

文章编号: 1000-7032(2009)01-0113-06

杂环偶氮染料薄膜的全息光存储

尚永辉^{1,2}, 孙家娟¹, 李 华², 古元梓¹

(1. 咸阳师范学院 化学系, 陕西 咸阳 712000; 2. 西北大学 分析科学研究所, 陕西 西安 710069)

摘要: 采用含杂原子的偶氮染料 TADEB、DMTAM、DMTAA 和 DMTAMB 掺杂高分子聚合物 PMMA 制成薄膜, 利用四波混频全息光路系统, 研究了它们的全息光存储性质。实验结果显示 DMTAA 样品的衍射效率最高, 可达到 22%, 是一种存储性能较为优良的永久性全息光存储介质材料。

关键词: 全息光存储; 偶氮染料; 四波混频

中图分类号: O438.1

PACC: 4240

文献标识码: A

1 引 言

激光全息存储技术是一种利用激光干涉原理将图文等信息记录在感光介质上的大容量信息存储技术。目前, 这项信息存储技术是通过将缩微胶片上的影像转变为光信息, 然后制出存储密度更大的全息图的方法实现的^[1]。全息存储技术是用所需记录的图像对物光进行调制, 被调制的物光与参考光在存储介质内相交, 在全息记录介质上的交点处相遇的两束激光产生干涉而形成亮、暗图样, 全息记录介质在经曝光和处理后, 形成与原来亮、暗图样对应的全息图^[2,3]。与缩微影像不同, 全息存储是利用干涉记录, 衍射再现的原理来实现信息的存储与再现, 全息图是由干涉条纹组成的影像, 该条纹影像记录了入射光线(物光)的全部信息——振幅以及相位, 所以称之为全息图。改变激光束波长或介质上激光束相交的角度, 在同一部位可记录不同的全息图。由于全息光信息不会相互干扰, 记录点无需完全分开, 可进一步提高存储的密度。在读出时可以用相同的参考光, 用 CCD 读出^[4]。在阅读还原时, 需在激光的照射下, 利用条纹影像的衍射原理使其再现^[5]。

全息存储作为一种高密度存储方式已被人们研究多年, 并在许多领域得到了广泛的应用。其潜在的存储密度理论上可达 $10^{12} \sim 10^{13}$ bits/cm³

(是目前光存储——斑点式、矢量式、图像式、全息式中存储密度最大的一种方式, 一般光子存储的记录密度极限是 $10^8 \sim 10^9$ bits/cm³)。据文献报道, 1 cm³ 的晶体中可存入 16 万多幅信息^[6]。美国斯坦福大学为 DARPA 投资实施的 HDSS 项目开发了高传输速率、高容量的全息光盘存储系统, 系统的全息信道解码传输速率可达 1 Gbits/s, 使用 1 次写入多次读取 (WORM) 的光致聚合物作为存储介质, 容量为 120 GB^[7]。

全息存储的早期工作多集中于无机材料(如氯化银胶体等)。其最大的困难在于必须湿法显影和放大, 因此就限制了它的推广和应用^[8]。从 20 世纪开始有机全息材料的发现为全息存储的应用带来了广阔的前景。有机分子掺杂在聚合物中的全息光存储现象近几年一直受到人们的关注^[9], 其中偶氮苯类是人们最感兴趣的材料之一, 这种材料在光的作用下可以发生可逆的顺、反异构, 导致吸收特性和折射率发生变化, 它们一般都具有很大的三阶光学非线性, 且阈值功率低、响应时间快、分辨率高并易于制膜。刘重等^[10]曾合成出一种新的双偶氮材料(BA1), 并研究了 BA1 分子掺杂的 PMMA 薄膜的光致双折射和透过信号与入射光强度之间的关系。

作为全息光信息存储材料, 人们希望该材料能同时具备实时和永久存储特性, 以便对信息进行实时处理后把结果保持住, 并可随时被读取。

收稿日期: 2008-08-14; 修订日期: 2008-11-04

基金项目: 西北大学研究生交叉学科(07YJC09); 陕西省科技厅(2005B01); 咸阳师范学院专项科研基金(08XSYK218)资助项目

作者简介: 尚永辉(1978-), 男, 陕西宝鸡人, 在读博士, 主要从事光分析化学及化学计量学方面的研究。

E-mail: shangyonghui@163.com, Tel: (029)36896913

但以往人们对这类材料的研究多侧重于实时性,而对其永久存储特性及擦除特性却研究较少。本文分别采用 4 种偶氮分子掺杂聚合物 PMMA 制成膜片,利用四波混频全息光路研究了他们全息光存储性质,同时实现了实时和永久可逆光存储,并对其机理进行了简单阐述。

2 实验与讨论

2.1 薄膜样品制备及其光谱性质

将偶氮分子 TADEB (2-噻唑偶氮-5-二乙氨基-苯甲酸)、DMTAM [2-(4,5-二甲基-2-噻唑偶氮)-5-(二甲氨基)-苯酚]、DMTAA [2-(4,5-二甲基-2-噻唑偶氮)-5-(二甲氨基)-苯氨]、DMTAMB [2-(4,5-二甲基-2-噻唑偶氮)-5-(二甲氨基)-苯甲酸]等四种含杂原子的偶氮苯染料(分子结构式如图 1 所示)溶于氯仿(分析纯,西安化学试剂厂),用超声振荡仪振荡 2 h 充分溶解,依次用 0.55,0.22 μm 微孔过滤器过滤。取聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 溶于氯仿配成近饱和溶液,分别将 DMTAM、TADEB、DMTAA 和 DMTAMB 滤液与 PMMA 溶液按 1:5 的比例混合,使其混合均匀(用滴管反复吹打促使混合均匀至无气泡产生),放置 30 min,分别将试液涂在 K9 光学玻璃(陕西西安天发光电有限责任公司,直径为 30 mm,厚度为

图 1 偶氮染料的分子结构式(a) TADEB;(b) DMTAM;(c) DMTAA;(d) DMTAMB

Fig. 1 Molecular structure of azo dyes. (a) TADEB; (b) DMTAM; (c) DMTAA; (d) DMTAMB.

1.5 mm)上,室温下放置 24 h 自然晾干成膜,薄膜表面平整度,光洁度良好^[11]。膜的厚度约为 10 μm 。

用 TU-1901 紫外可见光谱仪(北京普析通用仪器公司)测定不同样品薄膜(K9 玻璃上,厚度在 100 nm 左右)的紫外-可见吸收光谱如图 2 所示。

图 2 偶氮薄膜的紫外吸收光谱图(a)样品 TADEB;(b)样品 DMTAM;(c)样品 DMTAA;(d)样品 DMTAMB

Fig. 2 The UV-Vis absorption spectrum of azo/PMMA films. (a) TADEB; (b) DMTAM; (c) DMTAA; (d) DMTAMB.

2.2 全息光存储实验

本实验采用四波混频全息光路系统测定了几种不同杂环偶氮染料的衍射效率动力学曲线。光源为氩离子激光器,波长 514.5 nm,采用参考光为 50 nW,物光为 200 μ W 测定 DMTAMB 样品片的衍射效率,如图 3(d)所示。从图中可以看出

DMTAMB 片的衍射效率在记录 50 min 时可以达到最大值 20%,之后又缓慢的下降,图中 60 min 处是外界灯光的瞬时作用导致衍射效率下降速率的改变,可见外界光强对 DMTAMB 片的衍射效率有较大的影响。

我们在 DMTAMB 片尚未达到稳定的衍射效

图3 偶氮薄膜的衍射效率图(a) TADEB;(b) DMTAM;(c) DMTAA;(d) DMTAMB

Fig.3 The diffractive efficiency of azo/PMMA films. (a) TADEB; (b)DMTAM;(c)DMTAA;(d)DMTAMB.

率时挡住记录光。观察到有一个实时光栅(衍射效率在 4 s 内从 9.5% 降到 8.974%),占总衍射效率的 1% 不到;一个稳定光栅同时存在,从 22.75 ~ 100 min 近 77.25 min 时间内衍射效率只由 8.974% 降到 7.282%,降到最初的 81%,该样品与其它样品相比较,具有较高的灵敏度(衍射效率上升速率更为陡峭)。

采用参考光为 50 nW,物光为 200 μ W 测定 DMTAM 片的衍射效率,连续记录 95 min 尚未达到稳定,一直处于上升趋势,95 min 时衍射效率已达到 8.74%,如图 3(b)所示。

采用参考光为 50 nW,物光为 200 μ W 测定 DMTAA 片的衍射效率,如图 3(c)所示。由图可以看出,DMTAA 片在记录 1 h 还未达到衍射效率的最大值,但是与 DMTAMB 样品相比,DMTAM 样品的衍射效率更高,已达 22.435%,并继续呈上升趋势。我们挡住记录光后,衍射效率由

22.435% 降到 21.525% 之后又缓慢衰减,DMT-AMB 样品与 DMTAM 样品类似,都有一个实时光栅和一个稳定光栅同时存在。

DMTAA 片具有高的衍射效率,为了进一步研究,我们对 DMTAA 样品避光在暗室存放(避免光效应),在不同时间测定 DMTAA 片在不同时间的衍射效率数据,做 DMTAA 样品的热弛曲线并对该曲线进行拟合处理(见图 4)。

从图 4 中可以看出 64 h 内衍射效率由 21% 降到 8.3%,由模拟的指数衰减方程,衰减速率 $K = 1/t_1 = 0.047$,衍射效率衰减较快,但是由于该样品本身具有较高的衍射效率,且在前 10 h 时间降到最初的 80%,所以仍可作为准“永久”存储材料。

我们用正交圆偏振记录测定 DMTAA 片的各向异性,结果如图 5 所示。用正交圆偏振光记录衍射信号 1 200 s 只上升到 0.3%;关闭写入光信

图 4 随时间变化的 DMTAA 片的衍射效率图

Fig. 4 The diffractive efficiency change with time for DMTAA/PMMA films

图 5 正交圆偏振记录测定 DMTAA 片的衍射效率

Fig. 5 The diffractive efficiency of DMTAA/PMMA films with elliptical polarized waves

号后,其衍射信号下降了 0.1%,可见 DMTAA 样品的光致各向异性相对于其光致变色小得多。

3 存储和擦除机制分析

从实验结果我们看到,关闭写入光后信号不是衰减到零,而是保持一定值,这说明在实时全息过程中同时建立了永久光栅。但这种光栅并不是由顺反异构形成的光栅,原因是:如果是异构光栅(即顺式可以保持住),当用与写入光波长相同的擦除光擦除后,将不会再写入信息,因为波长相同的光会使分子朝相同的方向异构,当擦除光均匀照射样品后,不论暗区、亮区的分子都变成了顺式,这样当下一次写入光再照射样品时,将不能再形成光栅,即不可逆存储。这与实验明显不符,所以永久存储的机制另有原因,我们认为永久存储的机制是基于不同偶氮染料分子在高分子聚合物 PMMA 膜中的取向。偶氮分子能在固体膜中取向已被 ATR 实验所证实,这种取向取决于激发光的偏振态^[11]。由于偶氮分子是一种共轭体系,电荷

可以沿轴向流动,且 TADEB、DMTAMB、DMTAA、DMTAM 这几种偶氮染料分子在不同位置上又有强推、拉电子基团[推:—NH₂,—N(CH₃)₂,以及—N(C₂H₅)₂;拉:—COOH,—OH],使这种分子沿 N—N 键会产生较强的偶极矩。当偏振的写入光照射样品时,只有偶极矩方向沿着激发光偏振方向的分子才吸收光子并由反式(\N—N\)转变为顺式(\N—N/),同时偶极矩大小和方向明显改变;当分子再恢复到反式时,取向将改变,此时对激发光的吸收较初始时变弱。这种异构-取向-再异构的过程直至分子的偶极矩趋向于垂直写入光的偏振方向。另一方面,由于干涉条纹亮区的光强度很强,热效应也明显,使 PMMA 分子很容易达到玻璃转化温度($T_g = 85\text{ }^\circ\text{C}$),这样 TADEB、DMTAMB、DMTAA、DMTAM 分子也易于异构和取向。当关闭写入光后,PMMA 又转变成玻璃态,对分子束缚加强,这时虽然顺式分子恢复到了反式,但取向不变,即形成了永久光栅。这种取向我们可通过改变写入光的偏振态看出:首先,当两束写入光的偏振平行时,从干涉理论可知,所形成的干涉场为光强调制,而偏振态均一,此时干涉场亮纹区的偶氮分子被异构,并且取向,而干涉条纹暗区分子由于没有足够的光强,分子不会异构,因而不能取向,当关闭写入光后,实时光栅(异构光栅)将消失,但取向光栅不变,即信号将衰减到一恒定值,如图 3 所示。分子在整个干涉区被均匀异构,但由于不同区域的激发光偏振不同,分子的取向是呈周期性变化的,因而此时只形成取向光栅。当关闭写入光后,可预料信号不会衰减(无实时光栅),实验结果与我们的分析一致。由以上分析,我们认为永久光栅为分子取向光栅。

由于取向光栅起因于激发光的偏振态,所以它们对擦除光的偏振态也是敏感的。当擦除光为圆偏振光时,擦除这种取向光栅最有效,其次为垂直于写入光栅偏振的情况;当擦除光与写入光偏振相同时,只有把光栅中无取向的分子也变成取向时,才完全擦除了光栅,所以这种擦除最慢。而当样品被加热至玻璃转化温度时,由于 DMTAA/PMMA 分子的热运动加剧,同时 PMMA 的束缚能力变弱,分子取向光栅会很快消失,因而热擦除光栅的速度最快。另外,光擦除中产生的光致热效应对光栅也是具有擦除作用,且这种效应在强光时会变得更明显。

4 结 论

采用四波混频全息光路系统测定四种含杂原子的偶氮染料介质衍射效率的动力学曲线,实验结果表明:DMTAA片的衍射效率最高,可达到22%,DMTAMB片可达20%,TADEB片仅为0.8%,灵敏度依次是:TADEB、DMTAMB、DMTAA、DMTAM,这可能与噻唑环以及苯环上的取代基数目、取代位置以及取代基团的性质(推电子基团、拉电子基团)等有关。我们还进一步探讨和研究了几种膜片的实时全息、永久存储和擦除的实验

及微观机制。DMTAA和分子的光致异构所形成的光栅具有实时性,而分子取向所形成的光栅具有永久性,这种光栅只有受到较强光照(蓝绿光)或加热(< PMMA的玻璃转化温度)才能消失。DMTAA-PMMA膜片作为光存储材料的优点是:同时具有实时和永久存储能力,写入光与擦除光可同波长,不需要化学步骤且能重复使用,这对实际应用是有意义的。DMTAMB具有较大的灵敏度,但其衍射效率低,稳定性差,而DMTAA样品灵敏度较差,但是稳定性好,衍射效率大,作为永久全息光存储材料具有较大的发展前景。

参 考 文 献:

- [1] Wang Haiwei, Xia Youxin. Present situation and future directions of optical mass storage [J]. *Semicond. Optoelectron.* (半导体光电), 2002, **23**(5):351-355,360 (in Chinese).
- [2] Xie Jinghui, Sun Ping. New advances in holography [J]. *J. Beijing Institute of Technology* (北京理工大学学报), 2003, **23**(2):133-142 (in Chinese).
- [3] Yao Huawen, Chen Zhongyu, Hou Lisong, *et al.* Introduction of holographic data storage-based organic photopolymers [J]. *Progress in Physics* (物理学进展), 2001, **21**(4):459-468 (in Chinese).
- [4] Burr G, Coufal H, Jefferson C M, *et al.* Holographic storage delivers high data density [J]. *Laser Focus World*, 2000, **36**(12):123-127.
- [5] Li Wei, Xie Changsheng, Pei Xiandeng. Holographic storage—The storage solution of next-generation [J]. *Application Research of Computers* (计算机应用研究), 2002, **19**(4):14-16 (in Chinese).
- [6] Fan Meigong. *Basic Principle of Photochemistry and Photonic Material Science* [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [7] Huang Ke, Ma Tingcan, Feng Ruihua, *et al.* Development of holographic optical storage technology [J]. *OME Information* (光机电信息), 2007, **11**:26-36 (in Chinese).
- [8] He Mingzhao, Cao Liangcai, He Qingsheng, *et al.* High performance photopolymer recording materials for holographic storage [J]. *China Mediatech* (记录媒体技术), 2008, (1):60-64 (in Chinese).
- [9] Lu Hai, Li Ruoping, Sun Caixia, *et al.* Theoretical fitting of photochemical reaction parameters in holographic photopolymer [J]. *J. Appl. Opt.* (应用光学), 2008, **29**(2):307-312 (in Chinese).
- [10] Liu Zhong, Fu Shencheng, Jia Yan, *et al.* Photo-induced birefringence and polarization holographic recording of polymer film doped with a new kind of bisazo dye [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(2):160-166 (in Chinese).
- [11] Wu Pengfei, Kong Xiong. Azobenzene organic films real-time and permanent the holographic storage and erasure [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 1996, **25**(11):982-988 (in Chinese).

The Study of Azo Dyes Thin Films as Holographic Recording Materials

SHANG Yong-hui^{1,2}, SUN Jia-juan¹, LI Hua², GU Yuan-zi¹

(1. Department of Chemistry, Xianyang Normal College, Xianyang 712000, China;

2. Institute of Analytical Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The holographic recording in four azo dye-doped poly(methyl methacrylate) (PMMA) films were studied by a special optical path in this paper, the results indicated that the diffractive efficiency of DMTAA

can be up to 22%, and DMTAA is an ideal holographic recording material. Furthermore, we discussed and analyzed the principle for the real time and permanent holographic storage of azo dyes in this thesis.

Key words: holographic recording; azo dyes; four-wave mixing

Received date: 2008-08-14

欢迎订阅《光机电信息》(月刊)

本刊由中国光学学会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,科学出版社出版。

本刊征集光学和应用光学、光电子学和激光、微纳科技、材料科学、电磁学和电子学、机械、信息科学和技术等几大领域如下形式的文章:

1. 研究信息快报

本栏目主要报道最新研究成果、阶段新结果、片段新结果的介绍或说明,不要求是纯学术论文。目的是为那些尚未能形成正式研究论文,但希望把已有的最新研究成果、阶段或片段新结果抢先发表的科研工作者提供一个平台,保护广大科研人员的知识产权。主要内容包括研究背景简介、研究过程或实验过程简述、观察到的结果、数据及相关信息说明、评论等,附图表数据等,也可附参考文献(一般不要求)。本栏目发表的论文数据不影响在正式发表论文时使用。

本栏目出版周期:收稿日期为每月 5 日之后、25 日之前收到,下月即出版发表。如为当月 5 号之前收到,当月发表。

2. 研究快报

本栏目主要征集研究新成果的快速报道,要求同其他刊物的研究快报。要求具有如下内容:摘要、关键词、研究背景(引言)、研究过程或实验过程、研究结果、参考文献。

3. 研究评论

对当前最新研究结果或研究动态的评论和展望,或基于他人研究结果的二次开发或更深层次的研究结果报道。

4. 综述文章

(1) 综述本领域或本学科的研究成果和进展、发展动态和趋势;(2) 作者本研究群体的研究工作综述。

5. 研究论文

征集研究新结果的学术论文。

6. 应用开发类论文

接受各类大学、研究所、企业自主研发的新产品性能报道和新应用报道;新型器件在系统应用结果方面的报道等。这类论文是反映企业研发创新和对自身产品的再认识的能力、并能够让用户更好地了解产品性能、拓展应用范围的手段。本栏目论文具有产品推广广告作用。

7. 成果信息和研发信息

本栏目主要为大学、研究所等研发部门发布研究成果信息或项目工程研发信息;企业需要开发或攻关的项目信息等。目的是为研发部门和企业之间架起沟通桥梁。

8. 各类形式的企业宣传、广告,具体来电来函商谈,本刊做各类宣传、广告,费用低廉。

“好酒也怕巷子深”——您的产品多一份广告就会多一份收益,低廉的费用可以节约销售人员的出差费用,而效费比高,广告范围广。

在我们这里刊登的广告哪怕只为您带来一个客户——您就收回了广告成本,同时也给您带来了久远的影响和效益。纸版的广告+电子版的广告——更值得客户信赖,更能为您培养潜在的中、远期客户。

网上投稿: E-mail: gjdxxw@gmail.com, xxfw@ciomp.ac.cn

学报地址: 长春市东南湖大路 3888 号 邮编: 130033