对有机材料用于高密度光盘数据存储的几点看法

干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 讨论了将有机材料用于高密度光盘数据存储的可能性, 并对其物理、化学稳定性、波长匹配和性能的可逆变化等问题提出了自己的看法。

关键词 有机材料 高密度 光数据存储

以存储密度高、寿命长为特点的光盘存储技术是信息科技的重要组成部分。高密度光盘已成为当今多媒体时代数据存储的关键设备。存储介质一直是高密度光存储技术中的瓶颈问题。于是寻求新型高性能光记录介质和发展新的高质量记录膜的制备方法成为当前的重要任务。尽管对有机光存储材料的研究已进行多年, 但其中只有少数几种得以实用化, 如用于可录CD光盘(CD-R)的花菁和酞菁类染料。对可擦光盘而言, 主导存储介质仍然是无机材料, 如磁光和相变材料。正如我们曾指出的^[1~4], 与无机材料相比, 有机材料具有敏感度高、容易加工和便于调整结构性能等优点; 但也有如光、热稳定性和抗疲劳能力差等不足。

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。光线聚焦的直径与光波长 λ 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, 就要减小激光波长和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630~650 nm(红光), 再到400~500 nm(蓝绿光); 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。表1列出了光盘存储技术的发展进程。光盘产品现在正从CD系列向DVD系列转变。对21世纪的光盘——高密度DVD光盘(HD-DVD)和超高密度DVD光盘(SHD-DVD)的研究也日益受到关注^[5]。

表1 光盘存储技术发展进程

时间	型号	记录波长/nm	$\Phi 5''$ 单面容量/GB	存储密度/Gb $\cdot\text{in}^{-2}$	道间距/ μm	最小记录长度/ μm	扫描速度/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	存取时间/ms	数据传输速率/ $\text{Mb}\cdot\text{s}^{-1}$
目前	CD系列	780	0.6	0.25	1.6	0.83	1.2~1.4	100	4.32
~2000年	DVD系列	630/650	4.7	2.0	0.74~0.59	0.44~0.28	3.84	30	26~27
~2005年	HD-DVD系列	430~500	20~50	10~20	<0.3	<0.2	10~20	10~20	50~100
~2010年	SHD	200~350	250	100	<0.1	0.05~0.1	30	2~5	500~1000

1 对材料稳定性的看法

对文档存储而言, 存储寿命是一个相当重要的指标, 而且与磁存储相比, 存储寿命长是光

盘存储的主要优点。因此,具有良好的光热稳定性是选择有机光数据存储材料的基本条件。根据其稳定程度,可以粗略地把有机化合物分成3类:(1)低稳定性化合物:具有不饱和碳-氢键的有机化合物,如花菁;(2)中等稳定性化合物:具有苯环(如蒽醌)或不饱和氮键(如偶氮)的有机化合物;(3)高稳定性化合物:有机金属化合物,如卟啉、酞菁、金属化染料和金属有机络合物。

以花菁和酞菁作为记录介质的CD-R的加速老化实验结果为例。与酞菁盘相比,花菁盘的块误码率(BLER)随时间增大很快。因此,对于一些中等稳定性的有机化合物,如偶氮染料分子,可以用“金属化”(金属螯合物)的方法来提高其稳定性^[6]。

2 对波长匹配的看法

随着存储密度的提高,读、写激光波长变得更短。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。不过对有机材料而言,通过“结构裁剪(structural tailing)”使波长匹配并非难事。例如,缩短花菁染料中的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 键会使其吸收峰值向短波长移动大约100 nm。当螺噻喃分子中的S被O所取代成为螺吡喃时,也会发生类似的吸收带移动。取代基和分子介质变化对螺吡喃开环体吸收光谱的峰值位置皆有明显的影响^[7]。

最近,我们研究了衍生物和金属离子对有机金属化合物(酞菁和卟啉)光学和光谱性质的影响^[8~10]。此外有研究表明,酞菁的支链越短,吸收带的红移越小^[11],不过总的移动值并不大。如果减小共轭有机环的数目,吸收峰值就有明显移动,三硝基亚酞菁(浓度为 1.9×10^{-5} mol/L)与四叔丁基酞菁(浓度为 5×10^{-6} mol/L)相比较,其吸收光谱蓝移大于100 nm^[12]。

3 对可逆变化的看法

对可擦重写光记录介质的基本要求是具有可探测的双稳态,例如能在光作用下相互转化的两种不同分子形态。尽管有多种有机材料的双稳态(如电子转移、异构化、光环化、光子选通烧孔、染料聚集度的可逆变化等)很早就被提出可用于可擦重写,但由于诸如热稳定性和抗疲劳能力差、响应时间长等严重缺陷,它们还远不能满足实用的可擦重写光存储器件的要求。在有机材料中,主要有3类可逆物理和化学变化:光色反应、光热聚集态变化和光热相变。

3.1 光色反应

螺环化合物和偶氮染料是主要的光色材料,光色变化的机制主要有开环-闭环反应、异构反应和光致分解反应。

在螺环化合物(螺吡喃、螺噻喃、螺噁噻喃)、俘精酸酐、环戊烯等中具有开环-闭环反应。光致变色是基于无色(开环)和着色(闭环)态间的可逆变化。写入过程是在可见光或近红外光作用下从着色态变为无色态,其反应时间响应应该很快;但由于光化学支反应,实际的写入时间在ms范围。擦除过程是在紫外光作用下从无色态变为着色态。着色态不稳定而且在读出时常被擦除。为了提高其性能,必须使它稳定下来。全氟环戊烯要比螺环化合物更稳定一些。由于质子化会使吸收峰值发生移动,质子交换可以提高其着色态的稳定性。但是,也使反应响应时间变慢。有人尝试用以溶胶-凝胶(sol-gel)法制备的ormosil作为固体基质并加入适当添加剂的方法来提高光色材料的抗光疲劳性^[13,14]。

国内外对偶氮异构反应的研究已持续多年。 $-\text{N}=\text{N}-$ 键在外部激励下可以自由旋转(分子重取向)。偶氮苯以两种异构形式存在——E(反)式和Z(顺)式。这两种异构态具有不

同的吸收光谱,并能在光作用下相互转变.在原理上,偶氮苯可以用作可擦重写光存储介质.用不同波长的光可以获得不同数量的顺式和反式异构体,优势组分可以用吸收光谱探测出来.写入过程是从Z式变为E式,其逆过程是擦除过程;其中E式要更稳定一些.异构化可以是光化学过程也可以是热过程.

用于光色光记录的偶氮材料一般有2种:掺偶氮的液晶共聚物和带支链共聚用单体的偶氮化合物.但实验表明这种变化都是很慢的,如掺入电子推-拉型偶氮染料的PMMA膜,其写入时间少于1s,但擦除要好几秒^[15].相似的记录过程存在于另一类掺入杂环型偶氮染料的PMMA膜中.反式异构体从基态被激发到单线态,再无辐射弛豫到三线态.热激发使分子从反式异构体的三线态转变为顺式异构体的三线态,再弛豫到顺式异构体的基态.整个异构化的时间大约为3~5s.

对带有支链共聚用单体的偶氮材料,其光化学异构化是由分子重取向引起的.写入用Ar⁺激光(波长514 nm,偏振角45°)照射20 s,擦除用圆偏振光.重取向可以传递给支链聚合物的mesogenic单元(> T_g),这只可用于永久性全息存储并可用加热的方法擦除^[16].

在偶氮苯的ormosil膜中也可实现光存储.活性偶氮苯分子通过旋转空间附着在无机聚合物主链上.光致双折射与偶氮发色团、聚合物主链类型和偶氮分子偶极子间的相互作用密切相关.在支链凝胶中可以获得很高的双折射值($\Delta n = 0.025 \sim 0.045$)^[17,18],作为光致折变材料可用作全息或一次记录材料,而不能作可擦重写.

有机金属材料的光致分解过程类似于卤化银照相胶片的曝光过程,光照以后金属有机化合物分解为金属离子与有机衍生物,从而使光学性质变化.金属有机络合物(如MTCNQ)要比上文提及的有机染料更加稳定^[19].用物理气相沉积法可制备出均匀的AgTCNQ和CuTCNQ薄膜.AgTCNQ薄膜可以用He-Ne激光(632.8 nm)记录和擦除.写入的激光功率为16 mW,脉宽300 ns,但擦除时间大于10 μ s.对CuTCNQ薄膜也进行了记录实验,获得了大于100次的写/擦循环^[20].

阻碍光色材料成为可擦重写光盘介质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.现在它们多用作一次写入的全息介质.

3.2 光热聚集度和构象改变

采用掺杂的聚合物可以最方便地实现光热可逆变化.染料分子吸收光并加热聚合物基质.加热过程中表面张力驱动的质量传递会引起聚合物的变形.靠控制激光辐射的能量和时间可以实现聚合物的可逆形变,只不过这一过程进行得很慢^[21].

其他的方法涉及染料分子聚集度的改变和聚合物构象的改变.例如,Tomiyama等人利用萘酞菁(Nc)和聚噻吩(PBT)开发出了可擦重写光记录材料,其薄膜样品用旋涂法获得.这一记录材料体系复折射率的可逆变化是基于萘酞菁分子聚集度的改变(重排)及由此引发的聚噻吩基质构象的改变(棒状 $\rightarrow$ 螺旋状).材料已记录部分的复折射率虚部是未记录部分的3倍(波长为790 nm时).用这一材料体系制得的Pc/SiO₂/Nc-PBT/Au光盘具有高的反射率(58%)和大的 I_{11}/I_{top} 值(0.63),但擦除只能用加热的方法(100 °C, 20 min),擦除时间太长^[22].

3.3 光热相变

与无机材料中的相变类似,由于晶态和非晶态光学和光谱性质的不同,有机材料的可逆相变(晶态 $\rightleftharpoons$ 非晶态)也可以用于可擦重写光存储.曾用的蒽醌在晶态和非晶态变化,用钒氧酐

菁(VOPc)做吸收体,夹在蒽醌膜的两侧制成光盘,用 Kr^+ 激光(647 nm)写入(从晶态到非晶态)很快,在功率为 6.5 mW 时脉宽为 50 ns;但擦除过程(晶化)太慢,耗时超过 1 ms^[23].

我们曾报道了四新戊基酞菁锌(TNPPcZn)和四壬基酞菁铜(TNPcCu) LB 多层膜的光热可逆相变和可擦重写性能^[24,25]. 最近的实验结果表明,相似的现象在酞菁的旋涂膜里也同样存在^[26]. 这是发生在非晶态单聚体和晶态二聚体之间的相变,并导致膜光学性能的改变. 薄膜的光存储实验表明,其写入过程大概需要几百纳秒(200~300 ns);而擦除时间在微秒范围.

4 讨论与结论

有机材料作高密度光盘存储介质应具备以下条件:

- (1) 有良好的光化学稳定性和抗疲劳能力;
- (2) 能与短波长激光(630~650 nm 和 480~520 nm) 匹配使用;
- (3) 光照前后应有足够大的光性能改变而且改变速度要快;
- (4) 容易加工,如易溶于溶剂、不与盘基发生反应等.

如前所述,有机金属化合物和“金属化”染料具有良好的光化学稳定性,因此这成了我们寻求有机光盘存储材料的主要方向. 为了与短波长激光相匹配,有机金属化合物应具有较少的配位分子.

双光子过程可以有效提高光色材料着色体的稳定性并抑制支链反应,从而加快擦除过程,这可以用在双光束三维(3D)光存储上.

擦除时间是高密度有机可擦重写光存储材料的关键指标. 表 2 列出了有机材料中的可逆变化类型及响应时间,其中最快的变化过程是小分子的重排和重取向.

表 2 有机材料的可逆变化类型及响应时间

分子变化过程	可逆变化类型	响应时间
玻璃化	聚合物变形	s
平动	热异构	
扩散	液-晶转变	
转动	棒状-螺旋状转变	ms
重取向	光色反应	
重取向	光异构	μ s
扩散	聚集度改变	
重取向	相变	ns

由表 2 可知,如果有机金属化合物或络合物分子的可逆小角度重取向可以引起光学性能的显著改变,这将成为开发新的可擦重写有机光存储介质的有效途径.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:59832060)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Gan F. New organic materials for optics: optical storage and nonlinear optics. Proc Pakistan Academy Sciences, 1996, 33: 29~36
<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-20-2236>

- 2 Gan F, Hou L. Optical storage using organic compounds as recording materials. SPIE, 1996, 2931: 34~ 42
- 3 Gan F. Advanced materials for high density optical storage. Proc IUPAC CHEMRAWN IX, 1996, CM ⑤5: 258~ 265
- 4 Tang F, Gan F. Polymer and omosil materials for optical data storage. SPIE, 1997, CR68: 90~ 115
- 5 干福熹. 光盘存储技术的发展趋势. 见: 干福熹等编著. 数字光盘存储技术. 北京: 科学出版社, 1998. 277~ 293
- 6 Yin J, Wang S, Gan F. Optical recording performance of azo Nickel chelate thin film. Chinese J Lasers, 1999, B-8(5), 403~ 407
- 7 明阳福, 樊美公. 有机光色存储材料. 见: 干福熹主编. 数字光盘和光存储材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1992. 94 ~ 100
- 8 Chen Q, Gu D, Gan F. Optical recording using copper phthalocyanine thin films. Solid-State Electronics, 1994, 37: 1768~ 1770
- 9 Gu D, Chen Q, Tang X, et al. Optical recording performance of thin films of phthalocyanine compounds. Thin Solid Films, 1995, 257: 88~ 93
- 10 Gu D, Chen Q, Tang X, et al. Application of phthalocyanine thin films in optical recording. Optical Communications, 1995, 121: 125 ~ 129
- 11 Shen S, Liu K, Xu H. Spectroscopic properties of phthalocyanine dyes for optical stroage recording media. SPIE, 1996, 2931: 73~ 77
- 12 Torre G, Vazquez P, Agullo-Lopez F, et al. Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications. J Mater Chem, 1998, 8: 1671~ 1683
- 13 Hou L, Schmidt H. Thermal decoloration kinetics of spirooxazine dyes in omocer coatings prepared via sol-gel processing. J Mater Sci, 1996, 31: 3427~ 3432
- 14 Hou L, Schmidt H. Photochromic properties of a silylated spirooxazine in sol-gel coatings. Mater Lett, 1996, 27: 215~ 218
- 15 Pham V P, Galstyan T, Granger A, et al. Novel azo dye-doped poly (methyl methacrylate) film as a optical storage media. Jpn J Appl Phys, 1997, 36: 429~ 438
- 16 Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, et al. Azo polymers for reversible optical storage. Macromolecules, 1992, 25: 2268~ 2273
- 17 Chaput F, Boilot J P, Riell D, et al. Modified sol-gel films for optical storage. J Sol Gel Sci Technol, 1994, 2: 779~ 782
- 18 Darracq B, Canva M, Chaput F, et al. Stable photorefractive memory effect in sol-gel materials. Appl Phys Lett, 1997, 70: 292~ 294
- 19 Tang F, Zhu C, Gan F. Preparation and photochromic behavior of omosil containing encapsulated AgTCNQ molecules. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 9: 279~ 283
- 20 舒菊坪, 许世忠, 陈国荣. 金属有机络和光物存储材料. 见: 干福熹主编. 数字光盘和光存储材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1992. 109~ 112
- 21 Hartman J S, Lind M A. Erasable bilayer dye polymer optical recording medium. Proc Topical Meeting on Optical Data Storage, 1987: 155~ 158
- 22 Tomiyama T, Watanabe I, Kuwano A. Rewritable optical disk fabrication with an optical recording materials made of naphthalocyanine and polythiophene. Appl Opt, 1995, 34: 8201~ 8202
- 23 Sporer A H. Reversible laser marking process in anthraquinone dye films. Appl Opt, 1987, 26: 1240~ 1245
- 24 Luo T, Gan F. Optical recording behavior of tetra-neopentoxy phthalocyanine zinc Langmuir-Blodgett film. Appl Opt, 1994, 33: 3760 ~ 3763
- 25 Gan F. Reverse optical change and recording characteristics of Langmuir-Blodgett films of phthalocyanine compounds. J Functional Mater and Devices, 1997, 3: 169~ 174
- 26 Yin J, Gu D, Tang X, et al. Comparison of two types of phthalocyanine thin films. SPIE, 1998, 3562: 174~ 178

(1999-01-29 收稿, 1999-07-08 收修改稿)