

文章编号 : 0253-2239(2001)08-0948-04

# 亚酞菁薄膜的光谱和光存储性质研究\*

王 阳 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: 利用真空蒸镀法制备了一种新的三硝基溴硼亚酞菁(BTN-SubPc)薄膜。在室温下测试了该亚酞菁染料在溶液和薄膜态的吸收光谱、薄膜态的反射和透过光谱,发现该薄膜在 500 nm~650 nm 波长范围内具有优良的吸收和反射特性。在 632.8 nm 光盘静态测试仪上测试了覆盖有金属反射层的 BTN-SubPc 薄膜的静态光存储性能,结果表明,用较小功率和较窄脉宽的激光辐照膜片时,可获得大于 30% 的反射率对比度,显示出该材料用作短波长光存储介质(特别是用于可录型数字多用光盘)的巨大潜力。

关键词: 三硝基溴硼亚酞菁(BTN-SubPc); 薄膜; 光谱; 光存储; 可录型数字多用光盘(DVD-R)

中图分类号: O484.4<sup>+</sup>1 文献标识码: A

## 1 引 言

90 年代以来,数字光盘成为多媒体的主导存储介质,在海量数据和活动图像的存储方面得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。近年来,可录型数字多用光盘(DVD-R)逐渐成为研究热点,由于它与高度商品化的只读型 DVD 光盘(DVD-ROM)具有相同的高存储密度(是 CD 和 CD-R 的六倍以上)并且完全兼容,所以市场前景光明。光存储介质是发展光盘存储技术的关键。由于目前在数字多用光盘(DVD)系统中采用的是波长为 630 nm~650 nm 的半导体激光器,开发适合这一波段激光写入和读出的存储介质是当前 DVD-R 的主要研究方向之一。最近,多种基于有机染料(如花菁和偶氮化合物)的 DVD-R 方案已有文献报导<sup>[2~4]</sup>,对其它 DVD-R 用的存储介质(如酞菁类化合物)的研究与开发仍有待深入。

亚酞菁(SubPc)是一种新型的信息光子学材料<sup>[5]</sup>,其较高的热和化学稳定性以及在 630 nm 附近的特有光学特性<sup>[6]</sup>(较大的折射率和较小的吸收系数)非常适合于在 DVD-R 上的应用。本文利用真空蒸镀法获得了一种新的三硝基溴硼亚酞菁(BTN-SubPc)薄膜,并研究了薄膜的光谱和在波长 632.8 nm 下的光存储特性。

## 2 实 验

BTN-SubPc 的分子结构如图 1 所示,由三个相

同的硝基取代异吡咯单位组成,在杂环平面的法线方向有一溴原子与中心原子硼相连。该染料由华东理工大学精细化工研究所提供<sup>[7]</sup>。

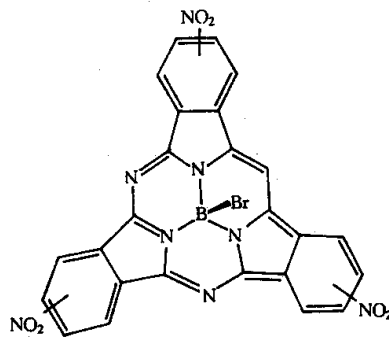


Fig. 1 Chemical structure of bromoboron trinitro-subphthalocyanine (BTN-SubPc)

光谱测量用的薄膜样品是利用上海电子光学技术研究所的 DM220 型高真空镀膜台,将 BTN-SubPc 蒸镀在直径为 30 mm、厚度为 1.2 mm 的干净的 K<sub>9</sub> 玻璃基片上而获得的,制备时真空室的真空度为  $2.7 \times 10^{-3}$  Pa,基片温度保持室温。光存储实验用的薄膜样品是在染料层上加镀一层很薄的金属 Al 反射层而得到。

室温下,利用正入射光束,在 Perkin-Elmer Lambda 9 型分光光度计上测定了 BTN-SubPc 染料在溶液和薄膜态的吸收光谱、薄膜态的反射和透过光谱。

静态光存储性能测试是在读写光束与记录介质间无相对运动的情况下进行,测试膜片在激光辐照前后的反射率变化,是评价光盘记录材料的重要手

\* 国家自然科学基金(59832060)资助课题。

收稿日期: 2000-06-13; 收到修改稿日期: 2000-07-13

段。图2为该光盘静态测试仪的示意图。一束聚焦的He-Ne激光( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ )从玻璃基片入射,调整焦距使光斑正好作用于记录层上。照射区域的直径约为  $1 \mu\text{m}$ ,激光光强分布近似为高斯分布。写入激光的脉宽和功率分别在  $75 \text{ ns} \sim 25 \mu\text{s}$  和  $1 \text{ mW} \sim 25 \text{ mW}$  范围内可调,用  $200 \text{ ns}, 2 \text{ mW}$  的激光束来检测薄膜写入前后的反射率。用反射率对比度  $C$  来评价样品的静态光存储性能,其定义为

$$C = 2 |R_f - R_i| / (R_f + R_i),$$

式中  $R_i$  和  $R_f$  分别为写入前后薄膜的反射率。 $C$  值越大,则潜在的光存储性能越好。静态测试仪的具体原理见文献[8,9]。

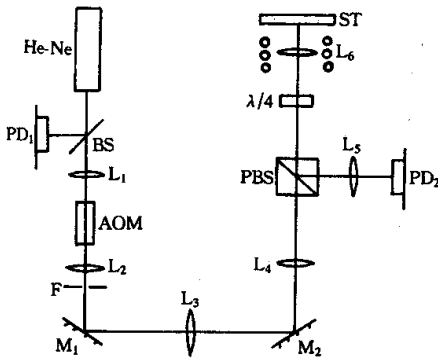


Fig.2 Schematic representation of a static optical recording tester. PD<sub>1</sub>: photodiode; PD<sub>2</sub>: quadrant detector; BS: beam splitter; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>: 1:1 telescope; L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>: 1:2 telescope; L<sub>5</sub>: cylindrical lens; L<sub>6</sub>: focussing lens; AOM: acoustic optical modulator; F: aperture; M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>: mirrors; PBS: polarizing beam splitter; ST: sample stage

### 3 结果与讨论

#### 3.1 BTN-SubPc 溶液态和薄膜态的光谱性质

图3中曲线A给出了BTN-SubPc氯仿溶液( $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ )在可见光区的吸收光谱,在580 nm附近显示出复杂的电子跃迁(Q带),分别包括位于577 nm和588 nm处的强吸收双峰以及位于538 nm和547 nm处的较弱的肩峰。其主要吸收带来源于大环 $\pi$ 系统的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,双峰分别代表SubPc具有C<sub>1</sub>和C<sub>3</sub>对称性的两种空间异构体,而短波方向的两个肩峰可能和振动跃迁有关。

BTN-SubPc真空蒸镀薄膜的吸收光谱(图3中曲线B)与溶液态相比,双峰结构变得不明显,而且谱带有显著的展宽和红移。固态酞菁类化合物光谱的展宽起源于相临共轭大环强烈的激子耦合,展宽

程度与耦合程度密切相关。耦合程度取决于多种因素,如环间距、重叠位置、环取向角、取代基及跃迁带的消光系数等<sup>[10]</sup>。吸收峰的红移(约20 nm)则归因于溶剂效应的消失及分子间相互作用的增强。

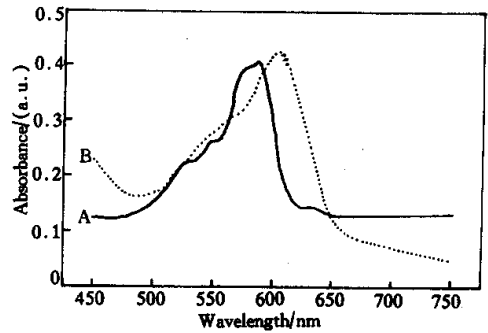


Fig.3 Absorption spectra of BTN-SubPc dye. A: in chloroform solution ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ); B: vacuum evaporated thin film

图4给出了BTN-SubPc真空蒸镀薄膜的反射(图4中曲线A)和透射(图4中曲线B)光谱。为了便于静态记录,在染料层上加镀了一层很薄的金属反射层。此多层膜系的反射光谱如图4中曲线C所示,其反射率将随反射层厚度的增加而得到提高。

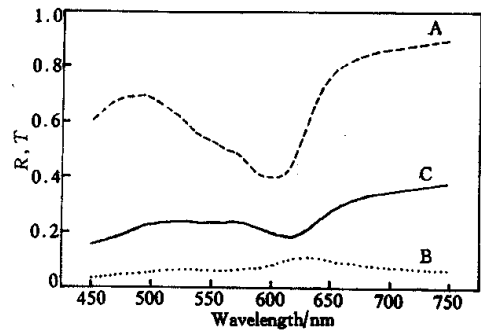


Fig.4 Transmission (A) and reflection (B) spectrum of the evaporated BTN-SubPc thin film and reflection spectrum (C) of the BTN-SubPc/Al multilayer

从图3、图4可看出,BTN-SubPc薄膜在500 nm~650 nm波长范围内具有优良的吸收和反射特性,有可能作为工作波长在该范围的光存储介质。

#### 3.2 BTN-SubPc 薄膜的光存储性质

我们在光盘静态测试仪上测量了BTN-SubPc薄膜的光存储性质,以评价SubPc作为实用光存储介质的可能性。静态测试仪以He-Ne激光器作为光源,其输出波长(632.8 nm)接近于数字多用光盘(DVD)用半导体激光器的工作波长(630 nm~650 nm)。

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(a)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。写入功率为 10 mW、9 mW 和 8 mW 时,随激光辐照时间的增加,反射率对比度分别在 600 ns、700 ns 和 900 ns 处达到极大值 63%、63% 和 51%。由图 5(b)可见,脉宽为 300 ns、500 ns 和 800 ns 的激光写入阈值大约为 5 mW 或更大。这些脉宽的脉冲阈值不锐利,反射率对比度随激光功率增加而增加的过程平稳而且类似。脉宽为 800 ns、

500 ns 和 300 ns 的激光,在功率接近 10 mW 时的反射率对比度分别为 57%、53% 和 34%。在更大的激光功率处预计可得到更大的反射率对比度。以上研究表明,BTN-SubPc 薄膜能在写入功率小于 10 mW、脉宽为 300 ns 时(对应能量为 3 nJ),获得大于 30% 的反射率对比度。经比较发现,亚酞菁薄膜具有优于某些酞菁薄膜的静态记录效果,可以在更低的记录功率下获得更高的反射率对比度(见表 1)。

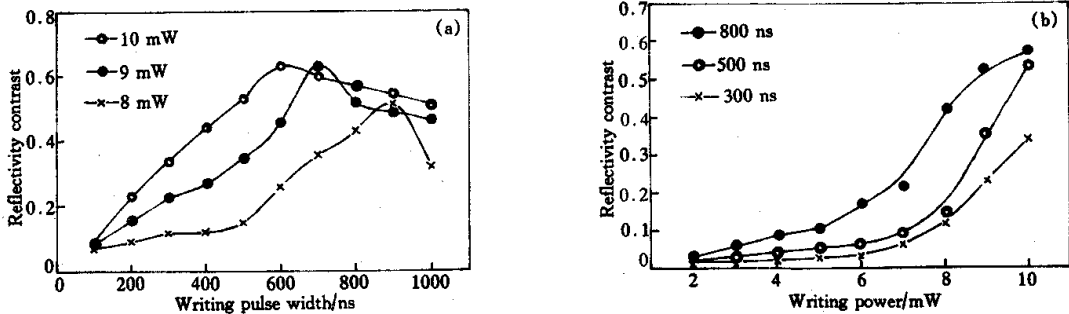


Fig. 5 Static optical writing characteristics of the evaporated BTN-SubPc thin film covered by an Al reflective layer

Table 1. Static optical recording properties of some evaporated Pc and SubPc thin films measured at  $\lambda = 632.8$  nm and pulse width of 300 ns

dye	BTN-SubPc	CuPc	VOpc	TPPcVO	TNPcVO
recording power /mW	10	10	11.7	13.65	15.6
reflectivity contrast	34%	< 10%	31%	22%	< 10%
references	this work	[ 11 ]	[ 12 ,13 ]	[ 13 ]	[ 13 ]

尽管亚酞菁染料在光存储应用方面显现出了较大的潜力,但与商品化技术要求还有一定的距离。本文所研制的薄膜在低写入能量(低于 2 nJ)下的反射率对比度仍然偏低,读出所需激光能量也偏高,进一步的改进是必要的。

薄膜所能获得的反射率对比度与其初始反射率密切相关,较高的反射率对比度只有在较高的初始反射率下才能获得。研究表明,通过对光盘多层膜系的设计和优化,可以获得大于 70% 的初始反射率<sup>[14]</sup>,预计在同样条件下可以得到更高的反射率对比度。

激光束辐照在记录层中的染料分子上时,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。通过调节分子结构(如取代基等),可以有效改善其光热性能,从而降低记录和读出所需能量。

结论 利用真空蒸镀法制备了一种新的三硝基溴砷亚酞菁(BTN-SubPc)薄膜。该薄膜在 500 nm~650 nm 波长范围内具有优良的吸收和反射特性,与 He-Ne 激光器和数字多用光盘(DVD)用半导体激光器相匹配。利用光盘静态测试仪研究了覆盖有反射层的 BTN-SubPc 薄膜的光学写入特性。结果表明,在用较小功率和较窄脉宽的激光辐照膜片时,可获得较大的反射率对比度(大于 30%),显示出该材料用作短波长光存储介质(特别是用于可录型数字多用光盘(DVD-R))的巨大潜力。

感谢华东理工大学田禾教授提供了本研究所用的亚酞菁染料。感谢陈仲裕副研究员在静态测试中的帮助。

## 参 考 文 献

- [1] 干福熹. 数字光盘存储技术, 北京: 科学出版社, 1998. 3~8
- [2] Hamada E, Fuji T, Tomizawa Y *et al.*. High density

- optical recording on dye material discs : an approach for achieving 4.7 Gb density. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**( 1B ) :593~594
- [ 3 ] Suzuki Y , Horie M , Okamoto Y *et al.*. Thermal and optical properties of metal azo dyes for digital video disc-recordable discs. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**( 4B ) : 2084~2088
- [ 4 ] Min K S , Huh Y J , Shim H K. New digital versatile disc recordable ( DVD-R ) with metal thin film and organic film on polycarbonate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**( 3B ) : 1675~1678
- [ 5 ] 王 阳 , 顾冬红 , 干福熹. 亚酞菁 : 一种新的信息光子学材料. *物理*, 2000, **29**( 8 ) :491~495
- [ 6 ] 王 阳 , 顾冬红 , 干福熹. 亚酞菁薄膜的折射率和吸收特性. *光学学报*, 2001, **21**( 5 ) :634~637
- [ 7 ] Tu H Y , Tian H. Synthesis of axially bromo-substituted subphthalocyanines. *Proc. SPIE*, 2000, **4085** :269~272
- [ 8 ] 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
- [ 9 ] 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
- [ 10 ] Leznoff C C , Lever A B P ( edit ). *Phthalocyanines : properties and applications* , New York : VCH , 1989. 139~247
- [ 11 ] 陈启婴 , 顾冬红 , 何朝玲 等. 酞菁铜薄膜的光记录特性. *光学学报*, 1994, **14**( 10 ) :1049~1053
- [ 12 ] Gu D H , Chen Q Y , Tang X D *et al.*. Application of phthalocyanine thin films in optical recording. *Opt. Commun.* , 1995, **121**( 4~6 ) :125~129
- [ 13 ] Gu D H , Chen Q Y , Shu J P *et al.*. Optical recording performance of thin films of phthalocyanine compounds. *Thin Solid Films* , 1995, **257**( 1 ) :88~93
- [ 14 ] Li Jing , Gan Fuxi. Optimizing film design and application for the recordable compact disk developed by two cyanine dye samples. *Chin. J. Lasers* , 1999, **B8**( 4 ) :382~389

## Spectral and Optical Recording Properties of a Novel Subphthalocyanine Thin Film

Wang Yang Gu Donghong Gan Fuxi

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

( Received 13 June 2000 ; revised 13 July 2000 )

**Abstract :** A novel bromoboron trinitro-subphthalocyanine ( BTN-SubPc ) thin film has been developed by vacuum evaporation for write-once optical recording. The absorption and reflection properties of the sublimated BTN - SubPc thin film are pretty good at 500 nm ~ 650 nm , which matches well with the wavelength of semiconductor laser used in digital versatile disk ( DVD ) systems. The optical recording performance of the BTN-SubPc/Al multilayer shows that high reflectivity contrast ( > 30% ) can be obtained at lower writing power ( < 10 mW ) and shorter writing pulse width ( 300 ns ) by using a He-Ne laser ( 632. 8 nm ) irradiation. The results demonstrate that subphthalocyanine is a promising material for short-wavelength optical recording , especially used as recording medium of DVD-Recordable ( DVD-R ).

**Key words :** bromoboron trinitro-subphthalocyanine ( BTN-SubPc ) ; thin film ; spectrum ; optical recording ; DVD-R