

偶氮染料掺杂高分子薄膜的光谱 和光存储性质研究*

王光斌 侯立松 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 利用旋涂法, 制备了以二乙基胺基[$N(CH_2CH_3)_2$]作为推电子基团、以具有强电负性的羧基(COOH)作为拉电子基团的推-拉型偶氮染料掺杂的高分子(PMMA)薄膜。在室温下测试了该偶氮染料在溶液和薄膜态的吸收光谱、薄膜态的反射光谱和透过光谱, 发现该薄膜在 400~550 nm 波长范围内具有强的吸收。在 514.5 nm 光盘静态测试仪上测试了膜片的静态光存储性能, 结果表明, 用低功率 Ar^+ 激光(514.5 nm)辐照膜片时, 薄膜在写入前后的反射率变化大于 25%。

关键词 光记录材料, 偶氮染料薄膜, 高分子。

可录型光盘(CD-R)具有存取时间短、容量大、寿命长、可录等特点, 已开展了广泛的研究。高密度的可录型光盘(DVD-R)将成为新的研究热点。在 DVD 光盘领域中目前所使用的是 635~ 650 nm 二极管激光器。提高光存储密度的主要方法之一是采用短波长激光光源, 使光存储的信息记录尺寸减小, 因而对短波长的光存储材料的研究显得尤为重要。

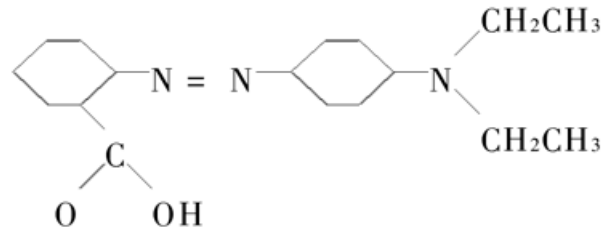
有机光存储材料具有存储密度高、可实现分子记忆、热导性小、信噪比大、熔点及软化温度低、有较高的记录灵敏度、分子结构的可调性大等优点^[1~3]。虽然目前用作光盘记录介质的有机染料种类较多^[4~6]: 花菁染料具有较高的吸收率、反射率和载噪比, 但是其光稳定性差, 易被单线态氧所氧化; 酞菁染料具有高的共轭结构、较好的热和化学稳定性和良好的光学性质, 但是其反射率较低、写入功率高; 偶氮染料由于具备良好的光学性能、热稳定性、溶解性和制备方法简单等优点, 特别是偶氮类染料具有短的吸收波长, 有望作为高密度光盘存储材料^[7~10]。本文利用旋涂法, 制备了以二乙基胺基[$N(CH_2CH_3)_2$]作为推电子基团、以具有强电负性的羧基(COOH)作为拉电子基团的推-拉型偶氮染料掺杂高分子的薄膜。研究了薄膜的光谱和短波长光存储特性。

1 实 验

1) 实验材料。实验采用的偶氮染料是二乙基胺基偶氮苯邻羧酸(市售), 属推-拉型结构, 分子结构为:

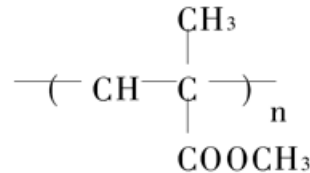
* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59832060), 中国博士后科研基金资助课题。

收稿日期: 1998-05-31; 收到修改稿日期: 1998-09-07



其中羧基(COOH)作为拉电子基团,乙胺基[N(CH₂CH₃)₂]作为推电子基团。

本文选用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为掺杂高分子材料,其分子结构为:



2) 薄膜的制备。按不同的质量比,将偶氮染料和高分子化合物(PMMA)的混合物溶解于分析纯的三氯甲烷(CHCl₃)中,超声波振荡1小时至完全溶解,分别用孔径为0.55 μm和0.22 μm的过滤器过滤,滤液用作涂膜溶液,利用旋涂法在匀胶机(GKF-121,天津)上成膜。基片为直径30 mm、厚度1.2 mm的K₉玻璃。所得薄膜在室温条件下置于暗处自然干燥24小时。

3) 光谱测定。室温下,利用正入射光束,在Perkin-Elmer Lambda 9UV/VIS/NIR光谱仪上测定了偶氮染料在溶液和薄膜态的吸收光谱、薄膜态的反射光谱和透过光谱。

4) 静态光存储性能测定。静态光存储性能测试是评价光盘记录材料性能的重要手段。在读写光束与记录介质间没有相对运动的情况下,测试膜片在激光辐照前后的反射率变化。本文利用短波长光盘静态测试仪对所制备的膜片材料进行了光存储性能测定。

图1为该测试装置的示意图。该装置采用波长514.5 nm、输出功率为100 mW的氩离子激光器。数值孔径为0.55的透镜,把光束照射在薄膜表面上,光照区的直径小于1 μm。在该区域上,激光光强分布近似为高斯分布。入射到薄膜表面的激光功率和脉宽的可变化范围分别为0.1~30 mW和0.1~6 μs。用1 mW、300 ns的激光束来检测薄膜在光辐照前后的反射率差异。反射率对比度定义为: $C = 2(R_r - R_i)/(R_r + R_i)$ 。其中 R_r 、 R_i 分别为写入前后薄膜的反射率。 C 值的大小作为评价光盘存储材料的重要参数。

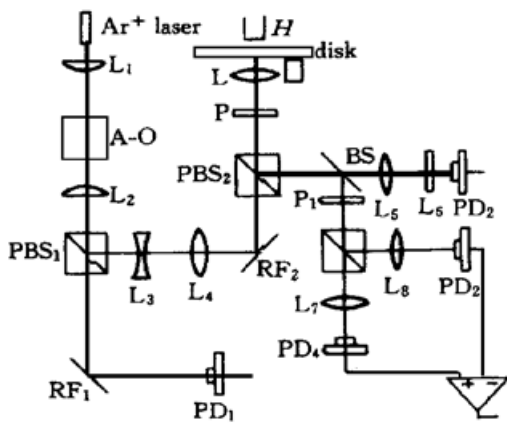


Fig. 1 Set-up for a static optical recording tester. L₁, L₂: 1·1 telescope; L₃, L₄: 1·2 telescope; P: λ/4 wave plate; L: focussing lens; H: applied magnetic field; PD₁, PD₃, PD₄: photo detector; L₅, L₇, L₈: lens; L₆: cylindrical

2 结果与讨论

1) 偶氮染料溶液态及薄膜态的光谱性质。推-拉型结构的偶氮染料,由于强推电子基团和拉电子基团的作用,偶氮键成为一种有效的电子通道,使偶氮染料具有在电场作用下的电子(电荷)转移倾向明显、有较低的($\pi-\pi^*$)电子激发态能量等优点。

图2为偶氮染料的无水乙醇溶液的吸收光谱,其溶液浓度为 1.0×10^{-4} mol/L。其最大

吸收峰 (λ_{\max} : 493 nm) 归属由苯环、羧基、偶氮基团所组成的共轭体系的 π - π^* 电子跃迁所致。最大吸收峰处溶液的摩尔吸光系数为: $\epsilon = 2.94 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$, 表明该偶氮染料在可见区具有较强的光谱吸收。

图 3 为偶氮染料掺杂 PMMA 薄膜的吸收光谱(其中偶氮染料与高分子的质量比分别是 A: 1:1; B: 1:3; C: 1:5)。图 4 为偶氮染料与 PMMA 的质量比为 1:1 的薄膜的反射光谱和透过光谱, 该薄膜厚度为 70.4 nm。从图 3 可以看出, 随着薄膜中染料分子含量的增加, 吸收随之增大。薄膜的吸收增大时, 其透过率降低, 反射率有所提高。该偶氮染料薄膜在可见区具有强的光谱吸收, 可作为与 Ar^+ 激光器(514.5 nm)相匹配的光盘记录材料。

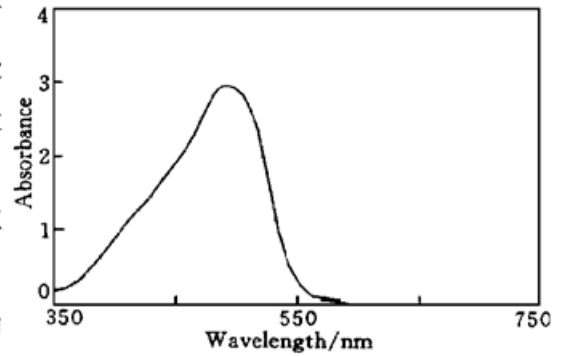


Fig. 2 Absorption spectrum of azo dye in an ethanol solution

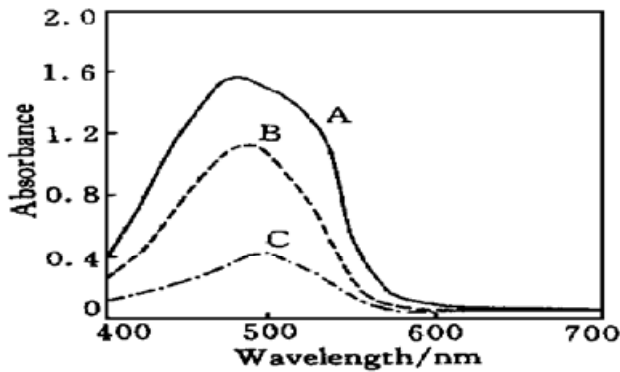


Fig. 3 Absorption spectra of the azo dye-doped PMMA films with different ratio of azo to PMMA (A: 1:1; B: 1:3; C: 1:5)

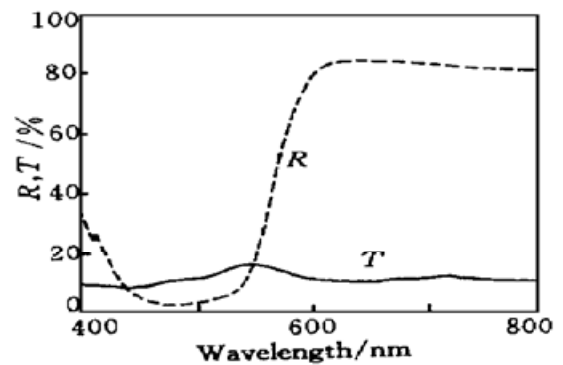


Fig. 4 Reflection and transmission spectra of the azo dye doped PMMA film with the ratio (1:1) of azo to PMMA

2) 薄膜的光存储性质。在短波长光盘静态测试仪上测定了利用旋涂法制备的膜片材料

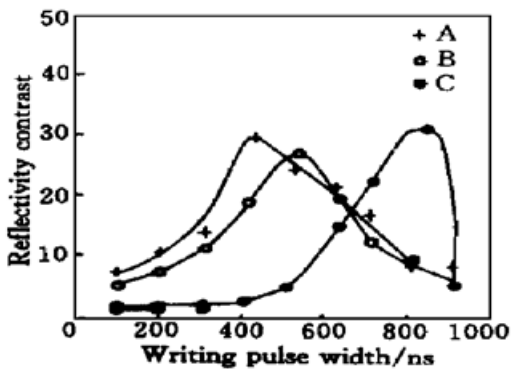


Fig. 5 Optical writing characteristics of the azo dye-doped PMMA thin films. Writing power A: 19.3 mW; B: 17.5 mW; C: 15.4 mW. Reading power: 1 mW; Reading pulsewidth: 300 ns

的光存储性能。图 5 表示薄膜的反射率对比度与写入激光功率和脉宽的关系。由图 5 可见, 在不同功率的激光辐照下, 随着写入脉宽的增加, 薄膜的反射率对比度均随之增加。对于写入功率为 19.5 mW、17.5 mW、15.4 mW, 随着激光辐照时间的增加, 反射率对比度分别在 400 ns、500 ns、800 ns 处达到了极大值。

激光束辐照在记录层中的染料分子时, 分子吸收能量使该微区形态发生变化(成坑或成泡等), 从而与未作用的区域形成反差, 达到信息存储的目的。所需能量与染料分子的物理性质, 如熔点、稳定性和饱和蒸汽压等有关。所以, 在偶氮染料分子中通过引入强的推电子、拉电子取代基, 调节染料分子结构, 可能有利于该类材料的光存储性能的改善。

结 论 利用旋涂法制备的推-拉型结构的偶氮染料掺杂高分子薄膜, 在可见区具有强的光

谱吸收,可作为与 Ar⁺ 激光器(514.5 nm)相匹配的光盘记录材料。在用较低功率的 Ar⁺ 激光辐照膜片时,薄膜在写入前后的反射率变化在 25% 以上。该材料可作为短波长光存储介质进行深入研究。

参 考 文 献

- [1] Roth J P. *Rewritable Optical Storage Technology*. London: Meckler, 1991
- [2] Liu Z F, Hashimoto K, Fujishima A. Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. *Nature*, 1990, **347**(18) : 658~ 660
- [3] Marder S R, Kippelen B, Jen A K Y *et al.*. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. *Nature*, 1997, **388**(28) : 845~ 851
- [4] Tanakaawa K. Optical information recording medium. U. S. Patent, 4 458 004, 1984
- [5] Azim-Araghi M E, Krier A. Optical characterization of chloroaluminium phthalocyanine thin film. *Pure Appl. Opt.*, 1997, **6**(4) : 443~ 453
- [6] Oba H, Abe M, Umehara M *et al.*. Organic dye materials for optical recording media. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(22) : 4023~ 4026
- [7] Bach H, Anderle K, Fuhrmann T *et al.*. Biphoton-induced refractive index change in 4-amino-4'-nitroazobenzene/polycarbonate. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(10) : 4135~ 4140
- [8] Pham V P, Galstyan T, Granger A *et al.*. Novel azo dye-doped poly(methyl methacrylate) films as optical data storage media. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(1B) : 429~ 438
- [9] Xie S, Natanuhn A, Rechon P. Recent developments in aromatic azo polymera research. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(5) : 403~ 411
- [10] Holme N C R, Ramanujem P S, Hvilsted S. 10000 optical write, read, and erase cycles in an azobenzene sidechain liquid-crystalline polyester. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(12) : 902~ 904

Spectral and Recording Properties of Azo Dye-Doped Polymer Thin Films

Wang Guangbin Hou Lisong Gan Fuxi

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

(Received 31 May 1998; revised 7 September 1998)

Abstract A novel push-pull azo dye-doped polymer film has been developed for write-once optical recording. The absorption spectra of the spin-coated thin films show a strong and broad absorption region at 400~ 550 nm, which matches well with the wavelength of Ar⁺ -laser. The optical recording performance of the azo dye-doped polymer thin films shows that higher reflectivity contrast can be obtained at lower writing power and writing pulse width using the Ar⁺ -laser (514.5 nm) irradiation. These results demonstrate that the single layer of azo dye-doped PMMA thin film is a promising candidate for short-wavelength optical recording.

Key words optical recording material, azo dye film, polymer.