光致变色俘精酸酐体系的单光束双光子多层记录特性

廖宁放 巩马理 徐端颐 齐国生 张 凯

(清华大学精密仪器系, 北京 100084. E-mail: liaonf@263.net)

摘要 针对光致变色吡咯取代俘精酸酐体系薄膜材料, 采用掺钛蓝宝石飞秒脉冲激光器以及三维共焦扫描系统, 进行了单光束双光子多层记录及其共焦扫描读出实验. 结果显示, 在 fulgide/PMMA 薄膜内部, 双光子多层记录的纵向宽度小于 2 μm, 记录点的横向尺寸小于 1 μm. 写入激光能量阈值达到 0.2 μJ. 当激光功率小于5 mW时, 可对双光子多层记录进行多次读出. 对比结果显示, 荧光共焦扫描读出方法优于反射共焦扫描读出方法.

关键词 双光子 光存储 光致变色 共焦显微成像

三维数字光存储是超大容量、超高速光存储技术领域的一个重要发展方向. 在现有的三维数字光存储方案中, 基于双光子吸收过程的三维光存储是比较有前途的方案之一, 并已逐步成为相关领域的一个研究热点[1~9]. 1989 年, Parthenopoulos 和 Rentzepis 首先提出, 利用某些有机或无机分子材料的双光子非线性吸收特性, 可望实现高速及高密度的三维数字光存储[1]. 迄今为止, 已有多种光致变色分子材料(photochromic materials)被用于双光子三维或多层记录的研究. 其中主要有 Spirobenzopyran(螺吡喃)[1], Naphtacenepyridones[5], Anthracene derivatives[3], Rhodamine B(罗丹明 B)[3]等等. 此外还有一些作者尚未公布其光致变色分子材料的详细情况, 如 AF240[6]和 B1536[7]等等. 关于双光子写入的光学系统, 目前主要有双光束正交页面成像方式(page-by-page)[3]和单光束聚焦扫描方式(bit-by-bit)[5~7]. 这两种方式各有特点. 其中双光束页面成像方式可以提高数据的总体写入速率, 但它的光学系统结构较为复杂, 且无法与现行光盘模式兼容. 因此, 目前研究得较多的是单光束聚焦扫描方式. 与此相对应的信号读出方式主要是三维共焦扫描系统, 其中又包括透射式共焦和反射式共焦两种情况. 此外, 由于多数光致变色分子材料在一定波长光的激发下产生荧光, 因此荧光共焦读出是一种重要的数据读出方式. 光致变色材料的双光子三维存储技术离实用化阶段还有一定差距, 其中的几个主要问题如下: (ⅰ) 多层记录的写入及其读出问题. 单光束双光子记录的物镜数值孔径通常在0.85以上, 其工作距离很短, 如果在很小的材料厚度范围内实现多层存储, 就必须尽量提高层间密度. 在关于此问题研究的公开报道中, 文献[6]仅仅公布了 4 层的结果, 层间距为 6 μm, 文献[7]公布了 25 层的反射式共焦的读出结果, 层间距为 5 μm, 但是层间窜扰已经很明显. (ⅱ) 双光子记录的曝光量阈值问题. 目前重复频率为 100 MHz, 脉宽为 100 fs 的激光峰值功率大约为兆瓦(MW)量级, 相应的脉冲能量为纳焦(nJ)量级, 欲达到 1 MHz 以上的写入速度, 每个记录点的脉冲数必须低于100个, 与之相应的能量阈值约为 0.1 μJ. 在已经公布的研究结果中, 离上述要求还有较大差距. 例如, 文献[5]公布的记录阈值为 1000 个脉冲以上, 而文献[6]和[7]没有涉及记录阈值问题. (ⅲ) 多层记录信号的多次读出问题. 该问题关系到读出系统的灵敏度. 过小的读出功率得不到足够的信号强度, 而过大的读出功率则有可能损坏记录. 据我们所知, 迄今为止尚未出现有关吡咯取代的俘精酸酐体系的双光子多层记录特性的公开报道.

1 材料与实验系统

本文的光致变色分子材料为俘精酸酐的一种衍生物——吡咯取代的俘精酸酐(pyrryl substituted fulgide)[10]. 在实验中, 把吡咯取代的俘精酸酐分子材料均匀溶解于 poly(methyl methacrylate)即 PMMA 溶液中, 制备成厚度为 100 μm 左右的 fulgide/PMMA 透明薄膜. 图 1(a)是吡咯取代的俘精酸酐在成色前的分子结构, (b)显示了 fulgide/PMMA 薄膜在成色前和成色后两种状态下的吸收谱. 由图 1(b)可以看出: 成色前的吸收峰值波长约为 390 nm, 此时 fulgide/ PMMA 薄膜在自然光的照明下为透明的淡黄色; 成色后增加的另一个吸收峰值波长约为 630 nm, 此时薄膜在自然光的照明下为蓝紫色. 当用于双光子记录时, 把

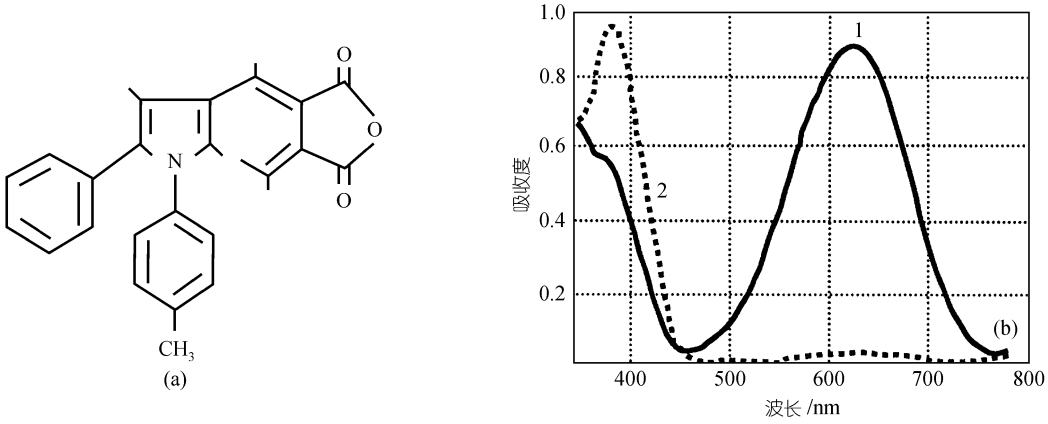


图 1 吡咯取代的俘精酸酐在成色前的分子结构(a)和 fulgide/PMMA 薄膜的吸收谱(b)

1 示受紫外汞灯照射后的吸收谱(成色后), 2 示受白炽灯照射后的吸收谱(成色前)

成色前的状态作为非记录态, 把成色后的状态作为记录态. 根据上述吸收峰的位置, 确定对于非记录态的双光子写入采用波长为 780 nm(390 nm × 2)的飞秒激光脉冲, 而对于记录态的单光子读出过程采用波长为 500~700 nm 的连续激光. 但要注意, 记录态的擦除波段同样是 500~700 nm 的连续光. 因此, 当读出功率过大时会擦除记录, 过小时又得不到足够的信号强度. 我们在记录的读出过程中将到达物镜的激光功率控制在 5 mW 以下.

图 2 是针对 fulgide/PMMA 薄膜进行单光束双光子多层记录及其共焦读出的装置原理. 其中, 由 Nd∶YAG 固体激光器二倍频输出的 532 nm 的连续光既做为 Ti∶sapphire(掺钛蓝宝石)激光器的抽运源, 又作为共焦读出装置的扫描光源. Ti∶sapphire 激光器用于双光子写入, 其中心波长设定为 780 nm, 脉宽为 120 fs, 脉冲重复频率为 80 MHz. 电控门用于交替选通脉冲激光或连续激光. 当系统工作在写入方式时选通 780 nm 脉冲激光, 工作在读出方式时选通 532 nm 连续激光. 电控门的另一个作用是对激光光束的强度进行衰减, 以便对读写激光功率进行控制. XY 扫描器可以使激光束在 *XY* 平面的法线方向上以一定角度偏转, 它与物镜 1 配合使激光束在规定的焦平面视场范围内进行快速逐行扫描. 为了获得高的聚焦强度, 物镜 1 为数值孔径 1.4 的油浸物镜, 其 *Z* 轴方向的工作距离为 200 μm, 与之相应的扫描视场为 224 μm × 224 μm. fulgide/PMMA 薄膜安放在微动平台上, 可以沿 *XYZ* 3 个方向移动, 控制精度为 0.1 μm. CCD 摄像头、物镜 1 及物镜 2 等组成共焦光学结构. CCD 的像元尺寸为 9 μm × 9 μm, 量子效率在 50%以上. 物镜 1 和 2 组成的垂轴放大率为 60 倍. 滤色片用于选择透过不同波段范围的光, 以便在读出信号时区分反射光或荧光, 从而实现反射光读出或荧光读

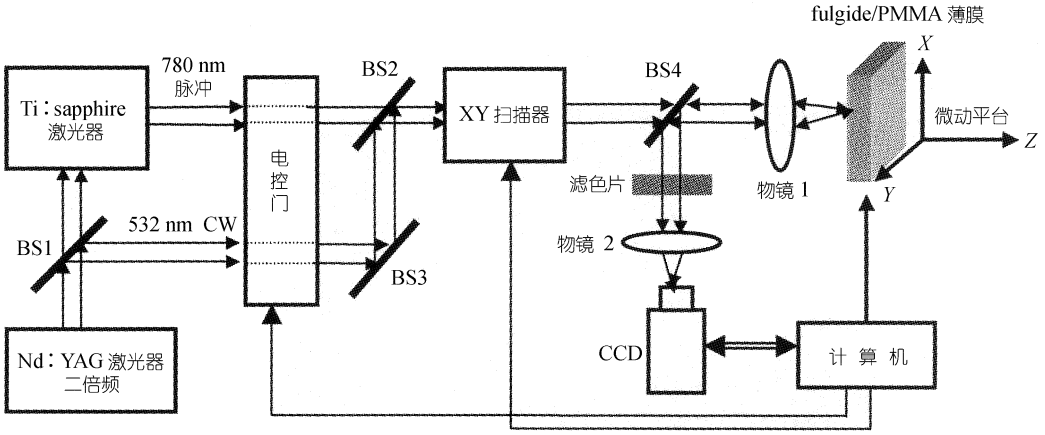


图 2 单光束双光子多层写入及其共焦读出实验装置原理

出. 整个系统的动作由计算机控制. 在计算机控制下, 聚焦光束可以在给定的 *XY*, *XZ* 以及 *YZ* 平面上进行逐行扫描. 扫描光学信号由 CCD 转换为电信号, 然后输入到计算机中, 最后经过专用图像处理软件组织成为一幅完整的灰度图像.

2 实验结果与讨论

第 1 组实验针对 fulgide/PMMA 材料的单光束双光子记录的层间分辨率特性问题. 为此用 780 nm 的飞秒脉冲激光在 fulgide/PMMA 薄膜内部的某一个 *XZ* 截面上扫描出一系列平行直线. 由扫描系统的参数可知, 每条直线的扫描长度为 224 μm, 扫描周期为 2 ms, 所以单位扫描长度的驻留时间大约为 0.01 ms/μm(2 ms ÷ 224 μm). 到达物镜 1 的激光束平均功率为 100 mW 左右. 各条扫描直线的间距约为 10 μm. 为了分析曝光量对双光子记录的影响, 改变每条扫描线的激光强度, 由刚开始的 100%逐步衰减至 20%. 扫描结束后, 接着采用 532 nm 的连续激光对上述 *XZ* 截面进行共焦扫描成像, 此时的激光功率保持恒定, 到达物镜 1 的激光功率控制在 5 mW 以下, 这样就不会对已记录的信息产生明显擦除. 在共焦扫描成像过程中, 先后采用了反射光读出和荧光读出两种方案. 在反射光读出方案中, 使用滤色片滤除 532 nm 以上的荧光成分. 而在荧光读出方案中, 滤色片只允许 532 nm 以上的荧光通过. 两种读出方案的结果经过计算机处理后如图 3 所示. 对比图 3 的左右两幅图像可以看出: (ⅰ) 所有扫描线的宽度在 2 μm 左右, 说明 fulgide/PMMA 的单光束双光子写入可望实现 2~3 μm 的层间分辨率. (ⅱ) 当激光功率较强时, 两种读出方案都可以得到清晰的扫描线, 但是随着写入激光功率的减低, 扫描线逐渐减弱. 当写入功率为 20%时, 扫描线图像已经很弱, 此时到达物镜的激光功率约为 20 mW(100 mW × 20%), 因此在单位记录长度上的曝光量约为 0.2 μJ (0.01 ms × 20 mW). 这一结果已经接近了 0.1 μJ 的记录阈值水平. (ⅲ) 荧光读出的图像的清晰度优于反射光读出, 并克服了反射光读出产生的某些疵点, 因此荧光共焦是值得推崇的读出方案.

第 2 组实验针对单光束双光子写入的横向分辨率以及所记录信号的多次读出特性问题. 为此在 fulgide/PMMA 薄膜内部的一个 *XY* 平面上用不同的激光功率进行一系列点记录, 然后用荧光共焦扫描方法进行读出. 本组实验的写入和读出激光的参数及功率与第 1 组实验相同. 每个记录点的停留时间大约为 1 ms. 因此, 当功率为 100%时, 曝光量约为 100 μJ (1 ms × 100 mW); 当功率为 5%时, 曝光量约为 5μJ (1 ms × 5 mW). 图 4 是采用荧光共焦扫描方法的

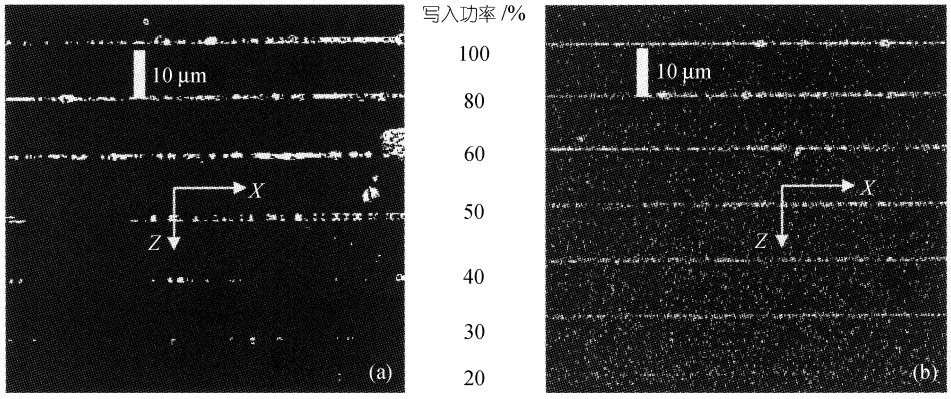


图 3 fulgide/PMMA 薄膜内部 *XZ* 截面双光子多层记录的共焦扫描读出

(a) 反射光读出, (b) 荧光读出

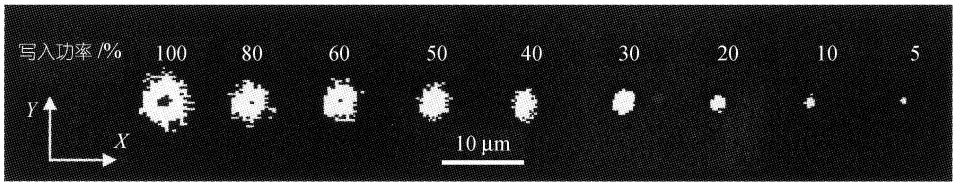


图 4 fulgide/PMMA 薄膜内部 *XY* 截面的双光子记录的荧光共焦扫描图像

读出结果. 由图 4 可以得到以下结论: (ⅰ) 当写入功率只有 5%时, 像点直径约为 1 μm, 而且像点的对比度很高, 说明曝光量阈值还有进一步降低的可能. (ⅱ) 当写入功率增大时, 像点尺寸也迅速增加, 说明记录材料具有良好的双光子非线性吸收特性. (ⅲ) 当写入功率增大到一定程度时, 像点中央出现黑点, 说明材料受到损坏, 因此在双光子写入过程中必须对光功率进行限制. (ⅳ) 图 4 的图像是经过多达 500 次共焦扫描后读出的结果, 该图像的对比度仍然很高. 这一结果证实: 可以对 fulgide/PMMA 的双光子记录进行多次读出.

3 结论

采用单光束双光子写入以及共焦扫描读出方法, 可以对吡咯取代俘精酸酐体系光致变色材料进行高密度多层记录和读出. 实验结果表明, 最小层间距有希望达到 3 μm 以下, 相当于在 100 μm 厚度的材料中记录 30 层以上, 最小横向光点尺寸可以达到 1 μm 以下. 在目前的飞秒脉冲激光器的性能条件下, 写入阈值达到了 0.2 μJ, 距实际应用水平还有一些差距. 当读出功率小于 5 mW 时, 可以对记录进行长时间的读出. 采用荧光共焦扫描方法读出的信号质量明显优于反射共焦扫描方法. 今后的研究应将重点放在降低材料的写入阈值方面. 此外, 高速度、高灵敏度及高信噪比的多层信号读出系统以及实用化的超短脉冲激光系统等也是有待进一步解决的问题.

致谢 实验所使用的光致变色材料样品由中国科学院感光化学研究所樊美公研究员领导的研究小组提供. 本工作为国家重点基础研究 973(批准号: G19990330)“超高密度、超快速度光信息存储和处理基础研究”资助项目.

参 考 文 献

1 Parthenopoulos D A, Rentzepis P M. Three-dimensional optical storage memory. Science, 1989, 245: 843~845

2 Denk W, Strickler J H, Webb W W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. Science, 1990, 248: 73~76

3 Dvornikov A S, Cokgor I, Wang M, et al. Materials and systems for two photon 3-D ROM devices. IEEE Transactions on Computers, Packaging, and Manufacturing Technology-Part A, 1997, 20: 203~210

4 Kawata Y. Use of two-photon absorption in a photorefractive crystal for three-dimensional optical memory. Optics Letters, 1998, 23: 756~758

5 Koroteev N I, Krikunov S A, Magnitskii S A, et al. Two-photon single-beam “bit-by-bit” writing and fluorescent “page-by-page” reading 2.5D femtosecond optical data storage system. Japanese Journal of Applied Physics, 1998, 37: 2279~2280

6 Pudavar H E, Joshi M P, Prasad P N. High-density three-dimensional optical data storage in a stacked compact disk format with two-photon writing and single photon readout. Applied Physics Letters, 1999, 74: 1338~1340

7 Toriumi A, Kawata S, Gu M. Reflection confocal microscope readout system for three-dimensional photochromic optical data storage. Optics Letters, 1998, 23: 1924~1926

8 Zhang H C, Walker E P, Dvornikov A S, et al. Two-photon 3D optical data storage disk recording and readout. SPIE, 2000, 4089: 126~131

9 Kawata, Y. Three-dimensional memory. SPIE, 2000, 4081: 76~85

10 于联合, 明阳福, 樊美公. 吡咯取代的俘精酸酐及俘精亚胺的光致变色反应研究. 中国科学, B 辑, 1996, 26(1): 15~20

(2000-11-29 收稿, 2001-06-10 收修改稿)