

文章编号: 0253-2239(2004)09-1164-5

AgTCNQ 衍生物旋涂膜绿光可擦重写 光存储性质研究*

黄伍桥 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: 报道了新型电子转移复合物 AgTCNQ 脂类衍生物: 银-(2,5-二丙酸甲酯-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷) 的旋涂薄膜的光谱特征、薄膜的静态绿光可擦重写光存储性能, 并研究了薄膜的可擦重写机理。结果表明该薄膜在 388 nm 和 675 nm 处有两个源于复合物中阴离子自由基 $\text{TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2^-$ 中的电子跃迁的特征吸收峰; AgTCNQ 酯类衍生物旋涂膜具有良好的绿光光存储性能, 该薄膜在写入功率为 9 mW, 写入脉冲为 80 ns, 擦除功率为 4 mW, 擦除脉冲为 500 ns 时反射率衬比度大于 15%, 循环次数可达 100 次以上, 并且没有出现任何疲劳现象。机理研究表明, AgTCNQ 酯类衍生物与 AgTCNQ 有着相同的可逆光致变色机理, 即在激光作用下因复合物中可逆电子转移引起薄膜光学性质的可逆变化, 从而实现可擦重写光信息存储。

关键词: 薄膜光学; 高密度光存储; 可擦重写存储; 旋涂膜; AgTCNQ 脂类衍生物
中图分类号: O484.4; TP333.4 文献标识码: A

Green-Light Optical Storage Properties of Spin-Coated Thin Film of AgTCNQ Derivative

Huang Wuqiao Wu Yiqun Gu Donghong Gan Fuxi

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

(Received 19 June 2003; revised 3 December 2003)

Abstract: A novel electron transfer composite Ag-TCNQ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$)₂ film is described with spin-coating, absorption spectra, green-light (514.5 nm) static rewritable optical recording properties, and rewritable mechanism of this film is studied. The results show that there are two strong absorption peaks respectively at 388 nm and 675 nm, which can be assigned to electronic transitions in anion radical $\text{TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2^-$. Typical experimental results are as follows: for $\lambda=514.5$ nm, write-in power = 9 mW, pulse duration = 80 ns, erasing power = 4 mW, pulse duration = 500 ns, coefficient of contrast $C > 15\%$, number of write-erase cycles $N > 100$. The switching mechanism of Ag-TCNQ($\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$)₂ is discussed.

Key words: film optics; high-density optical storage; rewritable optical storage; spin-coating film; ester derivative of AgTCNQ

1 引 言

提高存储密度和传输速率是光盘存储技术的主要发展目标。在远场记录中, 光盘记录层录入的信

息位密度与波长的平方成反比, 因此缩短记录激光的波长是提高存储密度的主要途径之一^[1,2]。大量研究表明电子转移复合物 AgTCNQ(TCNQ: 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) 具有响应速度快(纳秒级)、可逆的双稳态和两个稳态的光学特性适于在短波长(蓝绿光)区域写入与擦除等特点, 是一种具有实用价值的短波长可擦重写光盘记录介质材料^[3,4]。但是由于电子转移复合物 AgTCNQ 不含

* 国家自然科学基金(60207005)、上海市科技发展基金(012261068)资助课题。

E-mail: huangwuqiao@mail.siom.ac.cn

收稿日期: 2003-06-19; 收到修改稿日期: 2003-12-03

亲脂性取代基团而难溶于常用有机溶剂中,所以很难采用工艺简单、生产效率高的旋涂成型法制膜,这极大地阻碍了该化合物在上述领域中的研究与应用^[5,6]。针对这一问题,本文在 TCNQ 中引入亲脂性取代基团,成功合成了具有良好溶解性能的新型电子转移复合物银-(2,5-二丙酸甲酯-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷)并制备了其旋涂膜,研究了薄膜的光谱性质和在短波长(514.5 nm)激光作用下的可擦重写光存储性能,并分析了该材料的可擦重写机理。以期为该类新型电子转移复合物在高密度可擦重写光存储中的研究与应用奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂及材料

2,5-二丙酸甲酯-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷和银-(2,5-二丙酸甲酯-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷)由本实验室制备^[7,8];2,5-二丙酸甲酯-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷的结构式如图 1 所示,其它试剂均为分析纯。

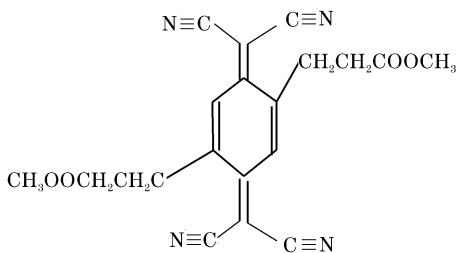


Fig. 1 The chemical structures of methyl ester of 7,7,8,8-Tetracyanodimethane-2,5-ylene-(3-propionic acid)

2.2 薄膜的制备

2,5-二丙酸甲酯-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷 [TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂]及银-(2,5-二丙酸甲酯-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷) [Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂]旋涂薄膜的制备:将纯化的 TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 和 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 溶于溶剂中 [TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 的溶剂为乙腈, Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 的溶剂为吡啶与乙腈混合溶液],浓度为 30 g/L。在超声波中振荡 15 min,充分溶解后,用 0.22 μm 的微孔滤膜过滤。把所得的澄清溶液旋涂到经清洁和干燥处理过的 K9 玻璃上可得 TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 和 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 旋涂薄膜。整个过程是在室温下完成的。

2.3 测试方法

静态光存储性能测试在自制的光盘静态测试仪中进行。其装置如图 2 所示。

波长为 514.5 nm 的激光束通过数值孔径 (NA) 为 0.85 的物镜直接聚焦到 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 记录层上。照射区的直径小于 1 μm,激光光强分布近似高斯分布。用激光辐照前后的反射率衬比度 *C* 来衡量样品的静态光存储性能,其定义为

$$C = \frac{2|R_2 - R_1|}{|R_1 + R_2|} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 *R*₁ 和 *R*₂ 分别代表写入前后薄膜的反射率。*C* 的值越大,则潜在光存储性能越好。静态测试仪的具体原理见文献[9]。

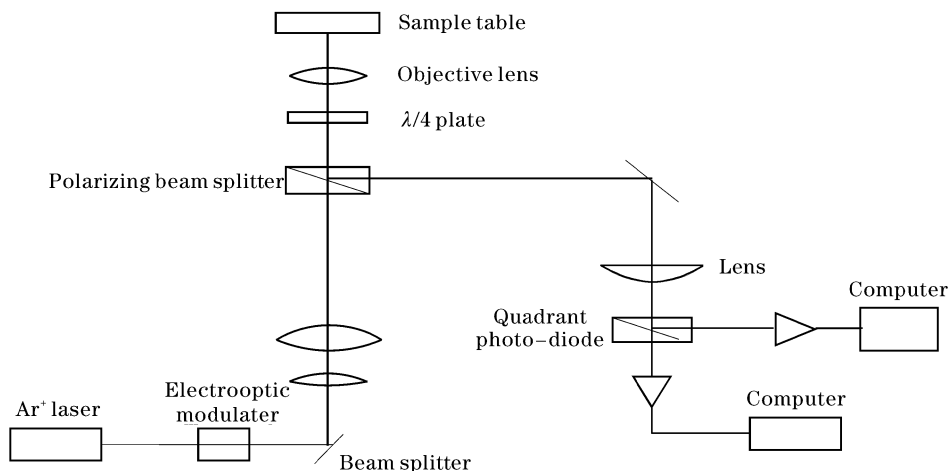


Fig. 2 Schematic experimental set-up of a green-light static optical disc tester

紫外可见光光谱在 Perkin Elmer Lambda 900 UV/Vis/NIR 光谱仪上测定。

3 结果与讨论

3.1 光谱特征

电子转移复合物 $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 旋涂膜及其乙腈溶液中的紫外可见光光谱图(300~850 nm)如图 3 所示。

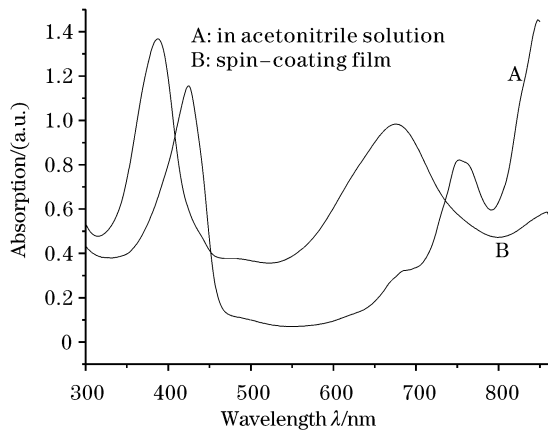


Fig. 3 UV-VIS spectra of $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$

图 3 中,从 $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 乙腈溶液的吸收光谱(A 曲线)可以看出, $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 在 426 nm、684 nm、752 nm 和 848 nm 处有四个特征吸收峰;与无取代基的 AgTCNQ 乙腈溶液的吸收光谱(四个主要特征吸收峰:415 nm、680 nm、743 nm 和 840 nm)相比^[10~12],有取代基的 $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 和无取代基的 AgTCNQ 在乙腈溶液中具有相似的光谱特征,但因为取代基的引入,使得有取代基的 $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 的主要特征吸收峰分别红移了 11 nm、4 nm、9 nm 和 8 nm。根据 Lowitz 的 SCF-LCAO-MO 能级模型^[13], $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 中位于 426 nm 处的吸收峰为 $\text{AgTCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 中因电子转移而产生的阴离子自由基 $\text{TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2^-$ 内电子跃迁(LE_2): ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1u}^{(2)}$ 和 $2B_{2g} \rightarrow {}^2A_u$ 电子跃迁共同引起的。出现在 648 nm 位置上的吸收峰为 $\text{AgTCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 中因电子转移而产生的阴离子自由基 $\text{TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2^-$ 内电子跃迁(LE_1): ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1u}^{(1)}$ 电子跃迁引起的^[13~16]。而位于 726 nm 和 848 nm 处的两个吸收峰都是由于两个因为电子转移而产生的阴离子自由基 $\text{TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2^-$ 间的电子转移跃迁(CT_1)引起的^[13~15]。图 3 中,从 $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 旋涂薄膜的紫外可见光吸收曲线(B 曲线)可以看出, $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 旋涂薄膜在

388 nm 和 675 nm 处有明显的两个吸收峰,这与乙腈溶液中的吸收光谱比,分别蓝移了 38 nm 和 9 nm。同时,675 nm 峰有明显的展宽。这可以归因于溶剂效应的消失和分子间相互作用的增强^[16]。位于 388 nm 和 675 nm 的 $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 旋涂薄膜吸收峰同样是由于阴离子自由基 $\text{TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2^-$ 内的电子跃迁引起的^[17]。 $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 旋涂薄膜的光谱中,在 300~850 nm 范围内没有发现因 $\text{TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2^-$ 阴离子自由基间的电子转移跃迁引起的吸收峰,具体原因有待进一步分析。

3.2 $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 旋涂薄膜的光存储性质

采用 514.5 nm 激光作为写入/读出光束,测试了 $\text{AgTCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 旋涂膜的可擦重写光存储性能。图 4 是 $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ 旋涂薄膜在写入脉宽为 80 ns 时写入前后反射率衬比度与写入激光功率的关系。

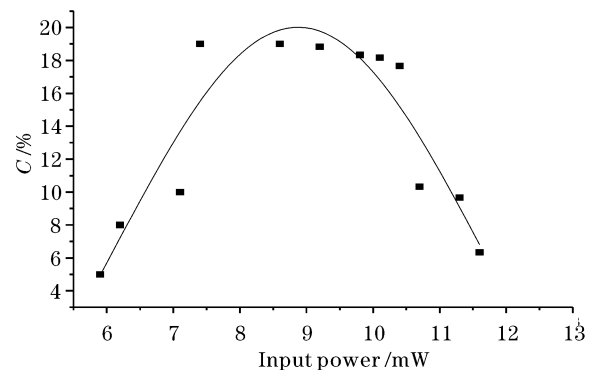


Fig. 4 Static optical writing characteristics of $\text{Ag-TCNQ}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ spin-coating film

从图 4 可见,在写入脉宽为 80 ns 时,写入功率大于 5 mW 时,反射率衬比度随着写入功率的增大而增加,反射率衬比度在写入功率为 9 mW 左右时达到一个极大值(20%左右),然后随功率的增大而反射率衬比度逐渐变小。从图中可以看到在 80 ns 下,本材料在 7.5~10.4 mW 范围内保持相对稳定的值。所以在 80 ns 写入脉宽下,选择 7.5~10.4 mW 功率范围内的写入功率值可以得到较好的效果。

图 5 是以 514.5 nm 的激光作光源,在写入功率为 9 mW,写入脉冲为 80 ns,擦除功率为 4 mW,擦除脉冲为 500 ns 下作 100 次写擦循环的测试结果图。

从图 5 可见在写擦循环测试中,反射率衬比度 C 大于 15%。并且在 100 次写擦循环后,仍未看到疲劳现象发生。测试结果表明, Ag-TCNQ

(C₂H₄COOCH₃)₂ 旋涂薄膜有优良的绿光可擦存储性能。

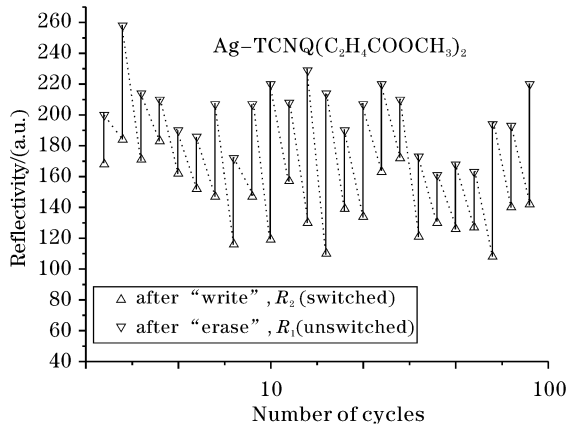


Fig. 5 Write-erase test of Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ spin-coating film

3.3 可擦重写机理

为深入了解 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 旋涂薄膜的可擦重写机理,本文采用 514.5 nm 的激光作为光源,研究了薄膜在辐照前后的光谱变化。图 6 是在 300~800 nm 范围内的未发生电子转移的 TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 的旋涂膜的紫外可见光光谱与 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 激光辐照前后(即写入前后)的光谱对比图。图中的曲线“Before irradiation”代表激光辐照前(写入前)的状态,曲线“After irradiation”代表的是激光辐照后(写入后)的状态,而曲线“TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ Spin-coating film”则代表未与银形成电子转移复合物的 TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 的旋涂膜的紫外可见光吸收光谱。

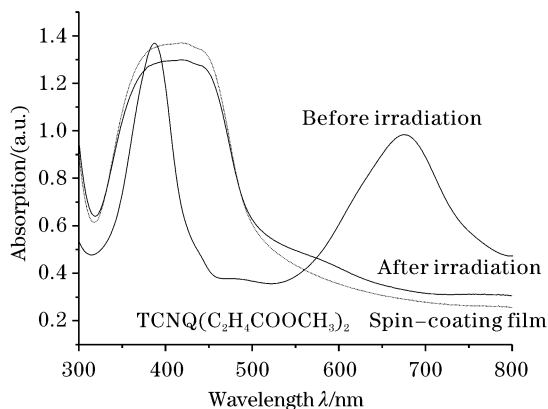
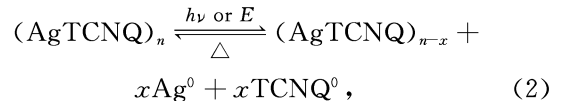


Fig. 6 Absorption spectra of Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ and TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ spin-coating film

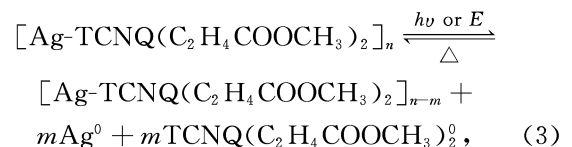
从图 6 可以看出,Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 旋涂膜写入前后光谱变化很大(由写入前的两个吸

收峰变为一个吸收峰)。同时我们还可以看出,激光辐照后的 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 薄膜的光谱与未与银形成电子转移复合物的 TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 旋涂膜很相似。

Potember 等^[18~20]对无取代基的 AgTCNQ 在激光辐照($h\nu$)下的作用机理进行了研究,结果表明 AgTCNQ 类电子转移复合物在激光作用下发生以下的光致可逆变化:



当入射光的辐射强度到达一定的值(阈值)时,电子转移复合物 AgTCNQ 发生分解,生成中性的 TCNQ 和中性的金属。而要恢复到初始态,提供一定的热源即可(既可直接加热,也可以用低于阈值辐射强度的激光作为热源)。由于激光辐照后的 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 薄膜的光谱与未形成电子转移复合物的 TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 旋涂膜的光谱很相似。由此可以推测 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 旋涂薄膜在写入激光辐照下,发生分解,生成中性的金属银和 TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂。而在擦除激光的热效应作用下,中性的银和 TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 重新发生反应而形成电子转移复合物 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂,即回到了初始态。Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 旋涂薄膜可擦重写反应机理如(3)式所示:



结论 本文报道了可采用旋涂工艺成膜的绿光用可擦重写材料 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂。该薄膜在写入功率为 9 mW,写入脉冲为 80 ns,擦除功率为 4 mW,擦除脉冲为 500 ns 时反射率衬比度大于 15%(无反射膜),循环次数可达 100 次以上,并且没有出现任何疲劳现象;显示出该材料作为绿光可擦重写光存储介质的巨大潜力;机理研究表明,在激光作用下因电子转移复合物 Ag-TCNQ(C₂H₄COOCH₃)₂ 中发生可逆电子转移引起薄膜光学性质的可逆变化,从而实现可擦重写光存储。

参 考 文 献

- 1 Wang Yang, Gu Donghong, Gan Fuxi. Refractive index and absorption of a new subphthalocyanine thin film. *Acta*

- Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(8): 948~951 (in Chinese)
- 2 Wang Yang, Gu Donghong, Gan Fuxi. Refractive index and absorption of a new subphthalocyanine thin film. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(5): 634~637 (in Chinese)
- 3 Hua Zhongyi, Chen Guorong. Optical data storage materials for blue-light DVD-R. United States Patent 6, 214,431
- 4 Robert C, Spotember R. Organometallic materials for erasable optical storage. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(7): 1417~1421
- 5 Gong Jianping. Optical and electronic properties of Ag-and Cu-TCNQ in polymer matrix. *Surf. Interface Anal.*, 1994, **22**(1~12): 511~14
- 6 Duan Hailing, Cowan D O, Poehler T O. Studies on the chemical modifications of metallo-organic charge-transfer complex switching and memory storage materials. *Mat. Res. Symp. Proc.*, 1992, **247**: 557~562
- 7 Huang Wuqiao, Wu Yiqun, Gu Donghong *et al.*. Ester derivatives of tetracyanoquinodimethane and process for preparing the same(四氰基对苯醌二甲烷的脂类衍生物及其合成方法). *China Patent* CN1426999A (in Chinese)
- 8 Huang Wuqiao, Wu Yiqun, Gu Donghong *et al.*. Ester derivatives of bis-dicyanomethylenecyclohexane and process for preparing the same(双二氰基甲撑环己烷脂类衍生物及其合成方法). *China Patent* CN1390829A (in Chinese)
- 9 Chen Zhongyu, Gan Baihui, Lui Haiqing. A instrument for evaluating the static parameters of magneto-optical disk. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1991, **11**(10): 1110~1114 (in Chinese)
- 10 Acker D S. Substituted quinodimethans. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**: 3371~3393
- 11 Shoji Hiroma. Polarized absorption spectra of the TCNQ crystal bull. *Chem. Soc. Jpn. Lett.*, 1970, **43**: 3626~3627
- 12 Jonkman H Y, Kommandeur J. The UV spectra and their calculation of TCNQ and its MONA-and di-valent anion. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **15**: 496~499
- 13 Boyd R H, Phillips W D. Solution dimerization of the tetracyanoquinodimethane ion radical. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**: 2927
- 14 Liu Shenggao, Liu Yunqi, Zhu Daoben. Amorphous semiconducting film containing nanometer particles of CuTCNQ: preparation, characterization and electrical switching property. *Thin Solid Films*, 1996, **280**: 271~277
- 15 Kamitsos EI, Risen W M. Raman studies in CuTCNQ: resonance Raman spectral observations and calculations for TCNQ ion radicals. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**(12): 5808~5819
- 16 Wang Kunhua, Luo Chuanqiu. *Polymer Modern Instrumental Analysis* (聚合物近代仪器分析). Beijing: Tsinghua Press. 1991 (in Chinese)
- 17 Gu Zhongze, Wu Haiming. Mechanism generating switching effects in Cu-TCNQ and Ag-TCNQ films. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 2543~2545
- 18 Hosino H, Matsushita S, Samura H *et al.*. Reversible write-erase properties of Cu-TCNQ optical recording media. *Appl. Phys.*, 1986, **25**: L341
- 19 Benson R C, Hoffman R C, Potember R S *et al.*. Spectral dependence of reversible optically induces transitions in organometallic compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **42**(10): 855~857
- 20 Wan Xinggong, Li Jin, Dian Yong *et al.*. The power effect in write-in process of Ag-TCNQ electric recording thin film. *Phys. Stat. Sol.*, 2000, (181): R13~R15