

УДК 004.085

**В. Г. Кравец¹, Е. В. Беляк¹, А. А. Крючин¹, В. В. Петров¹,
В. М. Шершуков², В. П. Ящук³, О. А. Пригодюк³**

¹Институт проблем регистрации информации НАН Украины
ул. Н. Шпака, 2, 03113 Киев, Украина

²Институт сцинтиляционных материалов НАН Украины
пр. Ленина, 60, 61001 Харьков, Украина

³Национальный университет имени Тараса Шевченко
пр. Академика Глушкова, 6, 03127 Киев, Украина

Регистрация информации на эффекте двухфотонного поглощения в пленках пиразолиновых красителей

Обнаружен эффект наличия двухфотонного поглощения в пленках пиразолиновых красителей. Использование этого эффекта позволяет реализовать оптическую запись информации и создать многослойные регистрирующие среды для компакт-дисков. Были исследованы спектры фотолюминесценции, которые изменяются при предварительном облучении пленок красителей инфракрасным излучением.

Ключевые слова: оптическая запись, фотолюминесценция, двухфотонное поглощение, пиразолиновые красители

Введение

Исследовательские работы по поиску оптических сред для сверхплотной записи информации являются особо актуальными для оптической записи [1–5]. Наиболее перспективными для этих применений являются материалы со свойствами двухфотонного поглощения (ДФП). Применение подобных материалов позволит достичь плотности записи порядка 10^{12} Бит/см³ [1–3]. Органические красители обладают достаточной чувствительностью для реализации оптической записи на них путем использования их линейных и нелинейных оптических характеристик. Преимуществом органических материалов является большая эффективность нелинейных процессов, обеспечивающая значительный отклик, а также их быстрое действие благодаря незначительным временам релаксации молекул [6–8]. Практичность использования органических красителей определяется также прос-

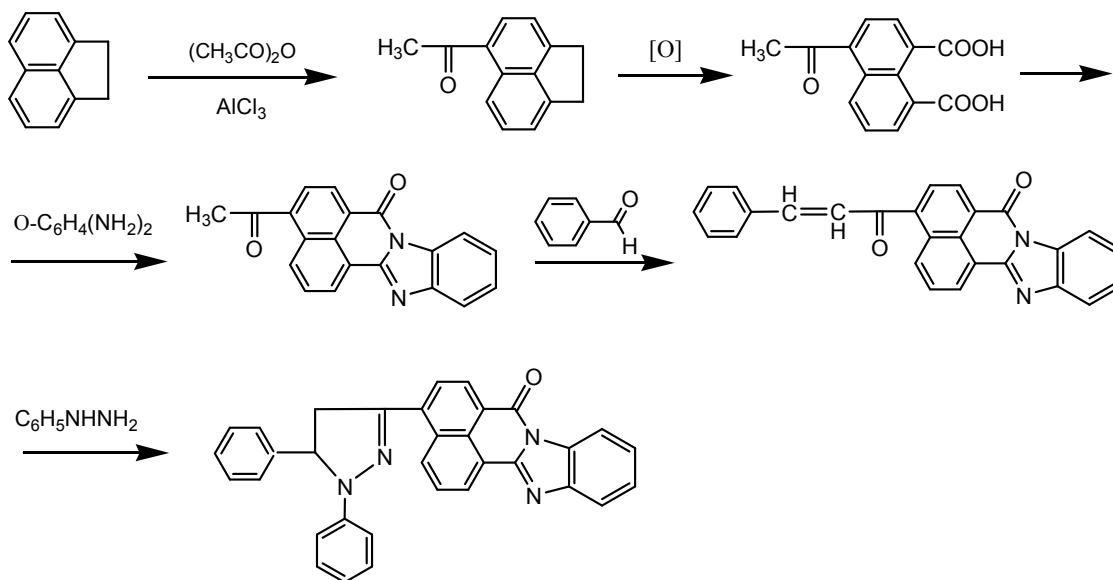
© В. Г. Кравец, Е. В. Беляк, А. А. Крючин, В. В. Петров,
В. М. Шершуков, В. П. Ящук, О. А. Пригодюк

тотой получения пленочных материалов на их основе с возможностью управления толщиной и линейными оптическими характеристиками. Для процессов ДФП характерным есть его быстродействие, порядка наносекунд, что также усиливает преимущества этого метода записи в сравнении с другими. Кроме того, реализация регистрирующей среды на принципах ДФП может согласоваться с существующими считывающими устройствами. Метод двухфотонного поглощения используется обычно для записи информации, а считывание осуществляется путем регистрации изменений в пропускании или отражении [2, 4]. Но наиболее перспективным методом считывания информации с использованием метода ДФП является регистрация возбуждаемого им фотолюминесцентного свечения, которое регистрируется на длине волны в два раза меньшей, чем при ее возбуждении. Регистрирующие среды с ДФП наиболее перспективны для реализации многослойных оптических носителей информации. При этом отдельно взятый регистрирующий слой будет подобным к существующим сейчас в компакт-дисках, информационные ячейки в котором будут заполнены материалами, обладающими ДФП. Это заполнение может быть осуществлено путем полива этих материалов на вращающиеся подложки с профилем. Таким образом, представляется возможным создание набора записанных дисков, которые затем склеиваются в многослойный носитель через разделительные полимерные слои. Принцип считывания информации, с нашей точки зрения, наиболее реализуем при облучении соответствующего диска в торец, т.е. засветкой всего регистрирующего слоя в горизонтальной плоскости, и сфокусированным через микрообъектив, в вертикальной плоскости, на отдельной ячейке лазерным пучком. При этом в местах пересечения этих лазерных пучков будет возникать ДФП с последующим фотолюминесцентным свечением. Как известно, регистрация некогерентного фотолюминесцентного свечения обладает существенным преимуществом по сравнению с другими методами благодаря большому отношению сигнал/шум [5].

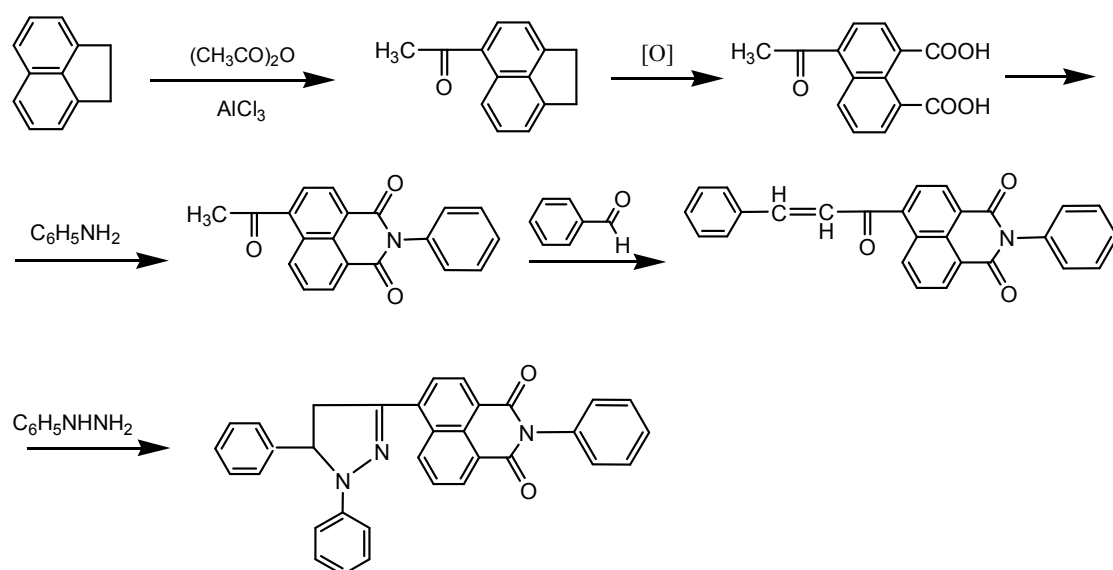
В данной работе проведены исследования фотолюминесцентных свойств и двухфотонного поглощения в пиразолиновых красителях, внедренных в полимерные матрицы, с целью оптимального выбора регистрирующей среды для высокой плотности записи. Кроме того, нелинейные оптические свойства тонких пленок органических красителей и природа их происхождения представляют интерес также с фундаментальной точки зрения.

Приготовление образцов и методика измерений

Синтез основного пиразолинового красителя 53 (4-[1,5-дифенил-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола) осуществлялся по схеме, предложенной в работе [9]:



Синтез оранжево-красного красителя 59 (4-[1,5-дифенил-2-пиразолинил-3]-N-фенилнафталимида) осуществлен аналогичным образом [9] заменой на стадии конденсации ацетилнафталевой кислоты o-фенилендиамина на анилин:



Пленки красителей были получены путем полива соответствующих растворов с использованием центрифуги на стеклянные подложки. Растворы красителей готовились по следующей цепочке: 1) пиразолиновые красители растворялись в толуоле; 2) полученные растворы вносились в матрицы на основе полиметилметакрилата или полистирола, добавка которых равнялась 5 % весовым от основной компоненты красителей. Для удобства обозначения спектров фотолуминесценции (ФЛ) полученные красители маркировались по следующему принципу:

53 SM — основной пиразолиновый краситель в полиметилметакрилате; 59 NM — оранжево-красный краситель в полиметилметакрилате; 53 SC — основной пиразолиновый краситель в полистироле; 59 NC — оранжево-красный краситель в полистироле. Часть красителей также была растворена в лаке стойкого к воздействию ультрафиолетового излучения «Rengolux», которым обычно защищают компакт-диски от воздействия УФ излучения. Такие красители в лаке могут в будущем также использоваться как защитные элементы для идентификации производителей компакт-дисков. Как показали измерения, добавка такого лака не сказывается на спектральных зависимостях ФЛ, характерных для каждого красителя.

Спектры ФЛ в области 400–1000 нм регистрировались автоматизированным дифракционным спектрометром. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение азотного лазера (337 нм) и ртутной лампы (365 нм). Длительность релаксационных процессов в молекулярных комплексах красителей определялась по измерениям кинетики затухания ФЛ, возбуждаемой импульсами излучения азотного лазера длительностью 10 нс. Регистрация кривых затухания ФЛ осуществлялась с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ 136 и осциллографа С1-75 с общим временем разрешения ~ 7 нс. Тестирование измерительной системы показало, что импульсы лазерного излучения длительностью ~ 10 нс воспроизводятся на экране осциллографа без искажений. Были проведены также исследования ФЛ с помощью микроскопа Люмам ИЗ. В этом случае световое пятно ртутной лампы с $\lambda = 365$ нм фокусировалось на поверхности пленок до диаметра ~ 10 мкм, т.е. возбуждался малый объем красителя.

Метод измерения двухфотонного поглощения основывался на условии возникновения двухфотонного резонанса, который для люминесцирующих красителей эквивалентен требованию равенства удвоенной энергии поглощаемых фотонов сумме энергии фотона люминесцентного свечения и стоксового сдвига. Пленки оранжево-красных красителей NM и NC этому требованию удовлетворяют благодаря широким полосам ФЛ. Чувствительность регистрации ДФП по фотолюминесценции (с возбуждаемого этим поглощением уровня) значительно выше, поскольку измеряемой величиной является интенсивность свечения, которая не требует сравнения и только должна быть выше шумов. Необходимо, однако, убедиться, что наблюдаемая люминесценция возбуждается ДФП, а не обычным однофотонным поглощением. Обычно это устанавливают по наличию квадратичной зависимости интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждающего лазерного излучения.

Основными элементами экспериментальной установки измерения ДФП являются: лазер $YAG: Nd^{3+}$ ($\lambda = 1064$ нм); набор ослабительных фильтров типа NC для управления интенсивностью возбуждающего излучения; плоскопараллельная стеклянная пластинка для выделения части лазерного излучения в отдельный канал с целью контроля его интенсивности; электронные каналы регистрации интенсивностей лазерного излучения (I) и ФЛ красителя (II). В первом канале используется светофильтр для выделения излучения с длиной волны $\lambda = 1064$ нм, а во втором — с $\lambda = 532$ нм. Измерения проводились по следующей методике: для каждой интенсивности лазерного излучения I , определялось до десяти значений интенсивностей ФЛ P_A , для которых затем определяется среднее значение. После

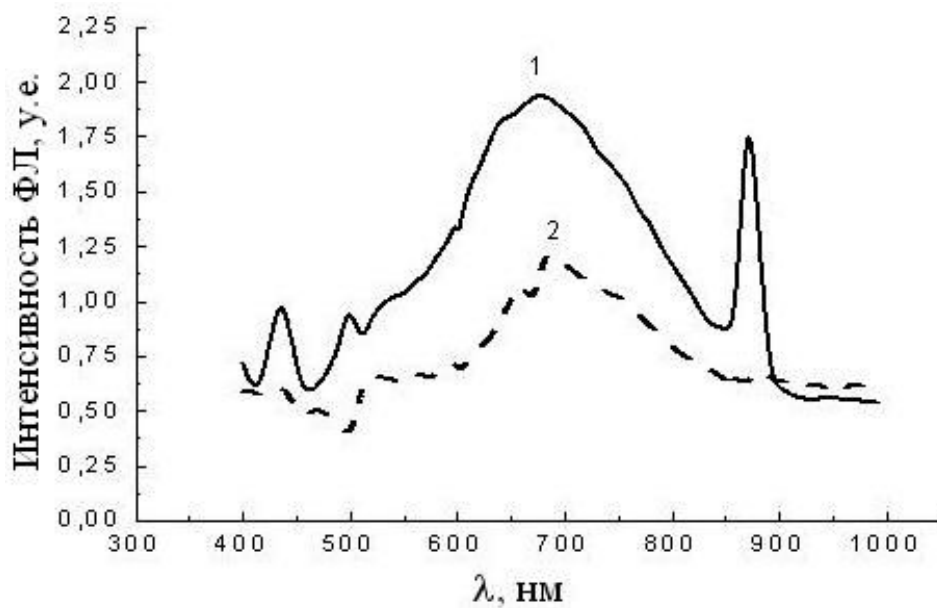
этого строится зависимость $P_{\Lambda}^{(2)}(I)$ в двойном логарифмическом масштабе. Поскольку мощность люминесценции как нелинейный отклик молекулы является степенной функцией типа $y = Ax^n$, где n — число фотонов, участвующих в нелинейном процессе (фотонность процесса), то в этом масштабе данная функция преобразуется в линейную $\ln y = \ln A + n \ln x$, в которой показатель n экспериментально определяется как тангенс угла наклона прямой. Это позволяет экспериментально определить количество фотонов, участвующих в поглощении пленок при облучении ИК лазерным излучением.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

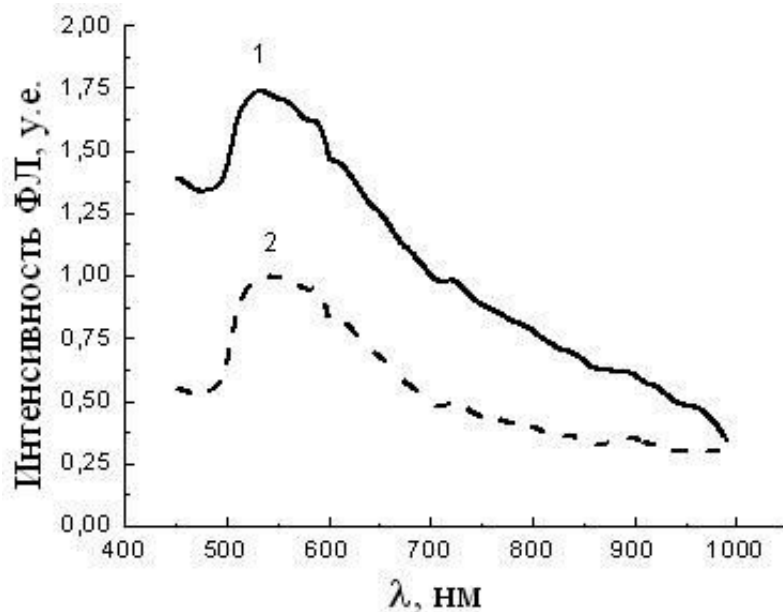
На рис. 1 показаны типичные спектры ФЛ пленок органических красителей при возбуждении их азотным лазером с $\lambda = 337$ нм. Спектры ФЛ характеризуются широкой полосой, локализация максимума которой существенно зависит от типа матрицы. Для красителей, внедренных в полиметилметакрилат, максимум свечения имеет место при $\lambda \sim 700$ нм (рис. 1а), в тоже время тот же самый оранжево-красный краситель в полистироле и лаке наиболее ярко светится в области $\lambda \sim 550$ нм (рис. 1б). Этот экспериментальный факт свидетельствует о возможности управления спектром свечения при использовании различных полимеризующих основ.

Кроме основной полосы для красителя НМ в полиметилметакрилате наблюдаются также две дополнительные узкие полосы свечения с низкоэнергетическим пиком при $\lambda \sim 873$ нм и высокоэнергетическим максимумом при $\lambda \sim 450$ нм (рис. 1а). При воздействии на пленки этого красителя лазерного ИК излучения с $\lambda \sim 940$ нм происходит необратимая трансформация спектров ФЛ. Наиболее существенным изменением является практически полное гашение свечения в этих дополнительных полосах. Кроме того, для обоих типов пленок красителей (рис. 1 а, б) воздействие ИК света приводит к существенному уменьшению интенсивности фотолюминесцентного свечения основной полосы. Такое поведение спектров свечения после предварительного облучения их светом ИК диапазона может быть использовано для создания запоминающих сред компакт-дисков типа CD-R и DVD-R. Особенно это может быть важным при создании многослойных запоминающих сред.

Использование пленок красителей в качестве регистрирующей среды требует от нее малой инерционности на воздействие возбуждающего импульса. Проведенные нами исследования кинетики затухания фотолюминесцентного свечения показывают, что релаксационные процессы перестройки молекул пиразолиновых красителей при их возбуждении лазерным излучением происходят достаточно быстро. Время релаксации составляет порядка $\tau \sim 40$ – 60 нс. На рис. 2 а, б приведены типичные спектры кинетики затухания фотолюминесцентного свечения при возбуждении молекул красителя импульсами длительностью 10 нс. На основании полученной зависимости изменения интенсивности света со временем можно заключить, что электронные переходы, участвующие в излучении, происходят между двумя энергетическими уровнями, поскольку кривая является монотонной и без перегибов.



а)



б)

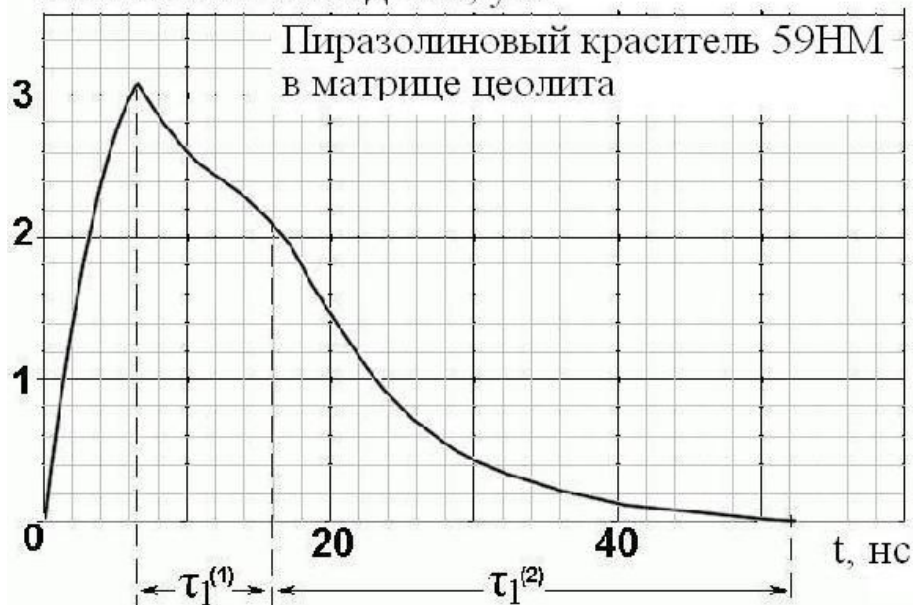
Рис. 1. Спектр ФЛ пленок пиразолинового оранжево-красного красителя НМ в полиметилметакрилате (а) и НС в полистироле с добавкой УФ лака (б) до (1) и после (2) облучения ИК излучением

Квантовый выход ФЛ, у.е.



а)

Квантовый выход ФЛ, у.е.



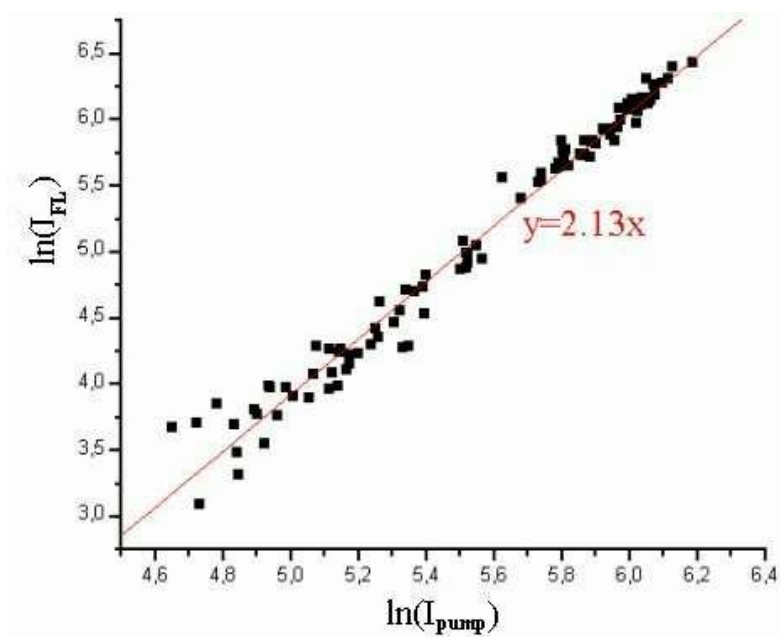
б)

Рис. 2. Кинетика затухания ФЛ для пленок пиразолиновых красителей НМ (а) и НС (б)

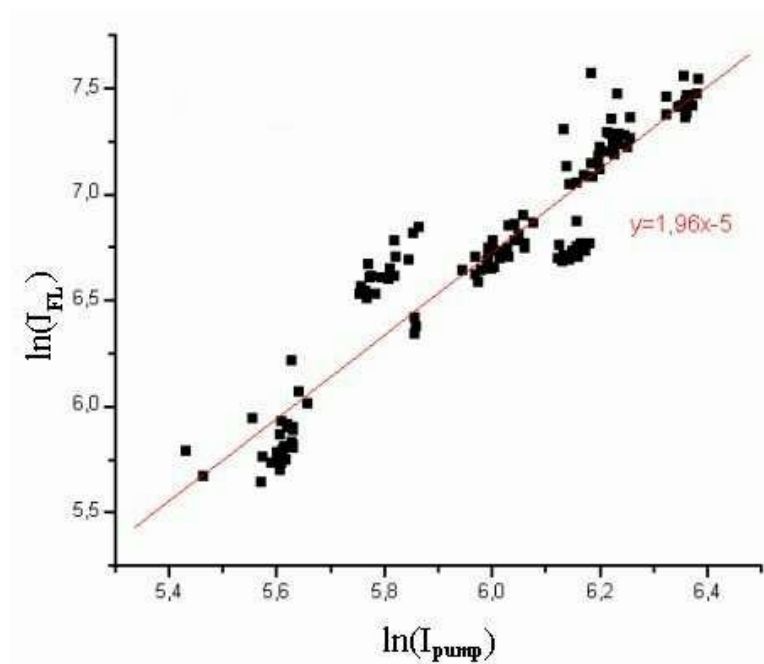
Квантово-химический расчет [8, 10] электронного спектра подобного рода красителей показывает, что за ФЛ отвечает $(\pi - \pi^*)$ -электронный переход с боль-

шой силой осциллятора, где π^* — соответствующее возбужденное состояние π -электрона. Большой квантовый выход фотолюминесцентного свечения подтверждает предложенную в работе [10] модель. Также необходимо отметить, что в формировании видимой области спектров ФЛ σ -электроны не принимают непосредственного участия, поскольку частоты поглощаемых квантов при переходах этих электронов лежат в глубокой УФ области. Об участии $(\pi - \pi^*)$ -электронного перехода в формировании спектров ФЛ свидетельствуют также малые времена высвечивания ~ 1 нс [8, 10]. Широкая полоса свечения является следствием того, что излучательные переходы идут с нижних уровней возбужденной молекулы красителя на некоторый континуум колебательных уровней невозбужденной молекулы. Положение максимума ФЛ определяется механизмом взаимодействия молекул красителя с окружающими молекулами матрицы. Следует также отметить, что стоксов сдвиг и спектральное расстояние между длиной волны максимума излучения и возбуждающего фотона также определяются электрон-фононным взаимодействием в адсорбционном комплексе — молекула красителя, окруженная центрами матрицы. Экспериментальные результаты показывают, что связь молекул пирозалиновых красителей с молекулами полиметилметакрилата существенно сильнее, чем с таковыми в полистироле. Проявление дополнительных полос в спектрах ФЛ для красителей в полиметилметакрилате, по-видимому, также обусловлено электрон-фононным взаимодействием. Дополнительное облучение ИК лазером с длиной волны $\lambda = 940$ нм пленок красителя осуществляет вероятнее всего тепловое воздействие, заключающееся в ослаблении этого взаимодействия, и как результат, — полосы свечения исчезают.

На рис. 3 представлены результаты исследования интенсивности фотолюминесцентного свечения на длине волны $\lambda = 532$ нм в зависимости от интенсивности возбуждающего лазерного излучения ($\lambda = 1064$ нм). Эта зависимость может быть аппроксимирована степенной функцией $y = x^n$ с показателем степени $n \approx 1,96$ для пленки красителя НС в лаке и $n \approx 2,13$ для красителя НМ, что указывает на существование двухфотонного процесса. Отклонение экспериментального значения показателя степени от теоретической величины «2» обуславливается влиянием теплового излучения пленки в видимой области. Это излучение возникает при больших интенсивностях лазерного излучения и тем самым завышает интенсивность регистрируемого излучения ФЛ при значениях лазерного излучения. Наличие такого излучения косвенно подтверждается частичным термическим разрушением пленки красителя при этих интенсивностях. Это обстоятельство указывает, что для более прецизионного изучения ДФП в пленках красителя необходимо использовать более низкую интенсивность лазерного излучения без существенного ослабления мощности регистрируемого излучения двухфотонно возбуждаемой люминесценции. Для этого необходимо повысить эффективность (светосилу) оптической системы сбора люминесцентного излучения и использовать пленки большей толщины (большей 1 мкм).



а)



б)

Рис. 3. Зависимость интенсивности ФЛ пленок пиразолиновых красителей НМ (а) и НС (б) от интенсивности возбуждающего лазерного излучения $\lambda = 1064$ нм

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволили установить в исследуемых пленках пиразолиновых красителей механизмы, пригодные для считывания и записи информации лазерным излучением ближней ИК области. Выявлены эффекты влияния ИК излучения на спектры ФЛ, а также двухфотонно возбуждаемой люминесценции. Определены основные линейные и нелинейные оптические характеристики пленок пиразолиновых красителей, а также установлено влияние матрицы на них. Установлено быстрое действие фотолюминесцентного отклика при облучении пленок красителей. Оптические свойства этих красителей позволяют создать на их основе многослойные регистрирующие среды.

1. *Rapaport A., Ayrault K., Matthew-Daniel E. St., Bass M.* Visible Light Emission from Dyes Excited by Simultaneous Absorption of Two Different Frequency Beams of Light // *Appl. Phys. Lett.* — 1999. — Vol. 74, N 3. — P. 329–331.

2. *Pudavar H.E., Joshi M.P., Prasad P.N., Reinhardt B.A.* High-Density Three-Dimensional Optical Data Storage in a Stacked Compact Disk Format with Two-Photon Writing and Single Photon Read-Out // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — Vol. 74, N 9. — P. 1338–1341.

3. *Wang M.M., Esener C., McCormick F.B., Cokgor I., Dvornikov A.S. and Rentzepis P.M.* Experimental Characterization of a Two-Photon Memory // *Opt. Lett.* — 1997. — Vol. 22. — P. 558–560.

4. *Sivaraman R., Clarson S.J., Lee B.K., Steckl A.J., Reinhardt B.A.* Photoluminescence Studies and Read/Write Process of a Strong Two-Photon Absorbing Chromophore // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 77, N 3. — P. 328–330.

5. U.S. Patent 6039898. Optical Memory Device and a Method for Manufacturing Thereof / Boris Glushko; 21 March, 2000.

6. *Burrows E., Forrest S.R., Sapoch L.S. et al.* Organic Vapor Phase Deposition: A New Method for the Growth of Organic Thin Films with Large Optical Nonlinearities // *J. Cryst. Growth.* — 1995. — Vol. 156. — P. 91.

7. *Шен И. Р.* Принципы нелинейной оптики. — М.: Мир, 1989. — 605 с.

8. *Perry I.W., Marder S.M., Perry R.J., Sleva E.T.* Organic Materials for Non-Linear Optics // *Proc. SPIE.* — 1991. — Vol. 1560. — P. 302–310.

9. *Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М.* Препаративная химия органических люминофоров. — Харьков, 1997. — 185 с.

10. *Плотников Г.С., Зайцев В.Б.* Физические основы молекулярной электроники. — МГУ.: Физ. ф-т., 2000. — 164 с.

Поступила в редакцию 06.12.2006