

文章编号:1002-2082(2003)02-0001-03

偶氮接枝的聚氨酯薄膜作为光存储介质的实验研究

杨文正¹,陈烽^{1,2},易文辉²,杨青¹,侯洵^{1,2}

(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,陕西 西安 710068;
2. 西安交通大学 电子科学与技术系,陕西 西安 710049)

摘 要: 利用旋涂法,通过接枝共聚方法制备具有偶氮侧基的聚氨酯高分子聚合物薄膜。利用二倍频 YAG 激光(532 nm)作为激发光,白光光源作为参考光,在室温下测试了该薄膜在激发光作用前后的吸收光谱,发现该薄膜在 430—530 nm 内有较强的吸收。最后给出激发光强度的增大和撤去激发光后,随着无光照时间的延长,380 nm 与 520 nm 波长处吸收强度的变化趋势。

关键词: 光存储介质;接枝共聚;偶氮侧基;光致异构

中图分类号:O484.5-34 **文献标识码:**A

引言

目前,光盘技术以其高密度、大容量随即存取、可卸盘、不易擦伤等优点获得了迅速发展。现有光盘存储密度受限于光斑尺寸。为了提高光盘存储密度,必须缩短伺服道间距和记录点长度。在远场记录中,记录点的尺寸决定于聚焦光的衍射极限。光线聚焦的直径与波长成正比而与聚焦镜的数值孔径 NA 成反比,所以要缩短记录点长度,就要减小激光波长并增大物镜的数值孔径。激光波长正从现在使用的 780—800 nm 缩短到 630—640 nm(红光),再到 400—500 nm(蓝绿光);而相应的存储材料除了应具有高的敏感度和稳定性之外,在 630—650 nm 和 400—500 nm 激光波长范围内必须有良好的记录性能^[1]。

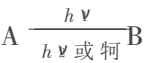
近 20 年来,具有偏振敏感性的偶氮薄膜材料以其光致变色、光致各向异性和光折变等优良的特性^[2],在光学存储、控制及转换等光信息处理领域成为研究的热点。尤其偶氮类化合物作为有机光致变色材料,成本低廉、易于加工且具备良好的光学性能、热稳定性和制备方法简单^[3-4],而且具有短的吸收波长,在光信息存储和光计算方面显示出极大的开发利用前景。

从工艺条件来说,掺杂型薄膜的制备工艺简单,所成薄膜的力学性质好;但染料在薄膜中的分布欠均匀,薄膜干燥后,染料析出。有机聚合物材料如聚氨酯(PU)、聚酰亚胺(PI)具有良好的力学性质、成膜特性和热稳定性,是理想的基质材料。与偶氮染料掺杂聚

甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚乙烯醇(PVA)体系相比,将偶氮官能团接枝在聚合物大分子上,得到偶氮侧基的聚合物大分子在分子水平上是均相体系,可以改善偶氮染料在薄膜中的分布不均匀及析出的缺点,且显著地改善了薄膜的光学性质;接枝后聚合物的热分解温度提高了 60 ℃,增强了偶氮染料的热稳定性和力学性能;X-Ray 衍射分析电镜分析表明,接枝聚合物呈非晶态,薄膜厚度在几百纳米到几微米。

1 实验原理——光致变色

许多有机物和无机物受到一定波长的光照射时,发生颜色(或光密度)变化,而在另一种光或热的作用下,它们又恢复到起始的颜色(或光密度),这种现象称为光致变色现象。而具有光致变色特性的材料就是具有不同吸收光谱的一种分子的不同结构的相互转换,这种转换至少在一个方向上是在光诱导(光子作用)下实现的,即当一材料的分子结构 A 在一定波长的光照射下形成另一种结构 B。如果用另一波长的光照射或加热,又会恢复到原来的结构 A:



式中, h 是普朗克常数; ν 和 ν 是光频率; h 表示热量。

有机光致变色介质在吸收了特定波长的光子情况下发生分子结构变化,并进而引起介质某种物理特

性(如吸收率、发射率、折射率、荧光效应等)的变化,实现信息的记录。因此,基于有机光致变色介质实现光存储主要有如下特点:存储密度高、灵敏度高、反映速度快、可用旋涂法涂布、有良好的光化学稳定性和抗疲劳能力、能与短波长激光匹配使用、光照前后有足够大的光性能改变而且速度快等^[1]。

2 样品制备与实验测试

实验材料采用接枝共聚法合成了酸性橙-2 接枝的 PU(AO²/PU) 薄膜,分子结构式如图 1 所示,其中 R 为酸性橙-2,分子结构如图 2 所示。

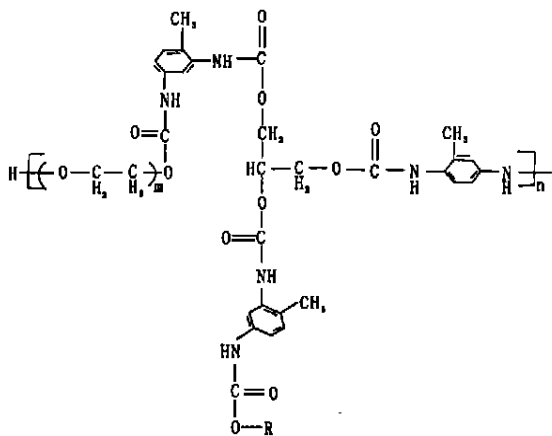


图 1 AO²/PU 薄膜分子结构

Fig. 1 The molecule structure of AO²/PU film

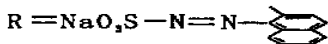


图 2 酸性橙-2 分子结构

Fig. 2 The molecule structure of acid orange 2

将合成好的 AO²/PU 溶解于乙醇中,磁力搅拌 1 h,然后超声振荡 30 min 至完全溶解。利用旋转涂膜机制成薄膜,膜厚约 1 μm,基片为 K₉ 光学玻璃。

利用 Oceanoptics 公司的 USB2000 miniature fiber 型光纤光谱分析仪实时进行光谱测试。该装置的激光光源为 YAG 激光器经二倍频出射的 532 nm 绿光,功率密度为 255 mW/cm²;参考光源选用卤钨灯,光谱范围 370—850 nm,实验装置如图 3 所示。

3 实验结果

偶氮化合物在紫外和可见光区域存在着强的吸收谱带。目前对于带有偶氮基团化合物的光学性质研究均是以它们在可见光区域的光谱特性为基础的。

图 4 为 AO²/PU 薄膜经 532 nm 激光激发前后的吸收光谱。该薄膜在较宽的波长范围 350—

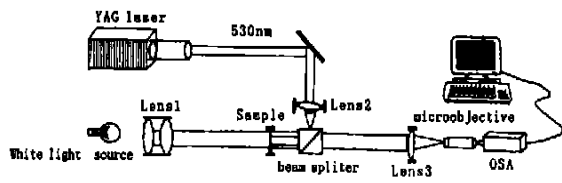


图 3 光谱测试实验装置

Fig. 3 Experimental set-up for the spectroscopic test

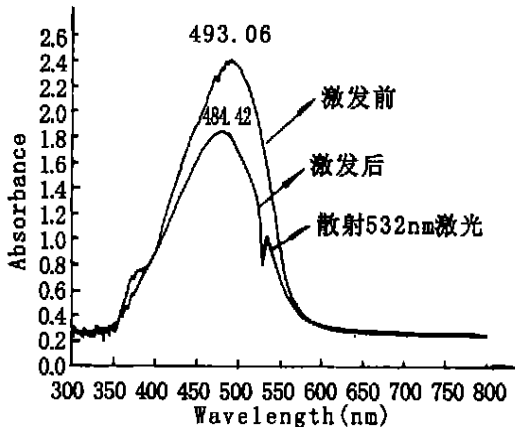


图 4 AO²/PU 薄膜 532nm 光激发前后的吸收光谱

Fig. 4 The absorbance spectra of the AO²/PU thin film before and after irradiation of light at 532nm

600 nm 内有光谱响应,而且在 430—530 nm 内有较强的光谱响应。这有利于提高材料的光记录性能,尤其在 493 nm 波长附近有强的光谱吸收,可作为与短波长蓝绿光激光器(主要峰波长在 480—530 nm 范围)相匹配的光盘记录材料。被 532 nm 激光激发后,由于部分分子结构发生变化,而使薄膜态吸收峰的位置发生了位移。改变激发光功率,发现薄膜光敏性较好,光致变色阈值较低。随着激发光强度的增大,520 nm 处相对吸收峰值下降,即此波长处吸收明显减弱,而在 380 nm 处吸收增强(参见图 5 曲线),并且在撤去激发光后能够稳定存在较长时间。这说明此材料在 380 nm 处存在一个亚稳定态,并且有一定的寿命(参见图 6)。

4 讨论

上述现象的发生是偶氮分子结构所致。偶氮分子存在两种分子结构:顺式(Cis)和反式(Trans)。通常,在无光照条件下,绝大多数偶氮分子处于稳定的 Trans 结构;在有吸收光条件下,少数分子由于光的激发会发生光致反-顺异构化,变成 Cis 结构。由于 Trans 分子的不稳定性,在光或热的作用下,Trans 结构很容易转变到 Cis 结构。同样,在某一频率光波或热辐射条件下,Cis 结构的分子又可被同频率(或

小于该频率)的光子或热激发到 Trans 态,而发生光或热致异构重新回到 Trans 状态,也即偶氮分子吸收光后会发生 Trans-Cis-Trans 周期性异构循环(参见图 7)。由图 4 的吸收光谱可以说明,开始样品对 380 nm 光无吸收,但用 532 nm 光激发后,对 380 nm 光就有了吸收。根据光致变色原理,若用 380 nm 附近的光辐射或热辐射样品,则又将回到激发前状态。因此,它可作为可重复擦写材料而进行进一步的研究。

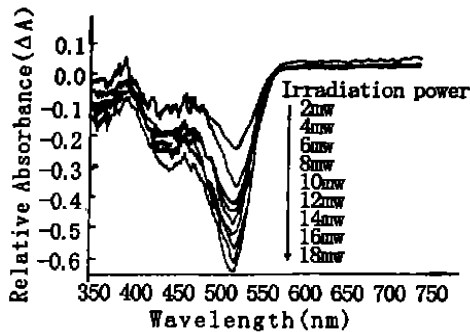


图 5 AO₂/PU 薄膜相对吸收强度随激发光强度的变化
Fig. 5 The change of the relative absorbance(ΔA) of AO₂/PU thin film with the intensity of exciting light

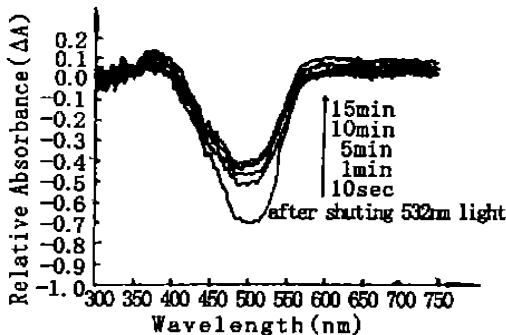


图 6 关闭激发光后, AO₂/PU 薄膜相对吸收强度随时间的变化
Fig. 6 The change of the relative absorbance(ΔA) of the AO₂/PU thin film with the variation of time after shutting the laser

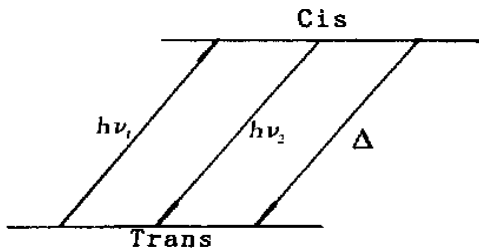


图 7 Trans ↔ Cis 异构反应能级示意图
Fig. 7 The simple scheme of energy level for Trans ↔ Cis isomerization

影响光色材料(称为可擦重写记录介质)擦写的主要原因是其光热不稳定性,需双光束读写和写擦时间响应慢。随着读、写激光波长变短及存储密度的提高,根据光-热记录原理,存储介质的光吸收带应与激光波长相匹配,这一点对有机材料而言,通过“结构裁剪而使波长匹配并非难事^[1]。我们利用旋涂法制备的偶氮接枝聚氨酯高分子聚合薄膜在可见光区具有强的光谱吸收,可作为与短波长蓝绿光激光器(主要峰波长在 480—530 nm 范围)相匹配的光盘记录材料。因此,通过将偶氮官能团接枝在聚合物大分子上,调节化合物分子结构,得到具有偶氮侧基的聚合物大分子,有利于该类材料光学性能的改善。与通过掺杂得到的聚合物大分子薄膜相比,这类材料具有热稳定性好,便于长时间储存而不会出现分离析出现象。材料的热稳定性是可擦重写光存储介质的一个重要指标。热稳定性的改善不但可以使更高功率的激光作为写入光而不会使材料热解,从而有利于提高信噪比和延长器件的使用寿命,而且在光-光异构化循环过程中,由于两个异构化环节都由光致激发,故此光-光异构化循环过程还可以应用于实时全息和光学调制器^[5]。因此,在改善光热稳定性且更好地与读/写波长匹配研究工作的基础上,还需进一步提高其转换效率和灵敏度,才能使其在作为可擦重写记录介质方面发挥优势。

参考文献:

[1] 于福熹:对有机材料用于高密度光盘数据存储的几点看法[J].科学通报,1999,44(20):2236—2240.
[2] Sekkat Z, Dumont M. Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature [J]. Appl Phys B, 1992, 54:486—489.
[3] Pham V P, Galstyan T, Granger A, et al. Novel azo dye-doped poly(methyl methacrylate) films as optical data storage media [J]. JPN J Appl Phys, 1997, 36(1B):429—438.
[4] Home N C R, Ramanujem P S, Hvilsted S. 10000 optical write, read, and erase cycles in an azobenzene sidechain liquid-crystalline polyester [J]. Opt Lett, 1996, 21(12):902-904.
[5] P F Wu, L Wang, J R Xu, et al. Transient biphotonic holographic grating in photoisomerizative azo materials [J]. Phys Rev, 1998, B57:3874. (下转第 6 页)

蚀刻, 目前主要分为激光束直写和电子束直写;(c) 灰阶掩模图形转印法, 其中关键在于变灰度掩模版的制作, 使其透射率分布呈多层次, 然后经一次图形转移, 在基片的抗蚀材料上形成多台阶或连续变化的浮雕轮廓。图 4 是 8 台阶 BOE 光学元件的制作过程。

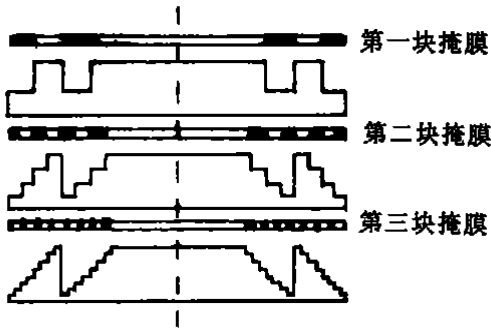


图 4 8 台阶 BOE 的制作过程

Fig. 4 The fabricating process of 8-steps BOE

4 结论

本文基于光衍射理论制作的起柱面透镜作用的 8 阶二元光学元件具有较高的衍射效率(理论值为 94.9%), 且能够充分利用光能。由于受制作工艺条件的限制, 使衍射效率的实测值较理论值要低。用 BOE 替代传统柱面透镜, 促进了 DPL 耦合光学系统的小型化、集成化, 具有实际意义。随着制作工艺水平的不断提高, 二元光学元件必将拥有更加广阔的应用领域。

参考文献:

- [1] 戴特力. 半导体泵浦固体激光器[M]. 成都: 四川大学出版社, 1993.
- [2] 金国藩, 严瑛白, 邬敏贤, 等. 二元光学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998.

THE DESIGN OF BOE SUBSTITUTE FOR CYLINDRICAL LENS

ZHANG Liang

(The 613th Institute of AVIC, Luoyang 471009, China)

Abstract: The cylindrical lens acts as an important role in the coupled optical system of DPL. With the system requirements of reducing weight and miniaturization, the light and miniature optical elements to replace the cylindrical lens are needed. A design and fabricating method of BOE to substitute the cylindrical lens is introduced.

Keywords: BOE; cylindrical lens; DPL

(上接第 3 页)

EXPERIMENT STUDY ON OPTICAL RECORDING MATERIAL OF AZOBENZENCE COPOLYMER THIN FILMS BY GRAFT-COPOLYMERIZATION

YANG Wen-zheng¹, CHEN Feng^{1,2}, YI Wen-hui², YANG Qing¹, HOU Xun^{1,2}

(¹. State Key Lab of transient Optics and Technology, Xian Institute of Optics & Precision Mechanics, Chinese Academy of Science, Xian 710068, China; ². Department of electronic Science and technology, Xian Jiaotong University, Xian 710049, China)

Abstract: In this paper, with the spin-coating, the azobenzence side-chain polymer copolymer thin film has been made by the graft-copolymerization method. At room temperature, using the 532 nm light as the exciting light and the white-light as the reference light, the absorption spectra of the film before and after irradiation are obtained. The results show that the copolymer film has spectrum response in the broad region of 350-600 nm, especially a strong and broad absorption at the region of 430-530 nm. With the intensity of 532 nm laser increasing, the variable curves of the absorbance at 380 nm and 520 nm are achieved. After shutting the laser, the same tendency, as the time goes on, is obtained.

Keywords: optical storage medium; graft-copolymerization; azobenzence side-chain; photoisomerization