

文章编号: 0253-2239(2006)06-0874-4

聚甲基丙烯酸甲酯掺杂 Ce^{3+} 的飞秒激光 三维信息存储*

邢 卉¹ 唐火红¹ 江 兵¹ 蔡建文¹ 程光华² 刘 青² 黄文浩¹ 夏安东^{1,3}

(¹ 中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 合肥 230026
² 中国科学院西安光机所瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068
³ 中国科学院化学所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 用飞秒激光(200 fs, 1 kHz, 800 nm)脉冲在掺杂稀土离子 Ce^{3+} 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜中进行了光存储实验研究, 包括对样品的吸收光谱、激光照射前后的电子旋转共振(Electron spin resonance, ESR)光谱的测量和讨论。结果表明掺杂稀土离子 Ce^{3+} 的聚甲基丙烯酸甲酯膜具有较低的写入阈值, 有利于高速、并行的三维光存储。实验结果采用传统光学显微镜并行读出。给出了四层存储结果(点间距和层间距分别是 $4 \mu m$ 和 $16 \mu m$), 并讨论了脉冲能量的大小对空腔尺寸的影响, 进行高密度存储时, 在保证读出信号灰度值足够大的情况下, 应选择尽量小的激光脉冲写入能量。实验结果表明这种材料可以应用于三维光信息存储。

关键词: 三维光存储; 微爆; 飞秒脉冲; 多光子吸收

中图分类号: TQ591 文献标识码: A

Three-Dimensional Optical Storage in a PMMA Polymer Doped with Ce^{3+}

Xing Hui¹ Tang Huohong¹ Jiang Bing¹ Cai Jianwen¹ Cheng Guanghua² Liu Qing²
Huang Wenhao¹ Xia Andong^{1,3}

(¹ Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230026
² State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xian Institute of Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xian 710068
³ State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100800)

Abstract: The writing of multi-layered data bits inside a PMMA block doped with rare-earth ions Ce^{3+} excited by a 800 nm femtosecond (200 fs, 1 kHz, 800 nm) pulsed laser, and the measurement and discussion of absorption spectra and electron spin resonance spectra before and after femtosecond laser irradiation are reported. The results indicate that the block has a low writing energy threshold, and its propitious to high speed and parallel three-dimensional data storage. Experimental results of three-dimensional recording and reading with $4 \mu m$ in-plane pit spacing and $16 \mu m$ inter-plane spacing in four layers are presented using a conventional microscope. The relation between the size of the microexplosion pit and the laser pulse energy is discussed. For high storage density, smaller pulse energy is preferable while keeping enough grey value. It's proved that this material can be used in three-dimensional data storage.

Key words: three-dimensional data storage; microexplosion; femtosecond pulse; multiphoton absorption

1 引 言

随着信息科学的不断进步,人们对信息存储容量和密度的要求越来越高。二维光存储由于光衍射

极限的限制,已经不能满足发展越来越快的信息技术的要求。为了提高存储密度,人们对很多新技术例如全息存储^[1,2]、近场光学存储^[3,4]、三维光存

* 国家自然科学基金(50275140, 50335050)资助课题。

作者简介: 邢 卉(1980~),女,河北石家庄人,中国科学技术大学博士研究生,主要从事双光子三维信息光存储的研究。

E-mail: xinghui@mail.ustc.edu.cn

收稿日期: 2005-06-21; 收到修改稿日期: 2005-08-23

储^[5,6]等存储方式进行了研究。其中,三维光存储由于大大增加了单位体积的信息存储容量,引起了广泛关注。

最近,人们对飞秒激光三维光存储进行了众多相关研究。例如:光致折变^[7,8]、光致聚合^[9]、光致漂白^[10]、透明材料里的微爆^[11,12]等等。但是,双光子吸收在实际应用上仍然存在很多问题。对于光致折变晶体材料,要得到较大的晶体块、固定已记录的数据是很困难的;在光致聚合材料中,存在由于收缩和流动引起的变形、紫外光引起的异构化问题;在光致漂白材料中,多次读出的抗疲劳强度、材料的时间和热稳定性也是较难解决的问题。而微爆因为使用了在机械、化学、热和时间上更稳定的聚合材料而克服了上述问题,它最早是由 Glezer 等^[13]发现的,自那以后,人们发现并合成很多材料可以进行这种存储,存储阈值不断降低。Min Gu 等^[12]研究发现,微爆存储材料的密度和激光激发时间都对存储点的质量有影响,改善这些条件,有利于提高存储密度。

本文介绍掺杂稀土离子 Ce^{3+} 的聚甲基丙烯酸甲酯在飞秒激光下形成的微爆。并对样品的吸收光谱、激光照射前后的电子旋转共振光谱进行了测量和讨论。存储的数据点通过传统光学显微镜并行读出。

2 材料制备

实验中使用的是以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为基质掺杂 $Ce(DBM)_3Phen$ 染料[表示为 $Ce(DBM)_3Phen/PMMA$]的一种透明的黄色玻璃状材料。 $Ce(DBM)_3Phen$ 的合成方法如文献^[10]中所述,它的分子结构如图 1 所示。中间的 Ce^{3+} 与 3 个 DBM 基相连(分子式中 Ce 左边部分), Ce 右边的 Phen 基的主要作用是增强化合物的荧光强度。 $Ce(DBM)_3Phen$ 掺杂聚甲基丙烯酸甲酯的方法如下。首先,取 6 ml 的纯聚甲基丙烯酸甲酯、0.012 g AIBN(引发剂)、指定量的 $Ce(DBM)_3Phen$ 在磁激励的作用下混合均匀。上述混合物通过水温加热获得足够的粘度,然后倒入模型内形成块状。样品放入烤箱中在 40 °C 条件下烘烤 48 h,最后,将温度设为 75 °C 烘烤直到样品变为固体。实验使用的样品就是从上述材料中切割下来并抛光的。样品被切割成长方体形状,有四个光学表面,可以使激光从四个不同的垂直方向聚焦。利用分光光度计 (SHIMADZU UV-2401PC) 进行吸收光谱的测量。电子旋转共振谱使用电子旋转共振光谱分光光度计 (JES-FA200) 测量。

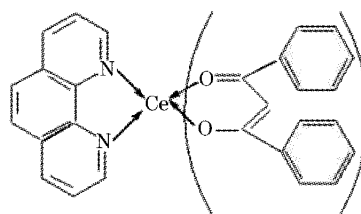


图 1 $Ce(DBM)_3Phen$ 分子式

Fig. 1 Molecular formula of $Ce(DBM)_3Phen$

3 实验

实验采用钛宝石激光再生放大器,获得脉冲宽度为 200 fs,重复频率为 1 kHz,平均功率为 800 mW,脉冲波长为 800 nm 的超短脉冲激光。激光光束通过空间滤波器(10 μm 小孔)提高光束质量和扩大光束直径,再通过一个中性衰减器,得到不同功率的输出光束,最后通过显微镜物镜(40 \times ,数值孔径为 0.65)将光束聚焦在 $Ce(DBM)_3Phen/PMMA$ 染料样品内指定位置。样品被置于由计算机控制的三维精密移动平台(PI Inc Germany, 100 nm resolution)上。当三维移动平台有规律地运动时,数据点将被一行行一层层记录下来。每个数据点由单脉冲写入。

实验中使用的飞秒激光系统如图 2 所示。压电传感器(PZT)扫描台在计算机的控制下,使存储介质在 XY 平面进行扫描式移动和在 Z 方向上移动来实现双光子三维光信息存储。数据点从样品表面下 10 μm 左右开始存储。存储的数据点可以通过连接在物镜(50 \times 数值孔径为 0.85)上的 CCD 并行读取。所有实验过程均在室温下进行。

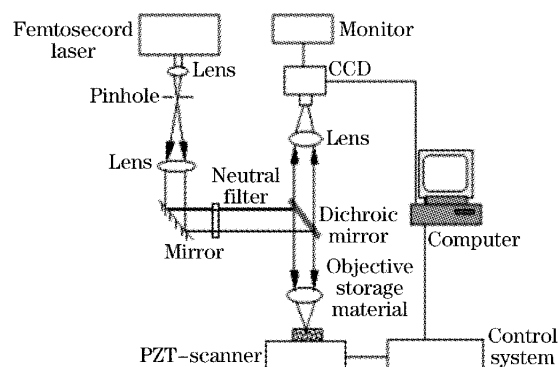


图 2 三维光存储的飞秒激光系统

Fig. 2 The system of femtosecond laser for three-dimensional optical storage

4 结果与分析

图 3 中曲线 b 显示了 $Ce(DBM)_3Phen/PMMA$

染料的吸收光谱,可以看出,在 400 nm 以后,吸收强度迅速下降,在 425 nm 处,吸收强度接近于零,而光谱中的宽吸收峰得益于 DBM 在 400 nm 处的吸收;图 3 中曲线 a 为聚甲基丙烯酸甲酯的吸收光谱,它的主要吸收带在 200~350 nm 处。可见,染料样品比聚甲基丙烯酸甲酯样品在 800 nm 处的非线性吸收系数大,更有利于非线性吸收。

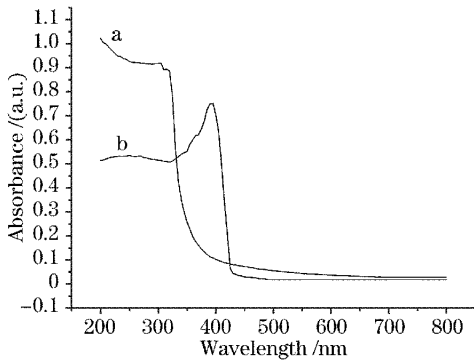


图 3 聚甲基丙烯酸甲酯(a)和 Ce(DBM)₃Phen/PMMA 染料(b)的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of PMMA (a) and Ce(DBM)₃Phen doped PMMA (b)

图 4 是不同脉冲能量下得到的数据点图。其中,图 4(a)为从激光入射方向观察到的数据点图,图 4(b)为从垂直于激光入射方向观察到的数据点图。从图 4 可以看出,低于 9.4 nJ 时,很难观测到数据点的存在,只有高于 10.3 nJ 时才能观测到清晰

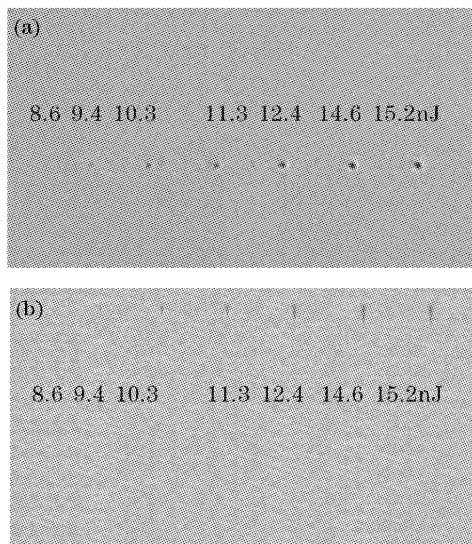


图 4 不同单脉冲能量写入实验结果。(a)从激光入射方向读出图,(b)从垂直于入射光方向读出图

Fig. 4 The experimental results with different pulse energy. (a) Viewed in the laser shooting direction, (b) viewed in the vertical direction of laser shooting

的数据点;数据点的横向和纵向尺寸与激光能量有关,会随着激光能量的增加变大。存储数据点尺寸与脉冲能量具体关系由图 5 中示出。图 6 为存储点的读出信号灰度值与激发能量的关系图,可以看出,起初随着激光脉冲能量的增加,读出信号的灰度值在不断增大,但是,激光能量到达一定值的时候,读出信号灰度值达到饱和,没有明显的变化了。由图 5 与图 6 可知,激光能量增加有利于信号读出,但是存储点的增大不利于高密度存储。进行高密度存储时,在保证读出信号灰度值足够大的情况下,应选择尽量小的激光脉冲写入能量。

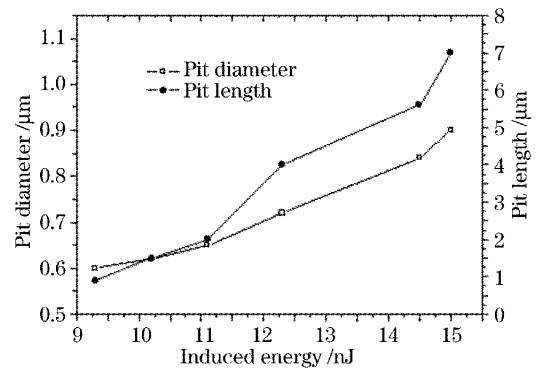


图 5 存储数据点尺寸与脉冲能量关系图

Fig. 5 The relationship of pit size and pulse energy

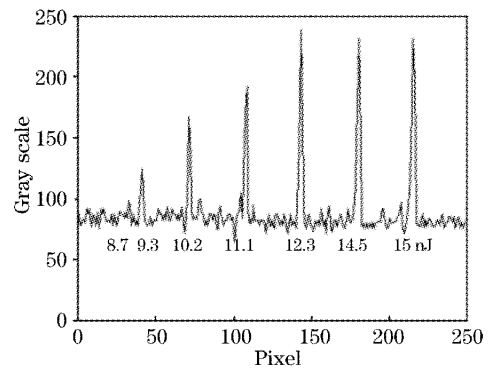


图 6 存储点读出灰度值与激光脉冲能量关系

Fig. 6 The relationship of grey value and pulse energy showing by the pit

图 7 是样品在室温下,激光激发前后的电顺磁共振(ESR)谱。没被飞秒激光照射过的样品光谱(图中曲线 a)没有明显信号,而照射过的(图中曲线 b)则可以在光谱中观察到若干信号,材料分子明显出现了永久性偏移的原子(或基团)。由于介质对 800 nm 的光透明,我们认为在飞秒激发区域发生了多光子激发现象,信号可能是由于聚甲基丙烯酸甲酯的键断裂产生自由基而引起的。

图 8 是 Ce(DBM)₃Phen/PMMA 染料样品的 4

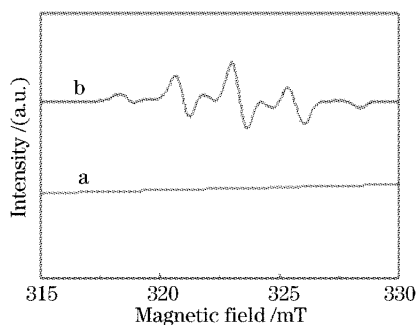


图 7 (a)激光脉冲激发前和(b)脉冲激光激发后 $Ce(DBM)_3Phen/PMMA$ 染料介质的电子旋转共振谱

Fig. 7 ESR spectra of PMMA doped with $Ce(DBM)_3Phen$ before (a) and after (b) femtosecond laser irradiation

层微爆点阵图。每个点的写入能量是 15 nJ, 点间距和层间距分别是 $4 \mu m$ 和 $16 \mu m$ 。图 8(a)为 X-Y 方向观察到的信息点图。可以清晰地分辨不同信息点, 个别信息点大小有异, 可能是掺杂时密度不均匀引起的。图 8(b)为 Y-Z 方向的信息点图。在 Y-Z 平面上可以看到, 存储的 4 层信息点没有层间串绕, 每层的信息都很清晰。在 800 nm 激光作用下, 4 层是 $Ce(DBM)_3Phen/PMMA$ 染料样品存储密度在 10^{10} bits/cm³ 量级上。通过降低激发能量, 减小点间距和层间距, 理论上存储密度可达 10^{12} bits/cm³。

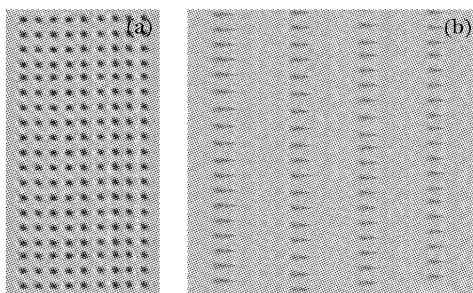


图 8 $Ce(DBM)_3Phen/PMMA$ 的 X-Y (a)和 Y-Z (b)面的 4 层微爆存储图

Fig. 8 Four layer data storage pattern by microexplosion in $Ce(DBM)_3Phen/PMMA$ viewed in X-Y plane (a) and Y-Z plane (b)

5 结 论

$Ce(DBM)_3Phen/PMMA$ 染料样品的吸收光谱表明这种材料可以应用于双光子三维光存储。我们在写入激光能量方面研究了这种材料的存储特性, 包括读出数据点尺寸、灰度值与激光能量的关系, 结果表明, 随着激光能量的增大, 数据点的横向和纵向尺寸会不断增大, 但是灰度值会有一个饱和值。进行高密度存储时, 在保证读出信号灰度值足够大的

情况下, 应选择尽量小的激光脉冲写入能量。除了文中所论述的因素外, 读出激光功率、物镜数值孔径和激光束的特性对读出信号强度和存储点尺寸也有一定的影响, 优化使用这些参量有助于提高信息存储的速度和质量。还定性分析了染料材料的电子旋转共振谱, 给出了样品的 4 层微爆存储图。通过降低激发能量, 减小点间距和层间距, 理论存储密度可进一步提高。

致谢 感谢酒红芳博士(中国科学技术大学高分子材料与工程系)提供实验材料。

参 考 文 献

- Liu Xuezhong, Chen Zhongyu. Photopolymer holographic recording material sensitized to two wavelength[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1099~1102 (in Chinese)
- 刘学璋, 陈仲裕. 双波长敏感的光致聚合全息存储材料[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1099~1102
- Wan Yuhong, Tao Shiquan, Yuan Wei *et al.*. Experimental study on high-density holographic disk storage with batch thermal fixing[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(3): 361~365 (in Chinese)
- 万玉红, 陶世基, 袁 骅等. 高密度盘式全息存储及其热固定的实验研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(3): 361~365
- M. B. Lee, M. Kouroggi, T. Yatsui *et al.*. Silicon planar-apertured probe array for high-density near-field optical storage [J]. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(16): 3566~3571
- Lu Yonghua, Wang Pei, Zhang Jiangying *et al.*. Investigation on near-field optical data storage using solid immersion lens [J]. *Chin. J. Lasers*, 2003, **30**(2): 145~149 (in Chinese)
- 鲁拥华, 王 沛, 章江英等. 利用固体浸没透镜的近场光学存储研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(2): 145~149
- D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Three-dimensional optical data storage memory [J]. *Science*, 1989, **245**(4920): 843~845
- Tang Huohong, Zhou Yongjun, Jiang Zhongwei *et al.*. Experimental study on photochromic three-dimensional optical storage under two-photon absorption [J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(1): 92~96 (in Chinese)
- 唐火红, 周拥军, 蒋中伟等. 双光子吸收光致变色三维光存储实验研究[J]. *中国激光*, 2003, **32**(1): 92~96
- Y. Kawata, H. Ishitobi, S. Kawata. Use of two-photon absorption in a photorefractive crystal for three-dimensional optical memory [J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(10): 756~758
- Xu Xinguang, Xu Baogui, Hu Dawei *et al.*. Photorefractive holographic storage properties in $Ce:Fe$ -doped $LiNbO_3$ crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(7): 947~952 (in Chinese)
- 许心光, 许贵宝, 胡大伟等. 掺 Ce, Fe 系列 $LiNbO_3$ 晶体光折变效应光存储特性[J]. *光学学报*, 2004, **24**(7): 947~952
- J. H. Strickler, W. W. Webb. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation [J]. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(22): 1780~1782
- M. Gu, D. Day. Use of continuous-wave illumination for two-photon three-dimensional optical bit data storage in a photobleaching polymer [J]. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(5): 288~290
- K. Yamasaki, S. Juodkakis, M. Watanabe. Recording by microexplosion and two-photon reading of three-dimensional optical memory in polymethylmethacrylate films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(8): 1000~1002
- D. Day, M. Gu. Formation of voids in a doped polymethylmethacrylate polymer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(13): 2404~2406
- E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang *et al.*. Three-dimensional optical storage inside transparent materials [J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(24): 2023~2025