [J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(10): 756~758
- 3 D. Day, M. Gu, A. Smallridge. Use of two-photon excitation for erasable-rewritable three-dimensional bit optical data storage in a photorefractive polymer [J]. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(14): 948~950
- 4 J. H. Strickler, W. W. Webb. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation [J]. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(22): 1780~1782
- 5 M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas *et al.*. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections [J]. *Science*, 1998, **281**(5383): 1653~1656
- 6 B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow *et al.*. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication [J]. *Nature*, 1999, **398**(6722): 51~54
- 7 M. Gu, D. Day. Use of continuous-wave illumination for two-photon three-dimensional optical bit data storage in a photobleaching polymer [J]. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(5): 288~290
- 8 H. E. Pudavar, M. P. Joshi, P. N. Prasad *et al.*. High-density three-dimensional optical data storage in a stacked compact disk format with two-photon writing and single photon readout [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(9): 1338~1340
- 9 A. Toriumi, S. Kawata, M. Cu. Reflection confocal microscope readout system for three-dimensional photochromic optical data storage [J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(24): 1924~1926
- 10 D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Two-photon volume information storage in doped polymer systems [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(11): 5814~5818
- 11 K. Miura, Jianrong Qiu, S. Fujiwara *et al.*. Three-dimensional optical memory with rewriteable and ultrahigh density using the valence-state change of samarium ions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(13): 2263~2265
- 12 K. Yamasaki, S. Juodkazis, M. Watanabe *et al.*. Recording by microexplosion and two-photon reading of three-dimensional optical memory in polymethylmethacrylate films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(8): 1000~1002
- 13 E. N. Glezer, E. Mazur. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(7): 882~884
- 14 Qing Liu, guanghua Cheng, Yishan Wang *et al.*. Three-dimensional optical storage in fused silica using modulated femtosecond pulses [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(5): 292~294
- 15 Jiang Zhongwei, Yuan Dajun, Zhu Anding *et al.*. 2-photon 3-D microfabrication technology and its experimental system [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2003, **11**(3): 234~238
蒋中伟,袁大军,祝安定等. 双光子三维微细加工技术及实验系统的开发[J]. *光学精密工程*, 2003, **11**(3): 234~238
- 16 Min Gu, Jose Omar Amistoso, Akiko Toriumi *et al.*. Effect of saturable response to two-photon absorption on the readout signal level of three-dimensional bit optical data storage in a photochromic polymer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(2): 148~150