

酞菁铜薄膜的光记录特性

陈启婴 顾冬红 何朝玲 范正修 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 研究了有机染料酞菁铜(CuPc)真空蒸镀薄膜在可见及近红外区域的吸收光谱和光学常数,发现酞菁铜薄膜在550~750 nm波长范围内具有较强的吸收.在静态测试仪上测试了酞菁铜薄膜的光存储记录特性,发现用低功率氮氛激光辐照样品时薄膜反射率变化较大.在酞菁记录层上覆盖金属反射层将提高写入激光的阈值能量并且增大反射率的对比度.

关键词 光存贮, 有机染料.

1 引 言

光存储介质是发展光盘存储技术的关键和核心^[1].现已比较成熟的磁光型、相变型可擦重写光盘材料均采用无机材料.有机介质用作光记录存储较之无机材料有许多优点,如不容易受空气和湿度的影响,熔点和热导率较低、灵敏度较高,记录标志尺寸较小,制作成本低,并且,有机介质的光学和热学性质可通过分子结构设计而调节等.酞菁衍生物具有优异的热稳定性和化学稳定性,由于在酞菁环面的共轭 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁在可见及近红外区域有很强的吸收,因而该类衍生物在光信息存储领域的潜在应用引起了研究者的极大兴趣^[2~4].

酞菁染料由于其中心金属取代原子及取代基的不同而有多种衍生物.本文运用真空蒸镀法获得了酞菁铜薄膜,测量了薄膜的反射、透射光谱,得到了薄膜的吸收光谱,计算了该薄膜的光学常数(折射率 n 和吸收系数 k).在光记录静态测试仪上对该薄膜进行了测试,讨论了在记录层上覆盖金属反射层对光记录特性的影响.

2 实 验

图1给出了酞菁衍生物分子结构示意图,其中M为金属取代元素,R为取代基.具有酞菁结构的化合物有两种类型:一种是酞菁本身,不包含金属元素,在图1酞菁结构示意图中央M位置处是-H-H-;另一类含金属原子,在图1中,M可以是Cu、Zn、Fe、Co、Pb、Ni等.在酞菁环上还能以各种方式引入多种多样的取代基,如:氨基、磺酸基等.本工作所用酞菁铜染料(CuPc)的金属元素为铜,无取代基,由中国科学院感光所提供^[5,6].

为研究材料的光谱性质,样品是利用DM220高真空镀化学研究膜台(上海电子光学技术

研究所出品), 将 CuPc 蒸镀在直径 30 mm, 厚度 1.2 mm 的干净玻璃基片上而获得的, 制备时真空室的真空度为 2.7×10^{-3} Pa, 基片保持室温 (20 °C). 膜层镀制完毕后用干涉显微镜精确测量膜厚. 在 Perkin-Elmer Lambda 9 型分光光度计上测量了正入射条件下样品的反射光谱和透射光谱, 所有样品的测量均在室温下完成.

利用光盘静态测试仪对记录材料的特性进行评价. 图 2 给出了静态测试仪的示意图. 一束聚焦的氦氖激光 (632.8 nm) 照射在薄膜表面上, 照射区域的直径约 $1 \mu\text{m}$. 在该区域上, 激光光强分布近似为高斯分布. 脉宽 75 ns ~ 25 μs , 功率 1 ~ 25 mW 的激光脉冲对样品进行写入试验. 一束 150 ns, 1 mW 的激光束用来检测薄膜在激光写入前后的反射率. 反射率对比度 C 定义为:

$$C = \frac{2(R_f - R_i)}{(R_f + R_i)} \quad (1)$$

其中, R_i 是写入前薄膜的反射率, R_f 是写入后薄膜的反射率. 静态测试仪的具体原理可参阅文献 [7, 8].

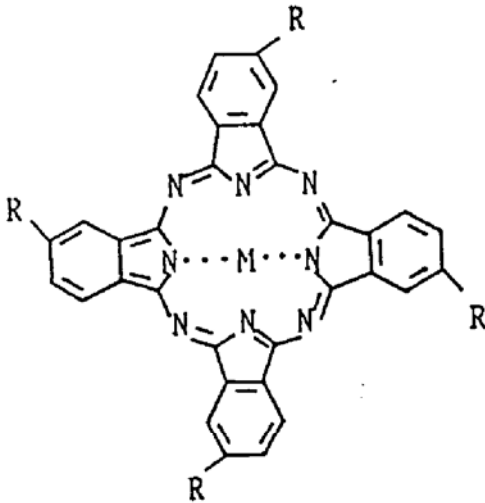


Fig. 1 Structure of phthalocyanine compounds.

R: Substitute derivatives, M: substitute metallic ion

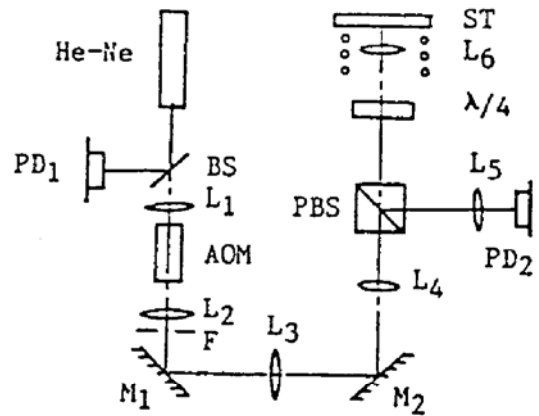


Fig. 2 Schematic representation of a static optical recording tester.

PD₁-photodetector, PD₂-quadrant detector, BS-beam splitter, L₁, L₂-1 : 1 telescope, L₃, L₄-1 : 2 telescope, L₅-cylindrical lens, AOM-acoustic optical modulator, F- aperture, M₁, M₂- mirrors, PBS-polarizing beam splitter, L₆-focussing lens, ST-sample stage

3 结果和讨论

3.1 CuPc 真空蒸镀膜的吸收光谱

酞菁材料在可见光区域 (600 ~ 800 nm 的 Q 带) 和近紫外区域 (300 ~ 400 nm 的 B 或 Soret 带) 显出较强的电子跃迁. Q 和 B 带来源于从其它状态到 $\pi-\pi^*$ 态 (Eu 对称) 的跃迁. 在许多场合可以发现 Q 带与分子的环境非常敏感, 而且与固态中最临近的酞菁分子的数目与方向的改变密切相关. 图 3 给出了厚度为 97.2 nm 的 CuPc 薄膜在室温 (293 K) 下在可见光至近红外区

域(400~1000 nm)测得的反射、透射光谱,图中也显示了 CuPc 薄膜的吸收光谱.较强的吸收峰在 600 nm 左右,稍弱的吸收峰在 690 nm 左右.

从图 3 所获得的 CuPc 的反射、透射光谱,可以计算得到薄膜特性的重要参数:折射率 n 和吸收系数 k ,这两个参量构成了复折射率 $n + ik$. 反射率 R 及透射率 T 可由下式表示^[9]:

$$R = \frac{A \operatorname{ch}(\alpha) + B \operatorname{sh}(\alpha) - C \cos \beta + D \sin \beta}{E \operatorname{ch}(\alpha) + F \operatorname{sh}(\alpha) - G \cos \beta + H \sin \beta} \quad (2)$$

$$T = \frac{8n_s n_0 (n^2 + k^2)}{E \operatorname{ch}(\alpha) + F \operatorname{sh}(\alpha) - G \cos \beta + H \sin \beta} \quad (3)$$

其中,

$$A = (n^2 + k^2 + n_0^2)(n^2 + k^2 + n_s^2) - 4n^2 n_0 n_s,$$

$$B = 2n[n_s(n^2 + k^2 + n_0^2) - n_0(n^2 + k^2 + n_s^2)],$$

$$C = (n^2 + k^2 - n_0^2)(n^2 + k^2 - n_s^2) + 4k^2 n_0 n_s,$$

$$D = 2k[n_s(n^2 + k^2 - n_0^2) - n_0(n^2 + k^2 - n_s^2)],$$

$$E = (n^2 + k^2 + n_0^2)(n^2 + k^2 + n_s^2) + 4n^2 n_0 n_s,$$

$$F = 2n[n_s(n^2 + k^2 + n_0^2) + n_0(n^2 + k^2 + n_s^2)],$$

$$G = (n^2 + k^2 - n_0^2)(n^2 + k^2 - n_s^2) - 4k^2 n_0 n_s,$$

$$H = 2k[n_s(n^2 + k^2 - n_0^2) + n_0(n^2 + k^2 - n_s^2)],$$

n_0 是空气的折射率, n_s 是玻璃基片的折射率, n 是薄膜的折射率. k 是薄膜的吸收系数, $\alpha = 4\pi kd/\lambda$, $\beta = 4\pi nd/\lambda$, d 是薄膜的厚度. 如果反射率 R 、透射率 T 及薄膜厚度 d 已知,即可计算得到折射率与吸收系数的数值. CuPc 在 400~1000 nm 波长范围内折射率与吸收系数的大小示于图 4 中. 从图 4 中可以看出, CuPc 的吸收曲线在 620 nm 附近出现极大值.

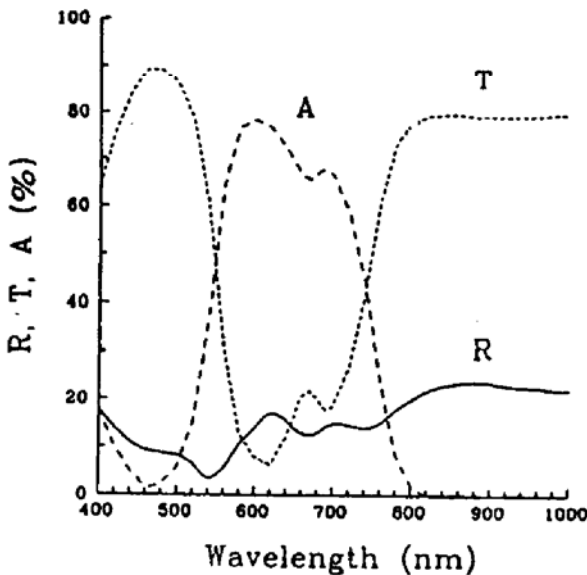


Fig. 3 Wavelength dependences of reflectance (R) transmission (T) and absorbance (A) of CuPc film

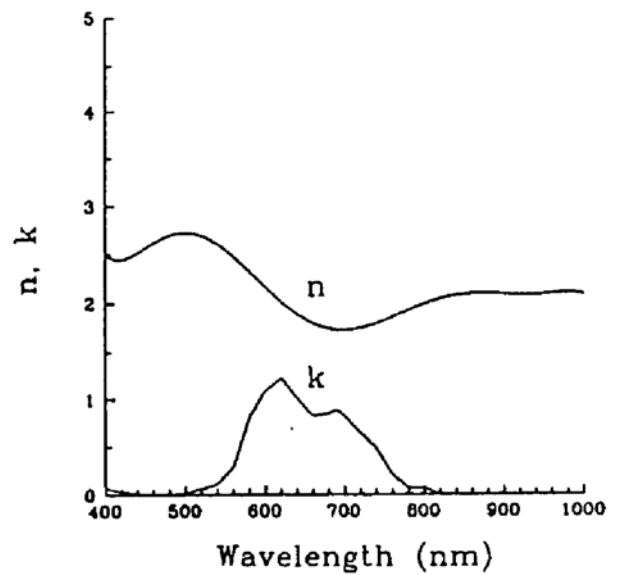


Fig. 4 Refractive index (n) and absorption coefficient (k) of CuPc film

从图 3、图 4 可以看出, CuPc 薄膜在 600~700 nm 波长范围具有优良的吸收、反射特性,有可能作为工作波长在该范围的光存储介质. 下面以 CuPc 作为记录介质制成样品并在光盘静态测试仪上测定有关性质,以此评价 CuPc 作为实用光存储介质的可能性.

3.2 CuPc 薄膜的记录特性

在静态测试仪上测得的在玻璃基片上蒸镀 97.2 nm CuPc 薄膜样品的光学写入特性示于图 5. 图 5 表示了 CuPc 薄膜的反射率对比度与激光功率和脉宽的关系. 对于脉宽为 100 ns 的激光, 写入阈值大约为 6 mW, 而脉宽为 150 ns 和 200 ns 的激光, 写入阈值为 4 mW. 对脉宽为 200 ns 的激光, 反射率对比度在激光功率从阈值开始的 2 mW 内达到极大值, 远小于其它脉宽所需的数值, 显示出最锐利的阈值(即随着功率的增加, 反射率对比度最迅速地达到其极大值). 对于这些脉宽, 图中反射率对比度的第一个峰值处于 0.25~0.35. 虽然, 不同脉宽脉冲的第一个峰出现于不同的功率, 但是, 对于这些不同脉宽的脉冲产生反射率对比度极大所需的能量均处于 1.2~1.4 nJ 范围.

图 6 给出了玻璃基片上蒸镀 97.2 nm CuPc 薄膜并被一银反射层覆盖的样品的光学写入特性. 对于这种多层膜结构, 脉冲宽度为 200 ns, 250 ns 和 300 ns 的激光写入功率阈值大约为 6 mW 或更大(对应能量为 1.6~1.8 nJ). 与单层 CuPc 薄膜的阈值能量 0.6~0.8 nJ 相比, 由于反射层的存在所引起的阈值能量增加是显而易见的. 这些脉宽的脉冲阈值不锐利, 反射率对比度随激光功率的增加而增加的过程平稳而且类似. 脉宽为 300 ns, 250 ns 和 200 ns 的激光, 在功率接近 20mW 时的反射率对比度分别为 0.54, 0.47 和 0.40. 在更大的激光功率处预计可得到更大的反射率对比度.

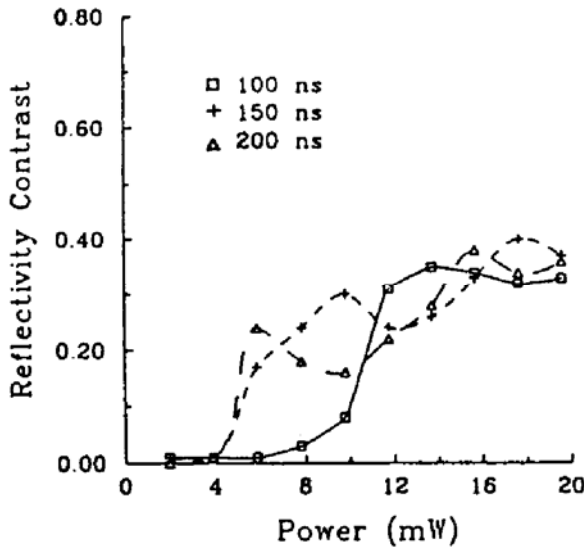


Fig. 5 Optical writing characteristics of a 97.2 nm thick CuPc film

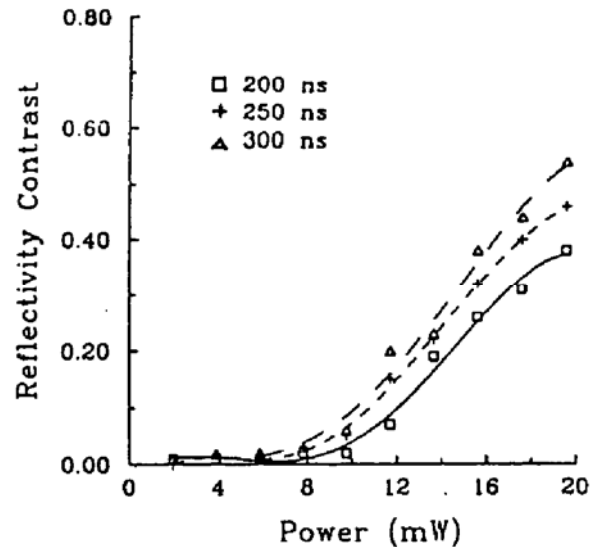


Fig. 6 Optical writing characteristics of a 97.2 nm thick CuPc film covered by a reflective layer of Ag

4 结 论

在光盘静态测试仪上, 测量单层 CuPc 薄膜和覆盖反射层的 CuPc 薄膜的光学写入特性表明: 在激光辐照前后可以获得较高的反射率对比度, 从而显示出该材料可作为光存储记录介质.

感谢中国科学院感光化学研究所许慧君研究员提供的酞菁样品.

参 考 文 献

- [1] 干福熹主编, 数字光盘和光存储材料. 上海科学技术出版社, 1992
- [2] A. Bloom, W. J. Burke, Ablative optical recording medium. *U. S. Patent*, 4241355, 1980
- [3] K. Tanakaawa, Optical information recording medium. *U. S. Patent*, 4458004, 1984
- [4] S. Mare, M. Shuji, S. Takeshi, Optical recording materials. *Jpn. Patent*, 1171986, 1989
- [5] 陈德文, 周建威, 徐广智等, 酞花菁及金属酞菁化物紫外光解的 ESR 研究. 感光化学与光化学, 1988, 6(3): 22~25
- [6] 周庆复, 田宏健, 沈淑引等, 以共价键相连的卟啉-酞菁化物分子内能量传递及光诱导电子转移. 感光化学与光化学, 1992, 10(2): 144~149
- [7] 陈仲裕, 何国珍, 相变光盘材料的静态测试装置. 中国激光, 1987, 14(10): 627~629
- [8] 陈仲裕, 甘柏辉, 刘海清等, 磁光盘静态测试仪. 光学学报, 1991, 11(12): 1110~1114
- [9] O. S. Heavens, Measurements of optical constants of thin films. in *Physics of Thin Films*, Vol. 2(ed. G. Hass and R. E. Thun), New York, Academic Press, 1964

Optical Recording Properties of Copper Phthalocyanine Film

Chen Qiyong Gu Donghong He Chaoling Fan Zhengxiu Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 1 November 1993; revised 26 November 1993)

Abstract Optical absorption spectra and optical constants of the vacuum sublimed films of copper phthalocyanine (CuPc) were studied. A comparatively strong absorption was observed at wavelength region of 550~750 nm. The static optical recording test of a CuPc film indicated that low power He-Ne laser irradiation could produce a relatively large reflectivity change. The introduction of metallic reflective layer on the recording layer will raise the writing threshold energies and maximize the reflectivity contrast.

Key words optical storage, organic dye.