

# 光致变色二芳基乙烯多波长光存储研究\*

齐国生 肖家曦 刘 嵘 蒋培军 余 鹏 徐端颐

(清华大学精密仪器与机械学系, 光盘国家工程研究中心, 北京 100084)

(2003 年 6 月 20 日收到, 2003 年 11 月 25 日收到修改稿)

多波长光致变色存储是基于光致变色原理的一种大容量光存储方法. 介绍了多波长光存储的存储原理、系统构成和光盘结构. 利用三波长光致变色存储实验装置, 进行了三波长光致变色存储的实验. 结果显示, 实验中采用的三种光致变色材料可用于多波长存储, 多波长存储读出信号对比度较高, 各记录信号之间几乎无串扰. 记录信息经 50 次低速读出后仍保持较高对比度.

关键词: 多波长, 光致变色, 光存储, 串扰

PACC: 4230N, 4240H

## 1. 引 言

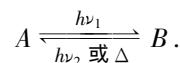
目前, 光盘的容量已不能满足信息存储的需要. 为了进一步提高光盘存储容量和密度, 传统方法是通过减小记录光的波长和提高物镜数值孔径的方法缩小记录斑点尺寸以达到提高记录密度的目的. 这种方法只能有限提高记录密度. 然而随着波长的减小和数值孔径的增大, 物镜的前工作距变得很短<sup>[1]</sup>, 这对光盘信息层的保护不利. 因此, 将记录的空间扩展到三维是增加存储容量的重要方法之一.

三维存储按其原理不同, 有双光子多层存储和液晶多层存储<sup>[2]</sup>、反射膜多层存储<sup>[3]</sup>和光致变色多层存储以及体全息存储<sup>[4,5]</sup>等. 将双光子过程用于光存储由 Parthenopoulos 和 Rentzepis<sup>[6]</sup>在 1989 年提出, 已有很多使用双光子过程进行光存储实验的报道. 但双光子多层存储难以解决层间串扰、层间寻址以及层间厚度变化带来物镜相差的补偿问题. 光致变色多层存储为光子存储, 具有存储速度快和存储密度高的特点. 记录材料膜层可做成多层或单层多组分, 膜层总厚度小于物镜的焦深, 与现有光盘制作工艺相兼容, 是很有发展前途的光存储技术. 国际上也有相关的文献报道<sup>[7,8]</sup>, 但仅仅做到两层, 且交叉串扰较大. 本文研究多层存储对材料和系统的要求, 并得到光致变色三层存储的实验结果. 然而, 对材料的无损读出还需做进一步研究.

## 2. 多波长光致变色存储原理

多波长光存储基于光致变色原理. 光致变色材料是光子作用模式的存储介质, 这种介质在光子作用下发生分子尺度上的反应, 因此可实现高密度存储<sup>[9]</sup>.

光致变色原理是指某一化合物或络合物  $A$  在一定波长的光照射下, 形成结构不同的另一化合物  $B$ . 如果用另一波长的光照射或加热时, 又恢复到原来的结构.  $A, B$  两种状态对两种波长光的吸收率不同. 用这两种稳定状态表示数字“0”和“1”, 则光致变色介质就能用于数字存储. 该过程可以用下式表示:



多波长光存储原理如图 1 所示<sup>[10,11]</sup>. 彩色多层多阶光盘在盘基上镀  $n$  个记录层, 每个记录层为一种光致变色材料, 在第  $n$  个记录层的外侧镀全反射层. 光盘的  $n$  个记录层的总厚度小于物镜的焦深. 盘基上带有信道, 信道被分为多个扇区, 每个扇区的开始是扇区格式码, 用来标识该扇区. 格式码后面是数据区, 用来存储数据. 光盘记录层 1—记录层  $n$  由  $n$  种不同的光致变色材料组成, 对这些记录层的读写由相应的  $n$  种不同波长的激光器和  $n$  个探测器完成. 在数据写入过程中, 记录层  $i$ 、激光器  $i$  和探测器  $i$  互相一一对应, 即记录层  $i$  由光致变色材料  $i$

\* 国家重点基础研究发展规划 批准号: G19990330 资助的课题.

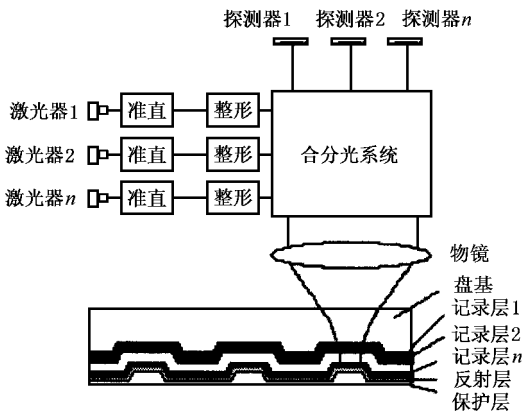


图1 多波长光存储原理

组成, 它的读写由激光器  $i$  和探测器  $i$  来完成. 激光器  $i$  发出激光的波长为  $\lambda_i$ , 光致变色材料  $i$  的吸收波长为  $\lambda_i$ , 它对波长为  $\lambda_j (j \neq i, j = 1, 2, \dots, n)$  的光透明. 当波长为  $\lambda_i$  的激光聚焦到光盘的  $n$  个记录层时, 只有记录层  $i$  会吸收该激光的能量, 其他的记录层对该激光完全透明. 记录层  $i$  对该激光的吸收作用的强弱取决于该记录层中光致变色材料  $i$  的浓度. 记录层  $i$  吸收该激光的能量后部分光致变色材料  $i$  发生光致变色反应, 且发生光致变色反应的分子数决定于该种波长激光的功率和照射时间.

采用  $n$  种波长的小功率光作为读出光源. 合光后的光束通过消色差物镜后聚焦到光盘的  $n$  个记录层时, 对于波长为  $\lambda_i$  的光, 只有材料  $i$  吸收该种波长的光, 由于材料  $i$  写入态和未写入态对  $\lambda_i$  的吸

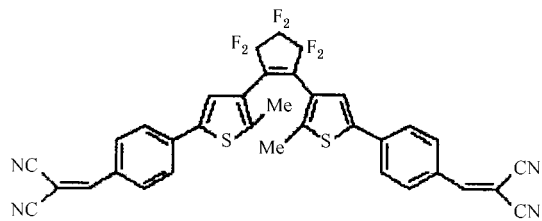
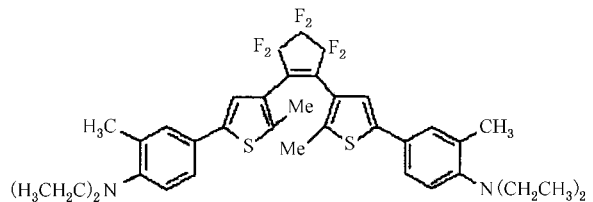
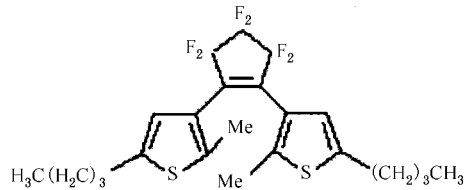
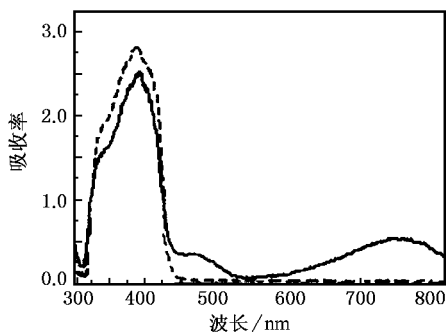
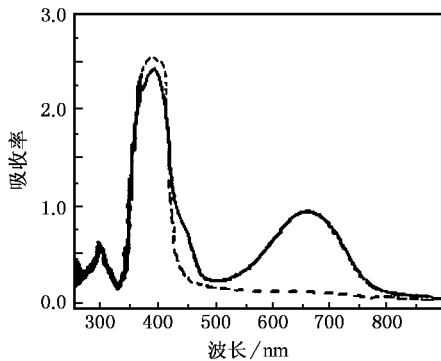
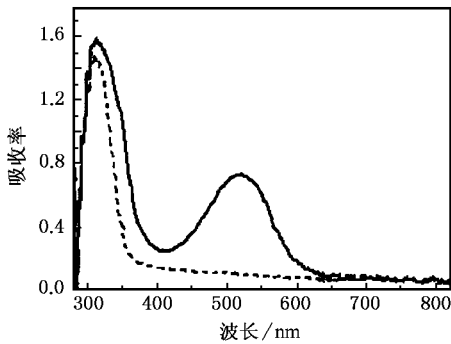


图2 三种材料的吸收谱和成色前分子结构式 (虚线为受白炽灯照射后的吸收谱(成色前), 实线为受紫外光照射后的吸收谱(成色后))

收量的不同,反射  $\lambda_i$  的光强度不同.合光束被光盘反射后经物镜成为平行光,平行光经分光系统将不同波长的激光导向相应的探测器,经过测量每种光的透射率变化得到读出信号.

### 3. 材料与实验系统

实验使用三种光致变色二芳基乙烯材料,分别为 1,2-双(2-甲基-5-N-丁基-3-噻吩基)全氟环戊烯、1,2-双(2-甲基-5-(3-甲基-4-N,N'-二乙基苯基)-3-噻吩基)全氟环戊烯和 1,2-双(2-甲基-5-(4-二氰基乙炔基苯基)-3-噻吩基)全氟环戊烯.三种材料的吸收谱和分子式如图 2 所示.三种材料分别用 532,650 和 780 nm 激光照射后消色,返回到成色前状态,且三种材料对其相应记录波长以外的其他波长记录激光几乎不吸收.因此,这三种波长的激光可作为三种光致变色材料的写入、读出光源.

实验样片由玻璃基片、铝反射膜和光致变色记录层构成.记录层由上述三种光致变色二芳基乙烯材料混合在一起,溶解在 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)溶液中,旋涂于铝反射膜上而成.因为样片的光致变色层厚度要小于物镜焦深,而将材料混合旋涂,有利于降低制膜难度.

光学读写系统是由三组写入和读出光路通过合光分光棱镜组以及聚焦物镜组合为一体而成.分光合光棱镜的第一个反射面仅反射 650 nm 激光,而透过 780 和 532 nm 激光,第二个反射面则反射 780 nm 激光,而透过 532 nm 激光.图 3 是进行多波长光致变色存储实验的系统装置原理示意图.图 3 中,波长为 780 和 650 nm 的激光由两个半导体激光器产生,最大功率为 10 mW,532 nm 激光为半导体激光抽运的固体激光器,最大功率为 30 mW.激光器功率和脉冲宽度均可调.三束光经各自的准直镜准直、整形光阑整形后经偏振分光镜、1/4 波片,进入分光合光棱镜.三束激光经分光合光棱镜后,耦合为一束同轴光,被消色差物镜聚焦到样品上进行读写.消色差物镜的数值孔径为 0.65.合光束被记录样品反射后经分光棱镜被分离成波长分别为 780,650 和 532 nm 三路光束,经各自的 1/4 波片、偏振分光棱镜和窄带滤光片后,进入光电探测器得到读出信号.

样片置于三维精密工作台上,可由计算机控制向 XYZ 方向移动,最小步距为 0.1  $\mu\text{m}$ .三种波长读出反射光被光电探测器探测,输出信号经电路处理

后,输入至四通道数字示波器 TDS3054B 进行显示和存储.

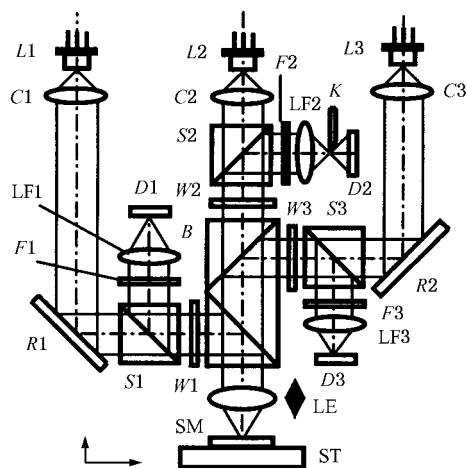


图 3 多波长光存储实验系统光路原理图  $L_1, L_2, L_3$  为激光器; $C_1, C_2, C_3$  为整形准直组件; $S_1, S_2, S_3$  为偏振分光镜; $R_1, R_2$  为反射镜; $K$  为刀口; $W_1, W_2, W_3$  为 1/4 波片; $B$  为分光镜; $ST$  为工作台; $LF_1, LF_2, LF_3$  为聚焦透镜; $LE$  为物镜; $SM$  为样品; $D_1, D_2, D_3$  为光电探测器; $F_1, F_2, F_3$  为滤光片

### 4. 实验结果与讨论

实验中的实验参数如表 1 所示(表中功率均为焦平面功率).

表 1 实验参数

波长/nm	780	650	532
写入功率/mW	2.0	2.5	2.2
写入时间/s	0.02	0.02	0.02
读出功率/mW	0.100	0.125	0.118
扫描速度/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	0.5	0.5	0.5

三种波长激光分别以写入光强记录,然后以读出光强扫描已写入各点,得到读出信号波形如图 4 所示.在图 4 中,垂直轴为信号幅值,水平轴为时间.图 4 中从上到下波形分别对应波长为 650,780 和 532 nm 光的读出信号.

#### 4.1. 同一位置三种波长光的记录和读出

如图 4(a)所示,实现同一位置三种波长光的记录和读出.图中 4 个点处同时有三种波长扫描出的尖峰信号,可对应数字存储中的“1”.可见在有三种材料的同一记录层的同一位置,三波长信息可被记

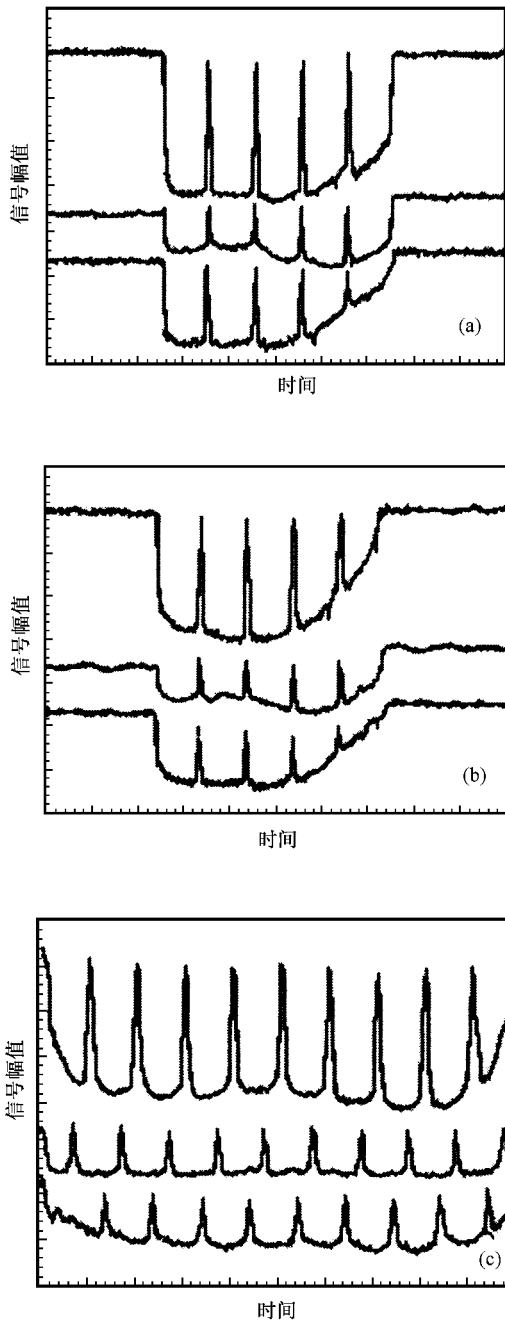


图4 实验读出信号波形 (a)同一位置三种波长光的记录和读出波形 (b)经50次读出后的信号波形 (c)三种波长记录点位置相互交错后得到的读出信号波形

录并读出,即空间上的一点可以记录3bit的信息。图中低电平处为未记录态,对应数字存储中的“0”,但未记录处的低电平并非处处相等。

初始读出电压由材料成色体分子浓度决定,因而图中低电平随位置的变化是由于制膜时各处的膜厚和有色态材料浓度不均匀引起的,而材料浓度的均匀程度主要是由旋涂工艺及样片发色的均匀程度

决定。因此,在多波长光存储中一个重要的问题是保证记录层厚度的一致性和材料浓度的均匀性。

#### 4.2. 光致变色存储中的破坏性读出

针对光致变色存储中的破坏性读出问题,以读出光强和读出扫描速度对已记录区反复读出,经50次读出后的信号如图4(b)所示。可以看出,经过多次读出后,650和532nm材料的未记录区电压相对图4(a)第一次读出信号有一定的上升,这意味着未记录区已有一定程度的写入。这种读出过程对已存储信息具有一定的破坏性,是光致变色材料读出特性的一个弱点。采用更低读出功率及更高读出速度可有效减少读出光在每个点的停留时间,因而减少每一次读出时每个点的曝光量,从而提高读出次数。一般CD-ROM的线速度约为1.4m/s,远大于实验中的0.5mm/s的线速度。因此,若读出速度达到光盘驱动器的线速度,该材料的读出次数将大大提高。另一解决方法是寻找具有低量子产率或具有功率阈值的材料。

#### 4.3. 光致变色存储中的信号串扰

针对多波长光致变色存储中可能产生的信号串扰问题,调制三种激光器功率,沿x方向记录点,对每个点只用一种波长激光写入,写入参数同表1。三种波长记录点位置相互交错。以读出光强扫描记录点得到读出结果如图4(c)所示。多波长光致变色存储的串扰可分为两种。一种是写入串扰,即由于某一波长的写入导致其他材料的光致变色反应,其产生的原因是由于各存储材料吸收谱的交叠。另一种是读出串扰,不管某材料写入与否,都会使其他波长的读出信号发生变化,其来源主要是读写系统。从图4可以看到,三种材料的每个记录点均准确读出。还可以看出,在每个532nm激光记录点的位置上,在650nm和780nm激光的读出信号中并未产生尖峰,即532nm激光的写入并未使650nm材料和780nm材料发生消色反应。同样,650nm激光和780nm激光的写入也未对其他材料产生写入作用。因此,从吸收谱图和实验结果可知,实验中使用的三种材料在多波长记录中相互之间几乎不产生串扰。

## 5. 结 论

实验表明,将三种材料混合于一层记录层中进

行多波长光致变色存储可有效提高存储容量和存取速度.三种光致变色二芳基乙烯材料均可用于多波长存储.三波长存储实验表明,三种记录材料间几乎没有串扰产生.多波长存储中记录材料在低速的读出过程中,对记录信息有一定破坏性.多波长存储对记录层的厚度和材料浓度的均匀性要求比较高,对

多波长记录层的制作工艺及非破坏性读出需要作进一步研究.

衷心感谢清华大学化学工程系张富实教授及其研究小组提供光致变色二芳基乙烯光存储材料.

- [ 1 ] Yamamoto K , Osato K *et al* 1997 *Jpn . J . Appl . Phys .* **36** 456  
 [ 2 ] Schlichting W , Faris S 1997 *Jpn . J . Appl . Phys .* **36** 587  
 [ 3 ] Wullert J R II *et al* 1994 *IEEE Photonics Technology Letters* **6** 1133  
 [ 4 ] Liu Y W *et al* 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 880( in Chinese ) [ 刘友文等 2000 物理学报 **49** 880 ]  
 [ 5 ] Liu G D *et al* 2003 *Chin . Phys . Lett .* **20** 1051  
 [ 6 ] Parthenopoulos D A , Rentzepis P W 1989 *Science* **245** 843  
 [ 7 ] Koroteev N I , Krikunov S A *et al* 1998 *IEEE Proc . Nonlin . Opt .* 429  
 [ 8 ] Tsujioka T *et al* 1994 *Jpn . J . Appl . Phys .* **33** 1914  
 [ 9 ] Li Y *et al* 1998 *J . Functional Materials* **29** 113( in Chinese ) [ 李瑛等 1998 功能材料 **29** 113 ]  
 [ 10 ] Xu D Y *et al* 2003 *Chinese Patent* ZL00103501.0( in Chinese ) [ 徐端颐等 2003 中国发明专利 ZL00103501.0 ]  
 [ 11 ] Qi G S *et al* 2001 *Chinese Patent* CN1356695A( in Chinese ) [ 齐国生等 2001 中国发明专利 CN1356695A ]

## Study on multi-wavelength photochromic storage of diarylethene \*

Qi Guo-Sheng Xiao Jia-Xi Liu Rong Jiang Pei-Jun She Peng Xu Duan-Yi

( *Optical Memory National Engineering Research Center , Department of Precision Instrument and Mechanics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China* )

( Received 20 June 2003 ; revised manuscript received 25 November 2003 )

### Abstract

Multi-wavelength photochromic storage is a new optical storage method with high storage capacity based on photochromic principle. The storage mechanism , the system structure and disc structure of multi-wavelength photochromic storage are presented. Three-wavelength photochromic storage experiment on a three-wavelength photochromic storage system is carried out. The results show that three materials used in the experiment can be used in multi-wavelength photochromic storage and the contrast of the readout signal is high and little crosstalk is generated. The contrast of the readout signal remains high after low-speed reading out 50 times.

**Keywords :** multi-wavelength , photochromic , optical storage , crosstalk

**PACC :** 4230N , 4240H