

文章编号: 0253-2239(2005)02-220-4

双色俘精酸酐薄膜的双波长图像光存储*

门克内木乐¹ 姚保利^{1*} 陈 懿² 王英利¹ 黎甜楷² 郑 媛¹ 雷 铭¹
董卫斌¹ 樊美公² 陈国夫¹

(¹ 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068)
(² 中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

摘要: 采用两种光致变色俘精酸酐体系化合物[1,2,4-三甲基-5-苯基-3-吡咯甲叉(异丙叉)俘精酸酐和对-N,N-二甲基苯基-2-甲基-3-恶唑甲叉(异丙叉)俘精酸酐]制备了单层双色聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合薄膜感光记录材料。采用双波长(650 nm 和 488 nm)图像存储和读出光路,实现了用两种波长在双色复合薄膜的同一位置同时记录两幅图像。当分别用各自对应的波长读出时,两幅图像各自获得了高衬比度,且二者之间的串扰很小,证明了在双色光致变色俘精酸酐材料上进行双波长复用图像光存储的可行性。

关键词: 薄膜光学; 光电材料; 光致变色; 俘精酸酐; 光学图像存储

中图分类号: O484.4⁺1 文献标识码: A

Dual-Wavelength Optical Image Storage with Bicolor Fulgides Film

Menke Neimule¹ Yao Baoli¹ Chen Yi² Wang Yingli¹ Li Tiankai² Zheng Yuan¹
Lei Ming¹ Dong Weibin¹ Fan Meigong² Chen Guofu¹

(¹ State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xian Institute of Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xian 710068)
(² Technical Institute of Physics and Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract: Two types of photochromic fulgide compounds [(1, 2, 4-trimethyl-5-phenyl)-3-pyrrolyl-ethylidene (isopropylidene) fulgide and (p-N, N-dimethylphenyl-2-methyl)-3-oxazoleyl-ethylidene (isopropylidene) fulgide] were used to prepare single layer bicolor PMMA composite film. The experiment demonstrated that two different images could be recorded on the bicolor composite film at the same area by using two different wavelengths (650 nm and 488 nm) respectively. When using the corresponding wavelength 650 nm or 488 nm to readout the two stored images on the film, each wavelength can obtain a high contrast ratio image and the two images with little crosstalk. This experiment confirmed that it was feasible to store and readout two images at the same area of the bicolor photochromic fulgide material.

Key words: film optics; optoelectronic material; photochromism; fulgide; optical image storage

1 引 言

光存储技术正朝着高密度、大容量、高速度的方向发展。为了提高数据存储密度,采用短波长激光器、近场光学方法,三维立体存储以及全息存储等方法是目前正在探索的一些新技术^[1,2]。在二维平面上要不断缩小记录光斑尺寸,提高存储密度已经很难。如果在二维平面的基础上再增加一维(或多

维)其它物理量信息,则存储密度、存储容量可以成倍增加。使用多波长(频率)记录/读出信息是提高存储密度的一种有效方法。全息存储中利用不同波长的布拉格衍射角不同,可以在晶体的同一空间存储多幅图像,但它使用的是同一种材料的晶体,而且技术上实现起来比较复杂^[3,4]。在平面上制备多种不同感光特性的感光材料的复合薄膜,并用多种波

* 国家自然科学基金(60337020)、国家 973 计划(G1999033005)资助课题。

作者简介: 门克内木乐(1980~),女,蒙古族,博士生,研究方向为有机光致变色材料光存储。

* * 通信联系人。E-mail: yaobl@opt.ac.cn.

收稿日期:2004-01-16; 收到修改稿日期:2004-05-24

长进行记录/读出是一种简单而行之有效的办法,但它对材料的合成要求很高,要求各材料的吸收峰尽量分开,以减少相互间的串扰,而且最好是可擦除重复使用的材料。在目前研究的各种光存储材料中,有机光致变色化合物是最有可能满足上述要求的材料之一^[5,6]。利用光致变色双稳态进行信息存储是一种直接利用光子驱动分子结构变化的可逆的光子型存储,由于是分子尺度上的光子反应,因而其存储密度和速度将比光热型存储大大提高^[6]。

利用两种或多种光致变色材料构成多层多色介质光盘的研究已有报道^[7,8],即盘上有两个或多个记录层,每一记录层为一种光致变色材料,分别用相应波长的激光来激发每一层感光材料实现数据存储,并用相应波长激光读取信息。这种多层多色介质光盘,实际上是三维体存储的一种,选用不同材料是为了减少各层之间的相互串扰。一层多色介质光盘,即将不同光致变色材料混合均匀后制成薄膜,是真正意义上的多波长应用技术,但目前已报道的都是打点式存储^[9,10],多波长图像存储尚未见报道。图像存储与打点式存储不同,是一种并行的存储方式,即可以同时存储和读出一页信息,大大提高存储速率^[11]。使用多波长图像存储,既可以提高存储密度又可以提高存储速率。

在已知的有机光致变色材料中,不同取代基的俘精酸酐因具有呈色体波长可调节,室温下双稳态寿命长,热稳定性好,抗疲劳性好等特性,成为一类性能优良的可擦重写光子型存储材料^[12~14]。本文研究了用两种不同俘精酸酐材料混合制成的单层双

色薄膜样品的光致变色吸收光谱,以及呈色体在双波长激发下吸收光谱的变化。根据此结果,对该样品进行了双波长图像光存储实验研究。实验结果表明,用650 nm和488 nm两种波长记录和读出时得到的两幅图像之间串扰很小,证明了在双色光致变色俘精酸酐材料上进行双波长复用图像光存储是可行的。

2 材料与方法

2.1 样品制备

本文使用的有机光致变色材料为两种不同取代基的俘精酸酐化合物。一种是1,2,4-三甲基-5-苯基-3-吡咯甲叉(异丙叉)俘精酸酐,简称俘精酸酐1。另一种是对-N,N-二甲基苯基-2-甲基-3-恶唑甲叉(异丙叉)俘精酸酐,简称俘精酸酐2。两种俘精酸酐化合物采用Stobbe缩合反应合成,合成方法和步骤参考文献^[15]。两种俘精酸酐化合物的光致变色光化学发生反应过程如图1所示。其无色体(1a和2a)在紫外光照射下发生环合反应,由开环结构变成闭环结构,形成呈色体(1b和2b)。呈色体在各自对应可见光波长的照射下,可发生环开反应,由闭环结构变成开环结构,重新返回无色体。a和b构成该类化合物的两种光学双稳态。取1.3 mg的1a和1.3 mg的2a溶解于2 ml质量分数为0.1的PMMA环己酮溶液中。将溶液均匀涂布于 $\phi 25$ mm的K9光学玻璃表面,在空气中晾干后,制成厚度约为20 μm 的双色俘精酸酐/PMMA复合薄膜材料。

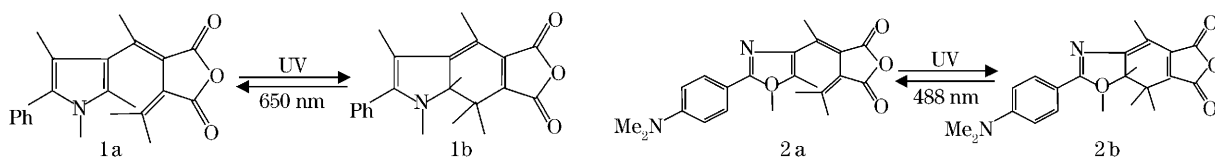


图1 俘精酸酐1和俘精酸酐2的分子式及其光致变色反应。1: 1,2,4-三甲基-5-苯基-3-吡咯甲叉(异丙叉)俘精酸酐, 2: 对-N,N-二甲基苯基-2-甲基-3-恶唑甲叉(异丙叉)俘精酸酐

Fig. 1 The molecular formula and the photochromic reaction of fulgide 1 and fulgide 2. 1: (1,2,4-trimethyl-5-phenyl)-3-pyrrolyl-ethylidene (isopropylidene) fulgide, 2: (p-N,N-dimethylphenyl-2-methyl)-3-oxazole-ethylidene (isopropylidene) fulgide

2.2 光致变色吸收光谱测量

在日本岛津UV-3101PC型紫外-可见-红外分光光度计上分别测量了俘精酸酐1和俘精酸酐2呈色前后的特征吸收光谱。1b的最大吸收峰在710 nm,2b的最大吸收峰在510 nm。双色俘精酸酐/PMMA复合薄膜呈色前(1a+2a)略显淡黄色,经紫外光照射后,变为呈色体(1b+2b),显深红色。若先用半导体激光(650 nm)照射呈色体,1b返回到

1a,而2b不变,样品呈现出淡红色成为1a+2b。此时再用氩离子激光(488 nm)照射,2b也返回到2a,样品重新回到无色体(1a+2a)。这个操作顺序我们称之为退色过程1。若先用氩离子激光(488 nm)照射呈色体(1b+2b),则先发生2b到2a的转变,1b不变,呈现淡绿色(1b+2a)。然后再用半导体激光(650 nm)照射,1b也返回到1a,样品变回无色体。这个操作顺序我们称之为退色过程2。

2.3 双波长复用图像存储和读出

双波长复用图像存储实验过程如下:先用半导体激光器(波长650 nm,功率40 mW),经扩束后入射到平面图案1上(十字),其后经过一个透镜将图案1缩小到样品薄膜上。然后再用氩离子激光器(波长488 nm,功率100 mW),从另外一个方向以同样的光学装置,在样品的同一位置上投射另一幅图案2(五角星)。两束激光在样品薄膜上的光斑直径为4 mm,650 nm半导体激光的曝光时间为90 s,488 nm氩离子激光的曝光时间为10 s。薄膜上记录的图案分别用不同颜色的发光二极管读出,用数码相机拍摄。

3 结果与讨论

3.1 存取波长的选择

图2为分别测量了俘精酸酐1b和2b以及二者复合PMMA薄膜的吸收光谱。1b的吸收峰在710 nm,2b的吸收峰在510 nm。可以看到复合PMMA薄膜在可见光区域有两个明显的分立峰,红光区域对应1b,蓝绿光区域对应2b,但二者在550~620 nm之间有较大的吸收重叠,因此记录和读出光应避免使用该波长范围的光。为了与常用激光器波长匹配,并尽可能减少1b和2b在记录和读出波长上的吸收串扰,我们分别使用了488 nm氩离子激光和650 nm半导体激光作为记录光源。可以看到,1b和2b在488 nm和650 nm处的吸收相差较大,可以产生最佳的记录读出效果。

双色俘精酸酐/PMMA复合薄膜呈色体(1b+2b)的退色过程1的吸收光谱如图3所示,其退色过程2的吸收光谱如图4所示。

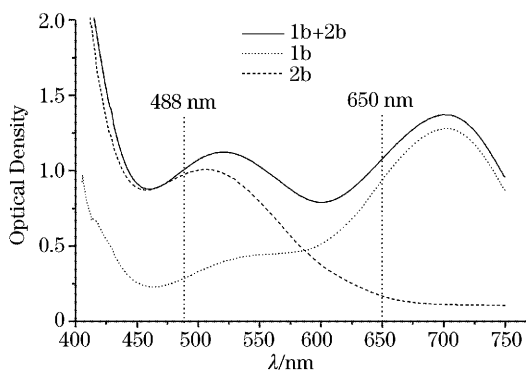


图2 俘精酸酐1b和2b及二者复合PMMA薄膜的吸收光谱

Fig. 2 The absorption spectra of fulgide 1b, 2b and their mixing PMMA film

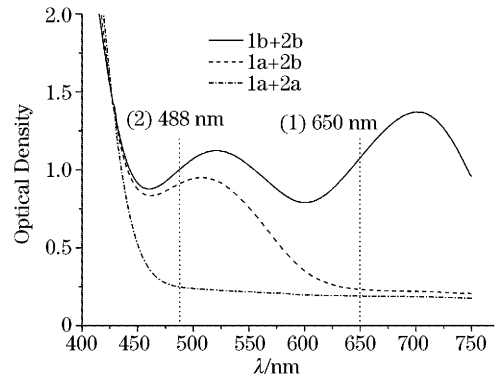


图3 双色俘精酸酐/PMMA复合薄膜退色过程1
(先用650 nm光照,再用488 nm光照)

Fig. 3 The decoloring process 1 of the bicolor mixing fulgide/PMMA film (650 nm irradiation first, then 488 nm irradiation)

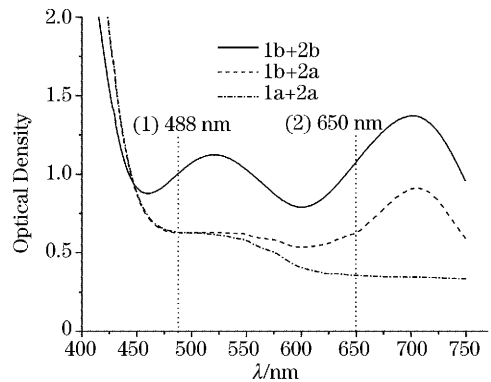


图4 双色俘精酸酐/PMMA复合薄膜退色过程2
(先用488 nm光照,再用650 nm光照)

Fig. 4 The decoloring process 2 of the bicolor mixing fulgide/PMMA film (488 nm irradiation first, then 650 nm irradiation)

从图3中可以看出,用650 nm的光照时对俘精酸酐2b分子几乎没有影响,即488 nm处吸收变化很小。此结果与图2光谱相符,即在650 nm处2b的光密度只有0.167。这保证了红光记录信息对蓝光记录信息影响非常小。从图4可以看出,先用488 nm激光照射后,650 nm处也发生了较大的吸收变化,即一部分1b分子在蓝光作用下转换为1a。这与图2光谱也相符,即1b在488 nm处光密度达0.285,确实有较大的吸收。因此蓝光记录信息会对红光记录信息产生一定的影响(串扰现象)。但是若能控制好蓝光的曝光量,即在保证蓝光记录信息衬比度的基础上,尽量减少曝光量,以减小对红光记录信息的影响,可以将串扰降低到最小。

3.2 双波长图像存储结果

根据以上分析,经多次实验后,确定蓝光和红光

的最佳曝光量为: 488 nm 蓝光为 6 J/cm^2 (10 s), 650 nm 红光为 22 J/cm^2 (90 s)。分别用蓝、红、白不同颜色发光二极管照射记录在样品上的图像, 读出的结果见图 5。与吸收光谱分析一致, 可以看出, 红光对俘精酸酐 2 所存储的信息(蓝光记录的五角星)影响

很小, 用蓝光读出时看不到红光记录的“十”字。而蓝光对俘精酸酐 1 所存储的信息(红光记录的“十”字)有一定的影响, 在用红光读出时可以看到非常微弱的五角星, 但由于曝光量控制的好, 串扰非常小。若用白光读出, 则五角星和“十”字都可以读出。

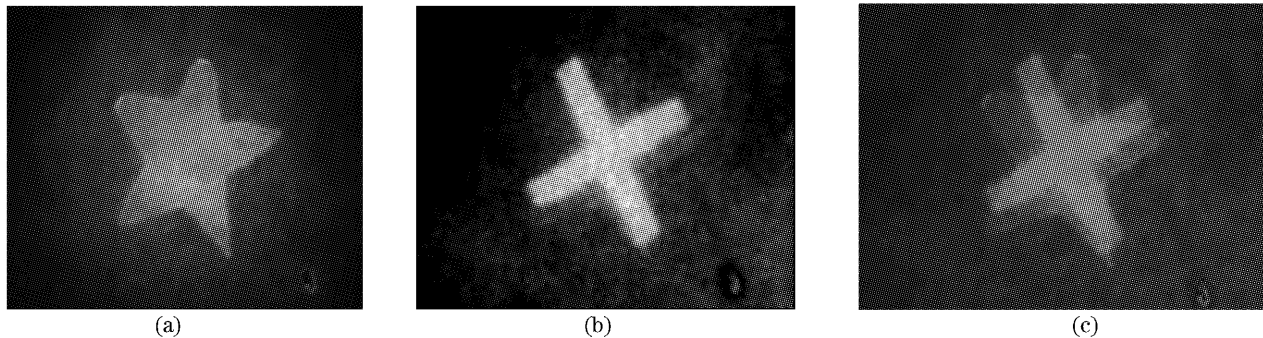


图 5 在双色俘精酸酐/PMMA 复合薄膜上用双波长存储的图像, 用不同颜色光读出的效果。(a) 蓝光读(只看到五角星, 无串扰), (b) 红光读(十字明显, 五角星非常弱, 微串扰), (c) 白光读(都能读到, 大串扰)

Fig. 5 Readout of images stored on the bicolor mixing fulgide/PMMA film with different color lights. (a) blue light readout (only the “star” can be seen, no crosstalk), (b) red light readout (the “cross” is clear, the “star” is dim, weak crosstalk), (c) white light readout (both can be seen, strong crosstalk)

在双色俘精酸酐/PMMA 复合薄膜上存储的双波长信息, 在室温下黑暗处可以稳定保存, 并可用紫外光擦除后重新写入。以前的实验结果表明, 其呈色体在室温下黑暗处可以保存一年以上, 无色体和呈色体的循环擦写次数大于 450 次^[15]。

4 结 论

测定了两种不同取代基俘精酸酐化合物及其复合 PMMA 薄膜材料的不同状态的吸收光谱。通过对光致变色吸收光谱的分析, 确定了合适的两个存取波长。实验证明了用这两种俘精酸酐复合薄膜材料可用于双波长图像光存储。通过控制两个记录光的曝光量, 可以使存储的两幅图像各自具有较好的对比度, 并且相互串扰很小。双色光致变色材料呈色体的吸收峰分离得越远, 交叉重叠区域越小, 则串扰越小, 进行双波长图像存储的效果越好。

参 考 文 献

- Gan F X. *Digital Optical Disk Storage Technology* [M]. Beijing: Science Press, 1998, Chapter 1 (in Chinese)
干福熹. 数字光盘存储技术[M]. 北京: 科学出版社, 1998, 第一章
- Rong A L, Chen Q. New progress in optical data storage[J]. *Physics*, 2001, **30**(1): 6~17 (in Chinese)
戎福伦, 陈强. 光数据存储的新进展[J]. 物理, 2001, **30**(1): 6~17
- Rakuljic G A, Leyva V. Optical data storage by using orthogonal wavelength-multiplexed volume holograms[J]. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(20): 1471~1473
- Campbell S, Yi X M, Yeh P C. Hybrid sparse-wavelength angle-multiplexed optical data storage system[J]. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(24): 2161~2163

- Li Y, Xie M G. Progress in organic photochromic storage materials [J]. *Functional Materials*, 1998, **29**(2): 113~119 (in Chinese)
李 瑛, 谢明贵. 有机光致变色存储材料进展[J]. 功能材料, 1998, **29**(2): 113~119
- Fan M G. Photo-mode optical storage and photochromic materials [J]. *Progress in Chemistry*, 1997, **9**(2): 170~178 (in Chinese)
樊美公. 光子存储原理与光致变色材料[J]. 化学进展, 1997, **9**(2): 170~178
- Qi G S, Mai X S, Jiang P J *et al.*. Experimental study on reading and writing characteristic of three-wavelength photochromic storage material[C]. *Proc. SPIE*, 2002, **4930**: 129~133
- Tsujioka T, Shimizu Y, Irie M. Crosstalk in photon-mode photochromic multi-wavelength recording [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**: 1914~1919
- Zhang F S, Guo H B, Pu S Z *et al.*. Diarylethene materials for photon-mode optical storage[C]. *Proc. SPIE*, 2002, **4930**: 93~104
- Mai X S, Xu D Y, Qi G S *et al.*. Writing process of multiwavelength photochromic storage[C]. *Proc. SPIE*, 2002, **4930**: 301~306
- Lei M, Yao B L, Chen Y *et al.*. Experimental investigation of parallel optical data storage using pyrrolylfulgide photochromic material[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, **48**(15): 1548~1550
- Yokoyama Y. Fulgide for memories and switches [J]. *Chem. Rev.*, 2000, **100**: 1717~1739
- Wang Y L, Yao B L, Lei M *et al.*. Optical image storage using pyrrolyl fulgide[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(5): 616~618 (in Chinese)
王英利, 姚保利, 雷铭 等. 吡咯俘精酸酐的图像光存储特性[J]. 光学学报, 2003, **23**(5): 616~618
- Wang Y L, Yao B L, Zhen Y *et al.*. Study of holographic image storage in rewritable photochromic fulgide material[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(4): 457~460 (in Chinese)
王英利, 姚保利, 郑媛 等. 光致变色俘精酸酐用于可擦写全息图像存储的研究[J]. 中国激光, 2004, **31**(4): 457~460
- Yu L H, Ming Y F, Fan M G *et al.*. Synthesis and applications for photochromic fulgides in optical storage[J]. *Science in China (Series B)*, 1995, **25**(8): 799~803 (in Chinese)
于联合, 樊美公, 明阳福 等. 光致变色俘精酸酐的制备及其在光信息存储中的应用[J]. 中国科学(B辑), 1995, **25**(8): 799~803