

两种双光束超分辨数据写入机理的比较

胡巧^{1,2}, 郭新军¹, 原续鹏^{1,2}, 甘棕松^{3,4**}, 阮昊^{1*}

¹中国科学院上海光学精密机械研究所微纳光电子功能材料实验室, 上海 201800;

²中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049;

³华中科技大学武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074;

⁴深圳华中科技大学研究院, 广东 深圳 518057

摘要 比较了基于光激发-光抑制 (SPIN) 和受激辐射损耗 (STED) 的两种双光束超分辨数据写入技术的机理, 为基于 STED 的超分辨数据写入技术建立了动态物理模型, 研究其光致聚合过程中的工作机制, 并模拟了基于 SPIN 和 STED 的双光束超分辨数据写入技术在记录点尺寸和分辨率方面的差异。结果表明: 基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术具有无需抑制剂、原理简单的优势, 但其需要第二束辅助光的强度较大且对聚合作用的抑制效率低, 在多点写入情况下点的尺寸变大, 记录均匀性变差。基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术所需能量小, 多点记录时引发剂分子消耗将抵消抑制剂分子消耗带来的影响, 整体均匀性和稳定性好。因此基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术在超高密度存储领域应用前景更好。

关键词 光数据存储; 双光束超分辨数据写入技术; 光激发-光抑制; 受激辐射损耗; 光致聚合

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0721001

Comparison of Two Different Mechanisms in Dual-Beam Super-Resolution Optical Recording

Hu Qiao^{1,2}, Guo Xinjun¹, Yuan Xupeng^{1,2}, Gan Zongsong^{3,4**}, Ruan Hao^{1*}

¹Laboratory of Micro-Nano Optoelectronic Materials and Devices, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

²Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China;

⁴Shenzhen Huazhong University of Science and Technology Research Institute, Shenzhen, Guangdong 518057, China

Abstract Two mechanisms of realizing dual-beam super-resolution optical recording are compared in this paper. One is super-resolution photoinduction-inhibited nanolithography (SPIN), and the other is stimulated emission depletion (STED). We establish a dynamic physical model of STED-based dual-beam super-resolution optical recording technology and study its mechanism in the photo-polymerization process. The differences in dot size and resolution between SPIN-based and STED-based dual-beam super-resolution optical recording technologies are simulated. The results show that the STED-based dual-beam super-resolution optical recording technology has the advantages of no inhibitor and simple principle, however, it needs higher dual-beam intensity and has lower inhibition efficiency of polymerization. In addition, the recording uniformity becomes more unsatisfactory and the dot size increases in the multi-point recording scenario. On the contrary, the SPIN-based dual-beam super-resolution optical recording technology requires much lower dual-beam intensity, and the initiator molecule consumption will cancel out the effect of the inhibitor molecule consumption, leading to great uniformity and stability under multi-point recording. Therefore, the SPIN-based dual-beam super-resolution optical recording technology has better prospect in the field of ultra-high density optical data storage.

收稿日期: 2019-01-29; 修回日期: 2019-03-22; 录用日期: 2019-03-27

基金项目: 科技部国家重点研发计划(2018YFB0704100)、上海市科委项目(18DZ1100402,16511101600)

* E-mail: ruanhao@mail.shcnc.ac.cn; ** E-mail: ganzongsong@hust.edu.cn

Key words optical data storage; dual-beam super-resolution optical recording technology; photoinduction-inhibition; stimulated emission depletion; photo-polymerization

OCIS codes 210.4770; 000.4430; 140.3450; 160.5470

1 引 言

数据是大数据产业的基本价值。近年来,随着大数据、人工智能技术的快速发展,电子数据呈指数级数增长,如何实现数据高效节能、安全稳定的存储成为日益严峻的问题。据 2018 年国际数据中心(IDC)研究报告显示,到 2025 年全球电子数据总量将达到 175 ZB (1 ZB=10³ EB=10⁶ PB=10¹² GB)^[1-2]。大数据中心拥有 PB 甚至 EB 量级的数据计算和存储能力,是未来大数据发展的关键。现有的数据存储设备面临以下三方面的挑战:1)存储密度低,成本高;2)大数据存储能耗大;3)数据存储寿命短,迁移维护成本高,难以适应长期保存大数据的需求。

自 1980 年第一张光盘(CD)诞生以来,光存储技术以其存储寿命长、能耗低的优点广受关注。然而,光存储数据密度受到经典光学衍射极限的限制,目前单张商品化光盘的容量远远比不上硬盘,光存储市场占有率已大为缩减。因此,国内外学者开展了多种高密度及超高密度光存储技术的研究,如多层光盘^[3-4]、全息光盘^[5-6]、多阶存储及多维存储^[7-9]。2013 年,Gan 等^[10]利用双光束超分辨技术突破了聚合物中光学加工的经典衍射极限,得到了迄今为止最小的加工特征尺寸。该技术提出了双光束超分辨数据写入技术,打破了远场光学衍射极限对光斑尺寸的限制,有望实现单张光盘 PB 量级超高密度光写入,在大数据时代实用意义巨大。2015 年 Li 等^[11]将双光束超分辨数据写入技术与多焦点阵列结合,可实现多层数据并行读写,单张光盘容量提升至 30 TB 的同时,数据读写速率可达 Gbit/s,克服了超高密度写入中读写速率低的缺点。双光束超分辨数据写入技术满足大容量、高速度、绿色环保等方面的要求,为未来大数据发展提供了一种具有可持续性发展潜力的解决方案。

双光束超分辨数据写入技术主要利用光与材料的非线性相互作用,仅在光焦点中心极小的范围内发生光物理、光化学反应,最终实现记录点超越经典衍射极限的数据写入。通常需要一束高斯型激发光来引发光反应,另一束特殊的抑制光,比如“甜甜圈”型光束,来阻止光反应,从而实现压缩记录点尺寸的目的^[12]。目前双光束超分辨数据写入技术主要分

为基于超分辨光激发-光抑制(SPIN)的双光束超分辨数据写入技术和基于受激辐射损耗(STED)的双光束超分辨数据写入技术。

本文分别介绍这两种双光束超分辨数据写入技术的作用机制并进行比较,在文献^[13]的基础上,建立了基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术的动态物理模型,应用数值模拟分析两种写入技术在单个记录点尺寸、多点分辨率等方面的作用效果。最后,对两种双光束超分辨数据写入技术的效果进行评估,为实际应用提供理论依据。

2 物理模型

基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入物理化学反应机制如下。光引发剂分子在激发光的作用下,从基态 S_0 跃迁到激发态 S_n (n 表示激发态能级),产生引发剂初级自由基,初级自由基与单体反应生成链自由基,链自由基不断生长,最终形成联结强度高的聚合物。聚合反应是不可逆的过程,并且物质聚合之后会导致局部折射率等性质的改变,这些改变可以用作数据读取时的“0”或“1”信号。光抑制剂在抑制光照射下产生抑制剂自由基,该自由基可以与前述光引发剂自由基反应使其失去活性进而不能参与聚合反应,通过抑制聚合反应使得最终记录点的特征尺寸缩小。此外,聚合反应的光化学、光物理过程还涉及到聚合过程中链自由基以成比例或不成比例的方式相互接触终止聚合、自由基传播以及抑制剂自由基与单体反应促进光致聚合等物理过程^[14-15]。基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术的反应机制如图 1(a)所示。

基于 STED 的双光束超分辨数据写入物理化学反应机制如图 1(b)所示。在激发光的作用下,引发剂分子从基态 S_0 跃迁到中间态上能级 S_1^* ,到达 S_1^* 的粒子随后振动弛豫到中间态下能级 S_1 ,此时粒子既可以发荧光释放能量回到基态,又可以通过系间窜跃到达三重态 T_1 ,从 T_1 产生的自由基分子与单体发生聚合反应。在第二束损耗光的作用下,粒子受激辐射从 S_1 跃迁到 S_0^* ,与通过荧光辐射跃迁和系间窜跃的粒子竞争,增大损耗光光强,从而可以减少通过系间窜跃到达 T_1 的粒子,使得最终聚合浓度降低,记录点尺寸被压缩^[16-18]。需要说明的

是,依据材料的不同,损耗光也可能使得中间态和三重态的粒子产生激发态吸收,从中间态到达激发态,然后立即无辐射跃迁至基态 S_0 [19],但这种概率一般

很小。本文仿真时仅讨论受激辐射损耗占主导作用时的情形,即所谓的基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术,忽略激发态吸收过程。

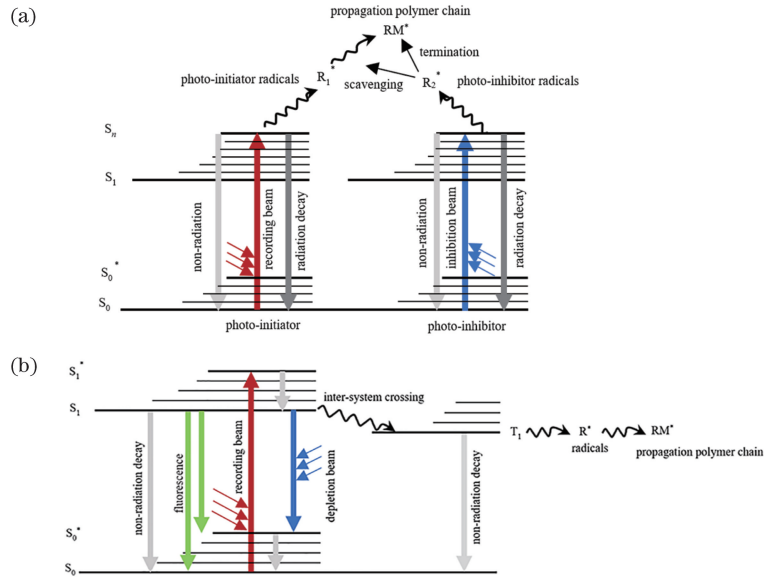


图 1 两种双光束超分辨率数据写入技术的原理。(a) 基于 SPIN; (b) 基于 STED

Fig. 1 Mechanisms of two dual-beam super-resolution optical recording technologies. (a) SPIN-based; (b) STED-based

由图 1(b)可知,基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术中,各能级粒子数概率的微分方程组如下:

$$\frac{dP_0}{dt} = -\sigma_E I_E (P_0 - P_3) + \tau_2 P_2 + \tau_{n1} P_1, \quad (1)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = -\tau_{n1} P_1 + \tau_1 P_2 + \sigma_D I_D (P_2 - P_1), \quad (2)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = \tau_{n2} P_3 - \sigma_D I_D (P_2 - P_1) - P_2 (\tau_1 + \tau_2 + \tau_{n2}) - k_{ISC} P_2, \quad (3)$$

$$\frac{dP_3}{dt} = -\tau_{n2} P_3 + \sigma_E I_E (P_0 - P_3), \quad (4)$$

$$\frac{dP_4}{dt} = k_{ISC} P_2 - \tau_{n4} P_4 - k_d P_4, \quad (5)$$

$$\frac{dP_5}{dt} = k_d P_4 - k_i P_5 M, \quad (6)$$

$$\frac{dP_6}{dt} = (k_i P_5 - k_p P_6) M, \quad (7)$$

$$\frac{dM}{dt} = -(k_p P_6 + k_i P_5) M, \quad (8)$$

式中: P_0 是基态下能级的引发剂浓度; P_1 是基态上能级的引发剂浓度; P_2 是中间态下能级的引发剂浓度; P_3 是中间态上能级的引发剂浓度; P_4 是三重态的引发剂浓度; P_5 是引发剂自由基浓度; P_6 是链自由基浓度; M 是单体浓度; σ_E 是激发光受激吸收截面; σ_D 是损耗光受激辐射截面; τ_1 是 S_1 到 S_0^* 的辐射跃迁速率; τ_2 是 S_1 到 S_0 的辐射跃迁速率; τ_{n1} 是 S_0^* 到 S_0 的非辐射跃迁常数; τ_{n2} 是 S_1^* 到 S_1 的非辐射跃迁常数; τ_{n3} 是 S_1 到 S_0 的非辐射跃迁常数; τ_{n4} 是 T_1 到 S_0 的非辐射跃迁常数; k_i 是引发剂自由基与单体反应速率; k_d 是从 T_1 能级产生引发剂自由基的速率; k_{ISC} 是系间窜跃常数; k_p 是链自由基动力学扩散常数。

射跃迁速率; τ_2 是 S_1 到 S_0 的辐射跃迁速率; τ_{n1} 是 S_0^* 到 S_0 的非辐射跃迁常数; τ_{n2} 是 S_1^* 到 S_1 的非辐射跃迁常数; τ_{n3} 是 S_1 到 S_0 的非辐射跃迁常数; τ_{n4} 是 T_1 到 S_0 的非辐射跃迁常数; k_i 是引发剂自由基与单体反应速率; k_d 是从 T_1 能级产生引发剂自由基的速率; k_{ISC} 是系间窜跃常数; k_p 是链自由基动力学扩散常数。

基于 SPIN 和 STED 的两种双光束超分辨率数据写入技术,其机制存在本质性不同。基于 SPIN 的双光束超分辨率数据写入技术是通过加入新的抑制剂分子,消耗引发剂自由基,从而抑制聚合作用,但同时抑制剂自由基也会与单体反应,反过来促进聚合反应,故选取合适的抑制剂是关键,抑制剂的聚合反应常数(用 r_i 表示)越小,记录点尺寸越小,点分辨率越高[13]。而基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术不需要使用抑制剂,通过受激辐射损耗使经由系间窜跃的粒子减少,导致聚合反应速率降低,所以理论上只要损耗光的功率足够大,使得到达中间态的粒子几乎全部由受激辐射损耗回到基态,仅少数通过系间窜跃到达三重态的粒子参与数据写入过程,即基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术的记录点尺寸理论上也可以趋近于 0。

需要说明的是, (1)~(8)式描述的是单光子吸收模式下基于 STED 的双光束超分辨率数据写入过

程,对(1)式和(4)式中与激发光有关的参数作相应修改,即可推广为双光子吸收模式下基于 STED 的双光束超分辨数据写入过程。

3 仿真结果与分析

为了计算不同记录光、损耗光功率及曝光时间下基于 STED 的双光束超分辨数据写入记录点尺寸及分辨率,首先将材料的被照射面划分成 $N \times N$ 的网格,再根据微分方程组(1)~(8)式逐步计算曝光时间内每一个网格的单体转换率,最后模拟纳米光刻显影过程,将低于设定阈值的网格赋值为 0,计算聚合浓度大于阈值的区域即记录点的尺寸。其他条件都相同时,设定的阈值越高,得到的记录点尺寸越小,考虑到聚合物具有渗流特性,阈值应设定为系统的渗流临界值^[20]。为了便于分析比较两种超分辨光写入技术,仿真时采用相同的聚合阈值 0.3,同时选用连续光模拟单光子吸收的情况^[21]。

基于 STED 的双光束超分辨数据写入仿真中,所用光引发剂材料为 7-二乙基氨基-3-噻吩甲酰基香豆素 (DETC),溶于季戊四醇四丙烯酸酯 (PETTA) 单体。DETC 是目前经实验证明最有可能应用于基于 STED 的双光束超分辨数据写入的材料^[22],初始质量分数为 0.25%。基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术中 S_1 上粒子寿命通常为 0.1~4 ns^[23],仿真时选择 4 ns 计算 τ_1 和 τ_2 。对于 DETC,从 S_1^* 振动弛豫到 S_1 的时间测量为 13.8 ps,系间窜跃时间为 99 ps。查询得到激发光为 375 nm 时 DETC 的十进制摩尔消光系数 $\epsilon_{\lambda=375 \text{ nm}} = 7600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,根据十进制摩尔消光系数与吸收截面的关系可得其单光子吸收截面 $\sigma_{E,\lambda=375 \text{ nm}} = 2.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。当损耗光波长为 532 nm 时其受激发射截面由 Futchbauer-Landenburg 方程计算得到, $\sigma_{D,\lambda=532 \text{ nm}} = 7.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ^[18-19,23-26]。为了便于比较基于 SPIN 与 STED 的双光束超分辨数据写入技术的差异,除上述数据外,其余用于描述聚合物自由基特性的参数(如 k_i, k_d, k_p)均与文献^[13]设置一致。最终得到记录点尺寸随损耗光功率的变化趋势如图 2 所示。

图 2(a)模拟了单光子吸收模式下,基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术中记录点尺寸随损耗光功率变化的曲线,记录光波长为 375 nm,功率为 1 μW ,损耗光波长为 532 nm,曝光时间为 0.35 s。图 2(c)是对应的不同损耗光功率下单体的转换率,

模拟被照射面积为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$,所用记录光功率与图 2(a)一致。可以看出,关闭损耗光(0 mW)时,初始记录点尺寸为 714 nm。当加入 1 mW 的损耗光后,记录点尺寸被压缩至 422 nm;当损耗光继续增大,记录点呈现减小的趋势,但下降速率逐渐平缓;损耗光达到 10 mW 时,记录点尺寸仅 35 nm。随着损耗光的增加,记录点呈现继续减小的趋势。这与前文基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术可以将记录点减小至趋近于 0 的理论分析结果相符。此外,在基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术中,记录材料的 S_1 能级寿命短,受激辐射需要与荧光和系间窜跃物理过程竞争,所以需要的记录光和损耗光功率都较大。针对本文仿真使用的 DETC 材料,模拟结果发现记录光功率需 μW 量级而损耗光功率需达到 mW 量级。

图 2(b)所示的单光子吸收模式下,基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术中,加入抑制光后,初始阶段随着抑制光功率的增加,记录点尺寸的下降速率比基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术快,抑制聚合作用的效果显著,其中记录光波长为 488 nm,功率为 300 nW,抑制光波长为 375 nm,曝光时间为 0.7 s^[13]。抑制剂聚合反应常数 r_i 与引发剂聚合反应常数 k_i 的比值不同时,随抑制光功率的增加,记录点尺寸变化趋势有所差异。 r_i/k_i 为 0 和 0.36% 时,记录点尺寸随抑制光功率增加而单调递减,当这一比值上升至 0.8% 时,抑制光功率大于 10 μW 后,抑制光对聚合过程起增强作用,最小可写入点尺寸无法有效突破衍射极限,使基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术的光存储应用领域中单张光盘的写入容量受到限制。

在光存储应用中,记录点的尺寸大小和记录点之间的距离共同决定了单张光盘的写入容量。通过以上分析发现,基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术和基于 SPIN 的超分辨数据写入技术都具有突破衍射极限的数据写入能力,但是两者相邻记录点的点分辨率随抑制光功率的变化情况仍然未知,所以模拟仿真不同抑制光功率下两种技术中相邻点的点分辨率。点分辨率定义为两个记录点的最小可解距离,仿真时两点叠加区域的聚合浓度等于阈值时(本文为 0.3)刚好能分辨两点,此时两点间距离即为点分辨率。最终仿真结果如图 3 所示,选择参数与图 2(a)、(b)一致,图 3(b)对应图 2(b)中 $r_i/k_i = 0.36\%$ 的曲线。

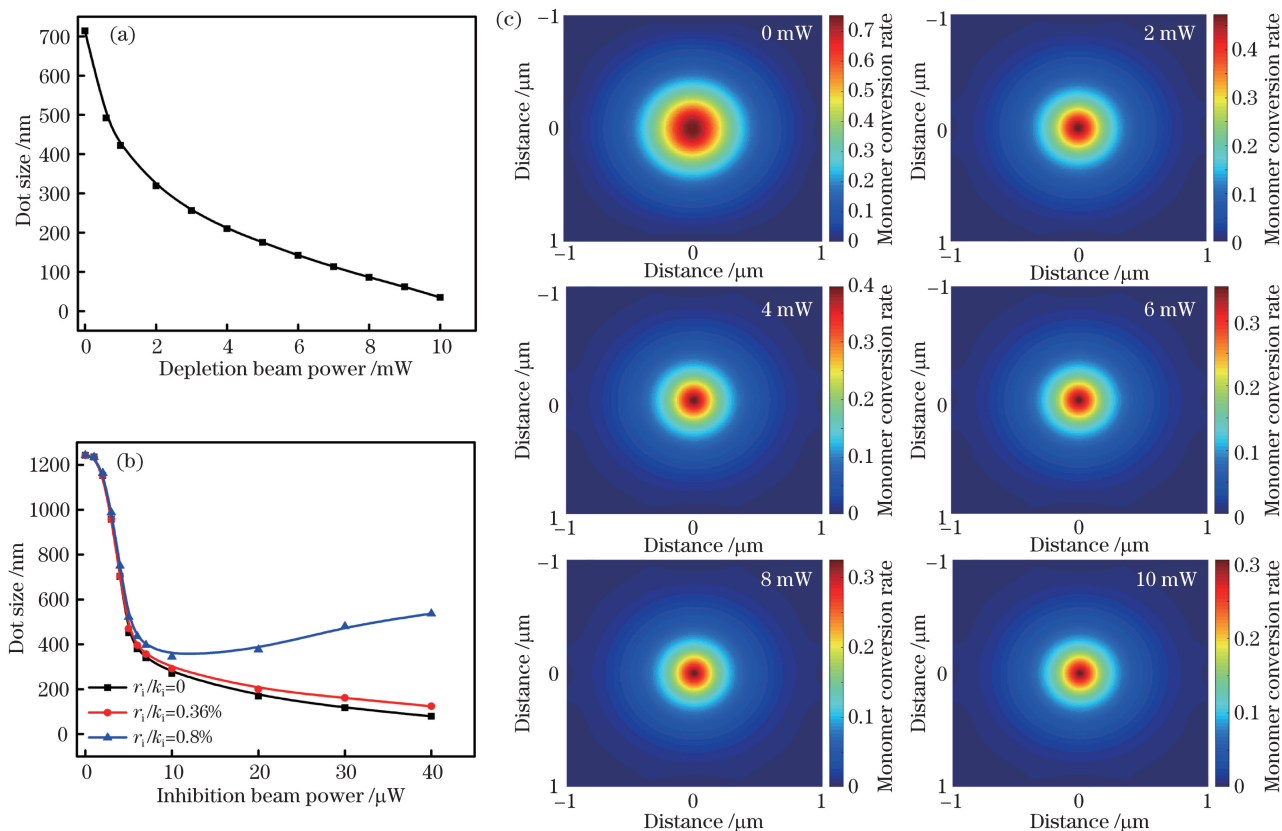


图 2 单光子吸收模式下记录点尺寸及单体转换率随损耗光或抑制光功率的变化。(a)基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术中记录点尺寸随损耗光功率的变化;(b)基于 SPIN 的双光束超分辨率数据写入技术中记录点尺寸随抑制光功率的变化;(c)基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术不同损耗光功率下的单体转换率

Fig. 2 Dot size and monomer conversion rate versus depletion or inhibition beam power under single photon absorption mode. (a) Dot size versus depletion beam power in STED-based dual-beam super-resolution optical recording technology; (b) dot size versus depletion beam power in SPIN-based dual-beam super-resolution optical recording; (c) monomer conversion rates under a series of depletion beam powers in STED-based dual-beam super-resolution optical recording technology

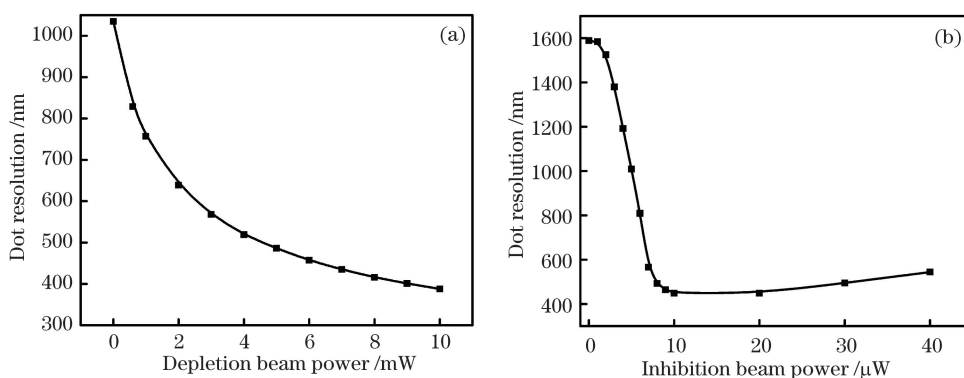


图 3 单光子吸收模式下点分辨率随损耗光或抑制光功率的变化。(a)基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术;(b)基于 SPIN 的双光束超分辨率数据写入技术

Fig. 3 Dot resolution as a function of the depletion or inhibition beam power under single photon absorption mode. (a) STED-based dual-beam super-resolution optical recording technology; (b) SPIN-based dual-beam super-resolution optical recording technology

由图 3(a)可知,在单光子吸收模式下,基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术中记录点分辨率与点尺寸的变化速率基本一致,刚加入 1 mW 损耗光时,记录点分辨率得到明显提升。随着损耗光

功率继续增大,点分辨率提升速度变缓,损耗光功率达到 10 mW 时,虽然点分辨率从 1035 nm 提升为 388 nm,但对比图 3(b)中基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术,抑制光功率低 3 个数量级,在 10 μ W 时即可实现点分辨率从初始 1589 nm 提升至 448 nm,显然,基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术点分辨率的提升效果更好。此外,可以通过选择 r_i/k_i 值小的光刻胶避免图 3(b)中出现的点分辨率变差趋势。影响 r_i/k_i 的因素不仅有材料类型,还有曝光时间、光刻胶中物质浓度配比等,从另一方面来说,基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术机理简单,对实际应用也不完全是优势,因为受激辐射占主导地位的写入材料一旦确定,其性能难以更改,这对找到各种性能都满足要求的 STED 材料提出了挑战。

通过单光子吸收模式下单记录点写入尺寸和点分辨率随抑制光功率的变化趋势可以看到,为了实现相同的记录点尺寸并提升点分辨率,基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术需要高 3 个数量级的

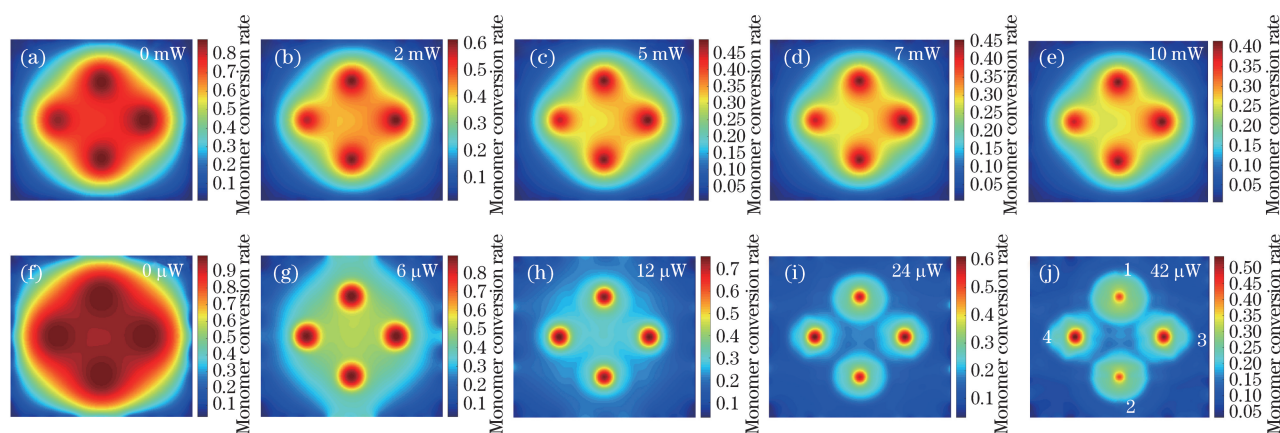


图 4 单光子吸收模式下不同损耗光或抑制光功率下写入 4 个记录点的单体转换率。(a)损耗光功率为 0 mW; (b)损耗光功率为 2 mW; (c)损耗光功率为 5 mW; (d)损耗光功率为 7 mW; (e)损耗光功率为 10 mW; (f)抑制光功率为 0 μ W; (g)抑制光功率为 6 μ W; (h)抑制光功率为 12 μ W; (i)抑制光功率为 24 μ W; (j)抑制光功率为 42 μ W

Fig. 4 Monomer conversion rate at different depletion or inhibition beam power for four dots recording under single photon absorption mode. (a) The depletion beam power is 0 mW; (b) the depletion beam power is 2 mW; (c) the depletion beam power is 5 mW; (d) the depletion beam power is 7 mW; (e) the depletion beam power is 10 mW; (f) the inhibition beam power is 0 μ W; (g) the inhibition beam power is 6 μ W; (h) the inhibition beam power is 12 μ W; (i) the inhibition beam power is 24 μ W; (j) the inhibition beam power is 42 μ W

在基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术中,多个信息点持续写入时,抑制剂分子和引发剂分子都会被消耗,导致记录点的大小发生变化。抑制剂分子消耗带来的作用使写入点的尺寸变大,引发剂的消耗则使记录点尺寸变小。从仿真结果可以看到,当写入 4 个记录点时,抑制剂分子消耗带来的影

响更大,导致记录点在顺序写入过程中出现“点越打越大”的现象。在超分辨数据写入中,为了正确记录并读出记录点,设置两点之间的最小距离时需要考虑这一影响。

继续增加记录点的数量,如图 5 所示,分别模拟基于 STED 和 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术

损耗光功率,其抑制效率远低于基于 SPIN 的超分辨数据写入技术。不同于传统的利用激光在记录层上烧蚀小孔的光写入过程,双光束超分辨数据写入技术利用激光与引发剂、抑制剂的非线性作用等引发光致聚合过程,从而存储信息。在光写入过程中,由于引发剂被消耗,需要考虑多点写入对记录点的影响。故仿真分析在单光子吸收、多点写入模式下,不同损耗光功率时记录点尺寸的变化情况。由图 4(a)~(e)可知,加入损耗光后,利用基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术,记录点尺寸和点分辨率比未加入损耗光时得到了一定提升,但是相对于相应功率的单点情况,多点写入的分辨率变差,记录点尺寸变大。从图 4(e)可以看到,在单光子吸收模式下多点记录过程中,最后写入的记录点尺寸比初始记录点小,这是因为由于引发剂被消耗,跃迁到三重态的粒子数减少,这导致生成自由基的数量减少,从而使聚合效率下降,记录点尺寸缩小。图 4(j)中 4 个数字表示记录的顺序。

写入 9 个记录点时的情况,记录顺序由图 5(j)中 9 个数字标记。由仿真结果可知,在基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术中,虽然引发剂的消耗导致第 9 个记录点尺寸小于第 1 个点,但是各点之间相互影响较大,聚合浓度叠加导致点尺寸,特别是中

间第 5 个点的尺寸明显变大,记录点均匀性差。在基于 SPIN 的超分辨数据写入技术中,记录点较多时,抑制剂消耗带来的副作用会因为引发剂减少而被抵消,整体均匀性和点尺寸稳定性都优于基于 STED 的超分辨数据写入技术。

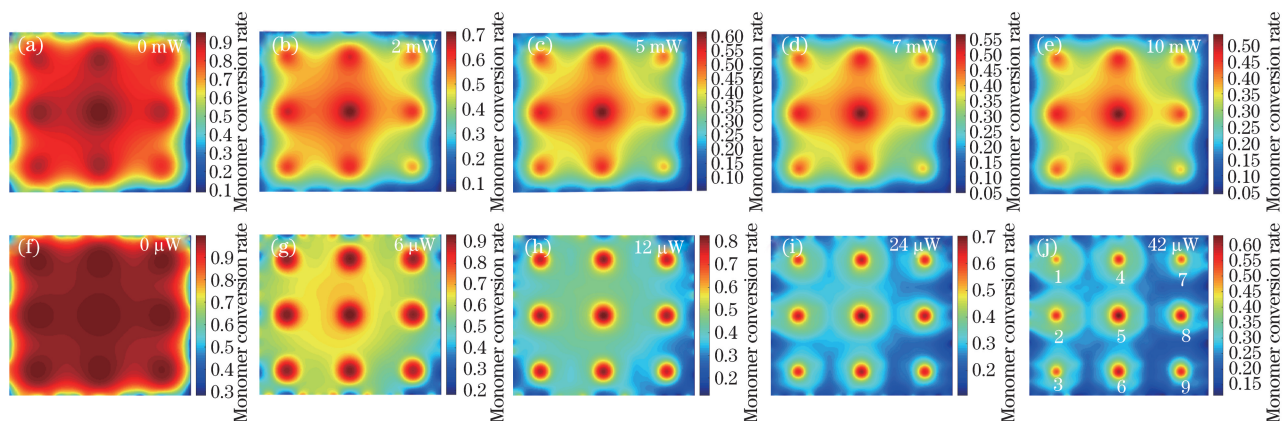


图 5 单光子吸收模式下不同损耗光或抑制光功率时写入 9 个记录点的单体转换率。(a) 损耗光功率为 0 mW;(b) 损耗光功率为 2 mW;(c) 损耗光功率为 5 mW;(d) 损耗光功率为 7 mW;(e) 损耗光功率为 10 mW;(f) 抑制光功率为 0 μ W;(g) 抑制光功率为 6 μ W;(h) 抑制光功率为 12 μ W;(i) 抑制光功率为 24 μ W;(j) 抑制光功率为 42 μ W

Fig. 5 Monomer conversion rate at different inhibition or depletion beam power for nine dots recording under single photon absorption mode. (a) The depletion beam power is 0 mW; (b) the depletion beam power is 2 mW; (c) the depletion beam power is 5 mW; (d) the depletion beam power is 7 mW; (e) the depletion beam power is 10 mW; (f) the inhibition beam power is 0 μ W; (g) the inhibition beam power is 6 μ W; (h) the inhibition beam power is 12 μ W; (i) the inhibition beam power is 24 μ W; (j) the inhibition beam power is 42 μ W

分析单光子吸收、多点写入模式下基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术中信息点均匀性较差的原因。图 6(a)和图 6(b)分别模拟了单光子吸收模式下基于 STED 和 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术在单点写入时单体转换浓度的剖面图,所用参数与图 4 和图 5 一致。为了便于比较两种双光束超分辨数据写入技术的差异,模拟时考虑了自由基的扩散效应^[13],因此在加入损耗光或抑制光后中心处的聚合速率也会下降。在图 6(b)中,对于基于 SPIN 的超分辨数据写入技术,加入抑制光后聚合反应被限制在写入光斑焦点周围较小区域内发生,在此焦点区域外抑制作用明显,聚合速率快速衰减,相邻点之间的叠加区域浓度低,故多点写入时整体均匀性好。对于基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术,如图 6(a)所示,观察有无损耗光情形下单体转换浓度曲线的形状,可以看到损耗光无法有力压缩数据写入点,对于尺寸的提升能力有限,在光焦点附近区域,聚合速率衰减较慢,单点写入时聚合浓度低于设定阈值的区域,多点写入时叠加效应容易使有效写入面积变大,导致点分辨率下降,信息点均匀性差,即基于 STED 的

双光束超分辨数据写入技术对周围点的抗干扰性能较差。

双光子吸收过程可有效减少激发光的损耗,激光焦点工作距离可以深入光刻胶内部引发光聚合^[27],故也有采用 600~1000 nm 飞秒激光作为激发光进行超分辨光写入实验的文献报道。因此,进一步模拟双光子吸收模式下两种双光束超分辨数据写入情况,如图 7 所示。其中,基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术中所用材料的双光子吸收截面按照 300 GM(1 GM=1 \times 10⁻⁵⁰ cm⁴·s·photon⁻¹)进行计算, $r_i/k_i=0.36\%$;激发光波长为 800 nm,重复频率为 80 MHz,脉宽为 140 fs,激发光功率为 17.5 mW;抑制光波长为 375 nm,曝光时间为 60 ms。基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术中所用材料的双光子吸收截面仿真按照 600 GM 进行计算,得到的结果与实验结果一致。激发光为波长 810 nm、重复频率 100 MHz、脉宽 100 fs 的脉冲光,功率固定为 13.5 mW;损耗光波长为 532 nm,曝光时间为 6 ms^[18,28];其余参数与单光子吸收模式一致^[10]。可以看出,双光子吸收模式下基于 STED 和 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术中,随着损耗

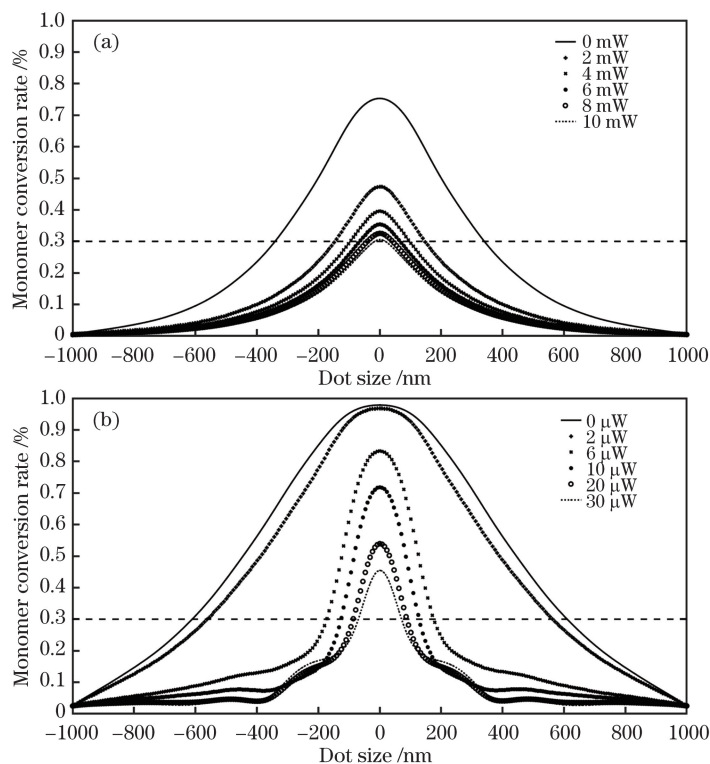


图 6 单光子吸收模式下单点写入时单体转换浓度剖面图。(a)基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术；
(b) 基于 SPIN 的双光束超分辨率数据写入技术

Fig. 6 Profiles of monomer conversion rate for single dot recording under single photon absorption mode. (a) STED-based dual-beam super-resolution optical recording technology; (b) SPIN-based dual-beam super-resolution optical recording technology

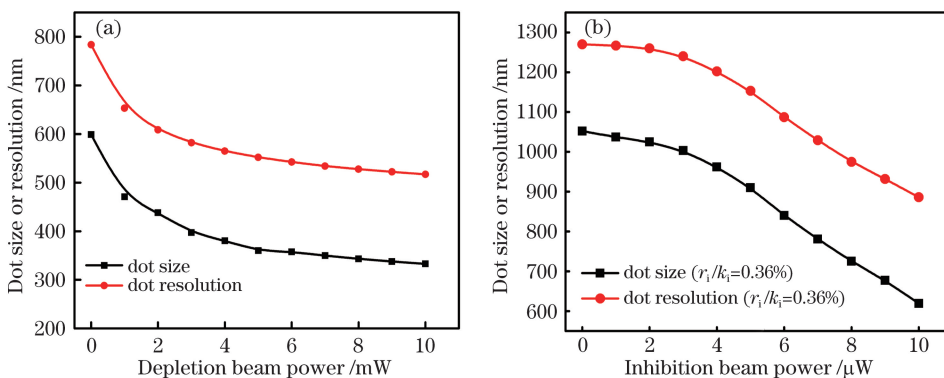


图 7 双光子吸收模式下记录点尺寸和点分辨率随损耗光或抑制光功率的变化。(a)基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术；(b)基于 SPIN 的双光束超分辨率数据写入技术

Fig. 7 Variations in recording dot size and resolution with depletion or inhibition beam power under two-photon absorption mode. (a) STED-based dual-beam super-resolution optical recording technology; (b) SPIN-based dual-beam super-resolution optical recording technology

光或抑制光功率的增加,记录点尺寸和点分辨率变化趋势和单光子吸收模式相似。

4 实验验证

Fischer 等^[29]进行了基于 STED 原理的双光束激光直写加工实验,本文利用其结果验证建立的模

型。图 8 中圆点是基于本文建立的模型得到的数值仿真结果。仿真时所用激发光为波长 810 nm、重复频率 100 MHz、脉宽 100 fs 的脉冲光,功率固定为 13.5 mW;损耗光波长为 532 nm,曝光时间为 6 ms。方点为同等条件下的实验结果。结果表明,基于 STED 的双光束超分辨率数据写入技术的数值仿真结

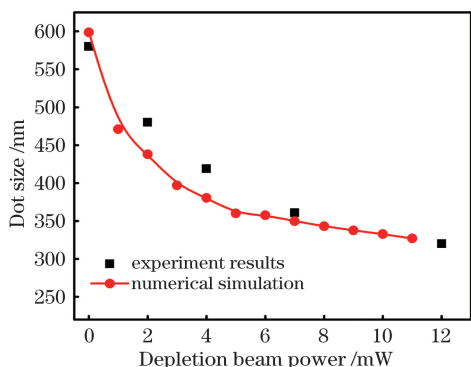


图 8 双光子吸收模式下基于 STED 的双光束超分辨数据写入实验与仿真结果对照

Fig. 8 Comparison of experiment and simulation results obtained by STED-based dual-beam super-resolution optical recording technology under two-photon absorption mode

果与实验结果基本相符。

根据上述机理讨论与物理模型仿真,应用于超

分辨超高密度存储领域时,基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术比基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术更具优势,所以进行了基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入实验。采用波长 800 nm、重复频率 80 MHz、脉宽 140 fs 的脉冲光作为激发光,波长 375 nm 的连续激光作为抑制光,记录介质和实验流程与文献[13]一致,曝光时间为 60 ms,引发剂为 2,5-二(对二甲氨基肉桂酰丁烯)环戊酮烯(BDCC),其双光子吸收截面为 300 GM^[10]。结果如图 9(a)所示,激光功率保持 17.5 mW 不变;从左往右抑制光功率保持不变,两点间距以 100 nm 间隔逐渐缩小;从上至下两点间距固定,抑制光功率分别为 0, 2, 4, 6, 8, 10 μ W。剔除异常实验数据后将仿真与实验结果对照绘制在图 9(b)、(c)中。仿真时设置的参数与实验一致,在双光子吸收模式下建立的模型能够很好地预测给定初始条件下的记录点尺寸及分辨率大小。

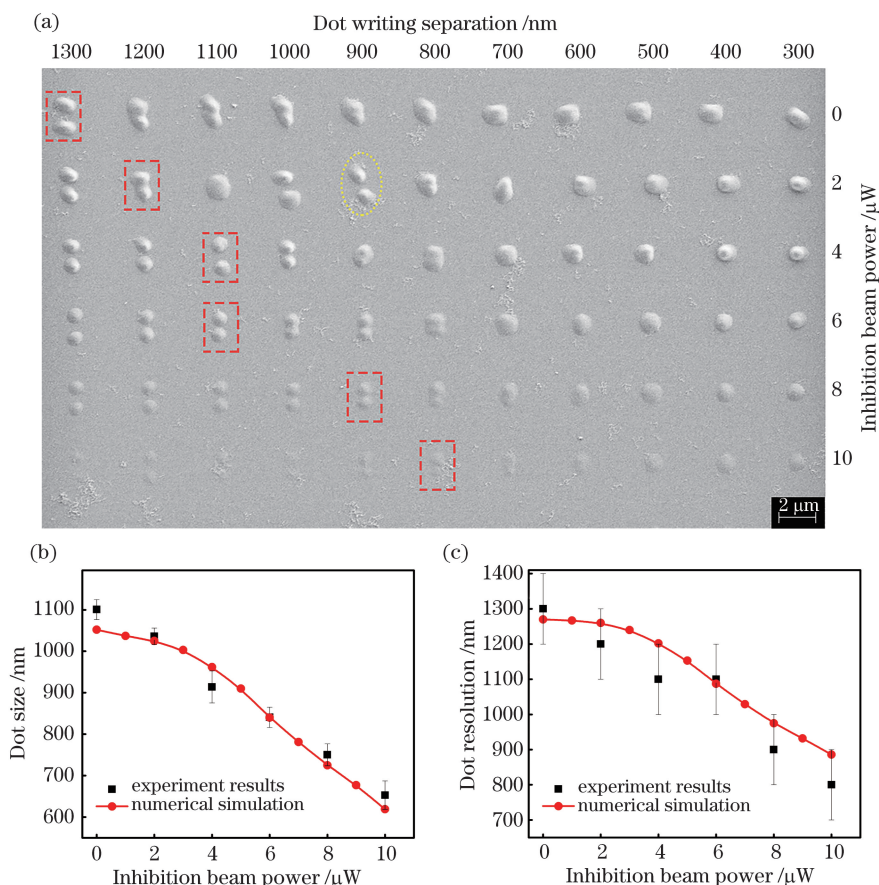


图 9 双光子吸收模式下基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入实验结果与仿真结果对照。

(a) 实验结果扫描电子显微镜图像;(b) 记录点尺寸对照;(c) 点分辨率对照

Fig. 9 Comparison of experiment and simulation results of SPIN-based dual-beam super-resolution optical recording technology under two-photon absorption mode. (a) Scanning electron microscope image of the recording dots; (b) comparison of recording dot size; (c) comparison of recording dot resolution

5 结 论

针对基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术建立动态物理模型,分析其动力学过程,仿真结果与文献及实验对照基本吻合,验证了模型的准确性,该模型可用于前期计算基于 STED 的双光束超分辨写入介质材料的属性,并对不同参数设置的实验结果进行预测、评估,这对基于 STED 的超分辨光存储和光刻领域具有重要意义。研究还表明,基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术虽然具备无需抑制剂的优点,有良好的大数据光写入应用前景,但是,基于 STED 的超分辨数据写入技术为了实现同等信息点的压缩,需要的损耗光功率比基于 SPIN 的数据写入技术高三个数量级,且损耗光对聚合反应速率的限制效果较差,故在多点写入情况下,基于 STED 的双光束超分辨数据写入技术相邻点之间相互影响,会导致点的尺寸变大且点记录的均匀性变差,这在很大程度上限制了基于 STED 的超分辨数据写入技术的应用。基于 SPIN 的超分辨数据写入技术能够将聚合反应的区域有效压缩在光焦点较小的范围内,在抑制光作用的范围内聚合速率迅速下降,抑制聚合反应的效率高。在基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入多点记录过程中,抑制剂的消耗导致抑制作用减弱,后记录的记录点尺寸变大,导致分辨率降低,但是,随着记录点的增加,引发剂分子的消耗作用将抵消抑制剂分子消耗带来的影响,多点记录时整体的均匀性和稳定性都较好。因此,在超分辨光存储领域相关应用中,基于 SPIN 的双光束超分辨数据写入技术更具前景。

参 考 文 献

- [1] Gu M, Li X P, Cao Y Y. Optical storage arrays: a perspective for future big data storage[J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(5): e177.
- [2] David R, John G, John R. The digitization of the world from edge to core[R/OL]. (2018-11-19) [2019-03-11]. <https://www.seagate.com/files/www-content/our-story/trends/files/idc-seagate-dataage-whitepaper.pdf>.
- [3] Ruan H, Bu C Y. Multilayer optical storage for big data center: by pre-layered scheme[J]. *Proceedings of SPIE*, 2013, 8913: 891308.
- [4] Ogasawara M, Takahashi K, Nakano M, *et al.* Sixteen-layer write once disc with a separated guide layer[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, 50(9S1): 09MF01.
- [5] Ruan H. Recent advances in holographic data storage [J]. *Frontiers of Optoelectronics*, 2014, 7(4): 450-466.
- [6] Tan X D, Hideyoshi H. Collinear holographic information storage technologies and system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, 26(6): 827-830.
谭小地, 堀米秀嘉. 同轴式光全息存储技术及其系统 [J]. *光学学报*, 2006, 26(6): 827-830.
- [7] Xu D Y, Hu H, He L. Multi-wavelength and multi-level optical storage based on photochromic materials [J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5966: 596607.
- [8] Xu D Y. Super-density and super-speed optical data storage[M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Publishing House, 2009: 9-46.
徐端颐. 超高密度超快速光信息存储[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2009: 9-46.
- [9] Xu D Y. Multi-dimensional optical storage[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2017.
徐端颐. 多维光学存储[M]. 北京: 清华大学出版社, 2017.
- [10] Gan Z S, Cao Y Y, Evans R A, *et al.* Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2061.
- [11] Li X P, Cao Y Y, Tian N, *et al.* Multifocal optical nanoscopy for big data recording at 30 TB capacity and gigabits/second data rate[J]. *Optica*, 2015, 2(6): 567-570.
- [12] in't Veld B H, Overmeyer L, Schmidt M, *et al.* Micro additive manufacturing using ultra short laser pulses[J]. *CIRP Annals*, 2015, 64(2): 701-724.
- [13] Gan Z S, Cao Y Y, Jia B H, *et al.* Dynamic modeling of superresolution photoinduced-inhibition nanolithography[J]. *Optics Express*, 2012, 20(15): 16871-16879.
- [14] Gleeson M R, Liu S, McLeod R R, *et al.* Nonlocal photopolymerization kinetics including multiple termination mechanisms and dark reactions: Part I modeling[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2009, 26(9): 1736-1745.
- [15] Gong Q X, Huang M J, Gu D H, *et al.* Research progress on photopolymers for holographic storage[J]. *Journal of Functional Materials*, 2004, 35 (s1): 145-151.
弓巧侠, 黄明举, 顾冬红, 等. 用于全息记录的光致聚合物材料的研究进展[J]. *功能材料*, 2004, 35(s1): 145-151.
- [16] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(1): 22-44.
- [17] Fischer J, Wegener M. Ultrafast polymerization inhibition by stimulated emission depletion for three-

- dimensional nanolithography[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(10): OP65-OP69.
- [18] Wolf T J A, Fischer J, Wegener M, *et al.* Pump-probe spectroscopy on photoinitiators for stimulated-emission-depletion optical lithography[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(16): 3188-3190.
- [19] Fischer J, von Freymann G, Wegener M. The materials challenge in diffraction-unlimited direct-laser-writing optical lithography[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(32): 3578-3582.
- [20] Park C Y, Ihm S K. Percolation analysis on free radical linear polymerization with instantaneous initiation[J]. *Polymer Bulletin*, 1990, 24(5): 539-543.
- [21] Scott T F, Kowalski B A, Sullivan A C, *et al.* Two-color single-photon photoinitiation and photoinhibition for subdiffraction photolithography[J]. *Science*, 2009, 324(5929): 913-917.
- [22] Buchegger B, Kreutzer J, Plochberger B, *et al.* Stimulated emission depletion lithography with mercapto-functional polymers[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 1954-1959.
- [23] Venkataiah G, Babu P, Martin I R, *et al.* Spectroscopic studies on Yb³⁺-doped tungsten-tellurite glasses for laser applications[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 479: 9-15.
- [24] Basavaraja J, Inamdar S R, Suresh Kumar H M. Solvents effect on the absorption and fluorescence spectra of 7-diethylamino-3-thenoylcoumarin: evaluation and correlation between solvatochromism and solvent polarity parameters[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 137: 527-534.
- [25] Li L, Gattass R R, Gershgoren E, *et al.* Achieving $\lambda/20$ resolution by one-color initiation and deactivation of polymerization[J]. *Science*, 2009, 324(5929): 910-913.
- [26] Fischer J, Mueller J B, Quick A S, *et al.* Exploring the mechanisms in STED-enhanced direct laser writing[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(2): 221-232.
- [27] Cao Y Y, Xie F, Zhang P D, *et al.* Dual-beam super-resolution direct laser writing nanofabrication technology[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(12): 1133-1145.
曹耀宇, 谢飞, 张鹏达, 等. 双光束超分辨激光直写纳米加工技术[J]. *光电工程*, 2017, 44(12): 1133-1145.
- [28] Fischer J, Mueller J B, Kaschke J, *et al.* Three-dimensional multi-photon direct laser writing with variable repetition rate[J]. *Optics Express*, 2013, 21(22): 26244-26260.
- [29] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy[Invited][J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(4): 614-624.