

·学科进展与展望·

## 蓝绿光高密度光盘存储材料研究进展

千福熹\*

(中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800)

**[摘要]** 开发蓝绿光波段的新短波长存储器件(如高密度数字多用光盘 HD-DVD)和相应的存储介质是当前发展高密度光盘存储技术的关键。基于“蓝绿光高密度光盘存储材料研究”国家自然科学基金重点项目所取得的重要进展及成果,本文论述了多种新型蓝绿光高密度可录和可擦重写光盘存储材料的化学成分、微观结构、制备条件与其存储性能间的关系及相关机理,并进一步讨论了超高密度光盘存储材料和技术的研究思路。

**[关键词]** 高密度光存储,光盘,蓝绿光,光存储材料

信息技术是 21 世纪的关键技术,信息产业是 21 世纪的支柱产业。在信息技术的几个环节(获取、传输、存储、显示、处理等)中,信息存储是关键。进入 21 世纪,随着信息的多媒体化和网络通信的普及,需要处理的数据量与日俱增,信息的采集和管理体系更加复杂,信息存储空间显得日益拥挤,信息技术革新的浪潮将在存储领域兴起。

光存储是继磁存储之后新近兴起的重要信息存储技术。近年来,光存储不仅在技术上取得重大突破,在商品市场方面也获得了巨大成功,逐渐形成了一个引人注目的高科技产业,以光盘为代表的光数据存储器件已成为当代信息社会中不可缺少的信息载体,在海量数据和活动图象的存储等方面得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。

提高存储密度一直是光盘存储技术的主要发展目标之一。在远场光记录中,记录点的尺寸取决于聚焦光的衍射极限。在光的衍射极限下,聚焦光斑的直径( $d$ )与光波长( $\lambda$ )成正比而与镜头的数值孔径(NA)成反比:

$$d \propto \lambda/NA$$

存储密度则正比于 $(NA/\lambda)$ 的平方,所以要提高存储的位密度,缩短激光波长和增大物镜的数值孔径是两个主要途径。目前在 CD 和 DVD 光盘系统中采用

的分别是波长为 770—830 nm 和 630—650 nm 的近红外和红光半导体激光器,随着 II-VI 族和 III-V 族(如 GaN)蓝绿光半导体激光器的商品化,开发蓝绿光(400—520 nm)波段的新短波长器件(如高密度数字多用光盘 HD-DVD)和相应的记录介质成为当前发展高密度光盘存储技术的关键。表 1 列出了光盘存储技术的发展进程和趋势,表中的 HD-DVD 和 SHD-DVD 分别表示高密度和超高密度 DVD。

存储介质一直是高密度光存储技术中的瓶颈问题。迄今为止,国内外研究小组对一些相变、磁光无机材料和有机光色材料进行了蓝绿光存储的初步探索。无机材料的主要问题是载噪比和擦除率较低;有机材料的主要问题是变化速度慢、状态稳定性差等<sup>[2,3]</sup>。

中国科学院上海光学精密机械研究所光存储研究中心承担了“九五”国家自然科学基金重点项目“蓝绿光高密度光盘存储材料研究”,对蓝绿光高密度可录和可擦重写光盘存储材料的化学成分、微观结构、制备条件与其存储性能间的关系及存储机理等进行系统的研究,为第三代光盘(蓝绿光高密度光盘,HD-DVD)提供性能优良、有实用价值的无机或有机存储材料。本文将简要介绍该项目的主要进展,并提出后续研究的思路。

\* 中国科学院院士。  
2001 年 10 月 15 日收到。

表1 光盘存储技术的发展进程

时间	型号	记录波长 (nm)	Φ5"单面容量 (GB)	存储密度 (Gb/in <sup>2</sup> )	道间距 (μm)	最小记录长度 (μm)	扫描速度 (m/s)	存取时间 (ms)	数据传输速率 (Mb/s)
目前	CD 系列	780	0.6	0.25	1.6	0.83	1.2—1.4	100	4.32
	DVD 系列	635/650	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—30	10—20	< 0.3	< 0.2	10—20	10—20	50—100
—2010年	SHD-DVD 系列	200—350	250	100	< 0.1	0.05—0.1	30	2—5	500—1000

## 1 短波长无机光存储材料

无机光存储材料由于在可擦重写方面具有独特的优势而被受关注,我们的研究内容包括相变材料和电子俘获材料等。

### 1.1 Ag-In-Sb-Te 和 Ge-Sb-Te 相变材料

我们研究了各种工艺参数(溅射气压和溅射功率等)对 AgInSbTe 相变薄膜光学性质及其短波长静态记录性能的影响,获得了优化的工艺参数;研究了薄膜厚度对该类薄膜光学常数的影响,并对影响机理作了探讨,这对于相变光盘多层膜结构设计具有指导性意义。我们还研究了不同成分 AgInTeSb 相变薄膜的热致相变性质和短波长静态记录和擦除特性,获得了不同成分薄膜的最佳擦除功率<sup>[4]</sup>。

研究了氩气气压和溅射功率对溅射制备的 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜光学常数的影响,研究了 GeTe、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 和 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜在不同热处理温度下光学常数随波长的变化规律,研究结果对理解该类薄膜的相变机制从而进一步改善其记录/擦除特性具有重要意义。

### 1.2 氧化物相变材料

我们研究了在不同氧分压下采用射频反应溅射制备的 Ag-In-Te-Sb-O 薄膜在退火前后的光谱和光学性质,X射线衍射和光电子能谱实验结果表明,该薄膜与 Ag-In-Te-Sb 薄膜相比具有明显不同的晶化特性。514.4 nm 短波长静态记录性能测试结果表明,当记录功率为 10 mW、脉宽为 100 ns 时,该薄膜在记录前后反射率对比度高达 20%,连续多次进行写入/擦除循环,擦除前后反射率对比度保持稳定<sup>[5]</sup>。

以真空蒸镀法制备了 TeO<sub>x</sub> 薄膜,利用 X 射线光电子能谱仪、X 射线衍射和原子力显微镜对薄膜的结构进行了分析。短波长静态记录性能测试结果表明,该薄膜具有良好的记录灵敏性,在记录功率 1.5 mW、脉宽 50 ns 时就可产生较高的反射率对比度<sup>[6]</sup>。研究结果为选择合适掺和物使 TeO<sub>x</sub> 薄膜用做高密度光存储介质具有重要意义。

### 1.3 电子俘获材料

我们在电子俘获光存储方面完成了下列内容的研究<sup>[7]</sup>:(1)电子俘获薄膜的制备工作。(2)常规激发光谱和荧光光谱研究;写、读、输出光谱研究;红外响应速度、输出强度与温度关系的研究;写、读相对效率与温度关系的研究;热释光谱的研究;写入、擦除过程的动力学研究;光存储物理机制的研究等。(3)开展了电子俘获在光存储和光学信息处理中的应用研究,提出:(a)这种材料可用于海量缓冲存储器,(b)是既能进行存储、又能进行信息处理的新型光子学器件。

## 2 短波长有机光存储材料

有机光存储材料具有记录灵敏度高(导热性小、信噪比大、熔点及软化温度低、可实现分子记忆)、容易加工和便于调整结构性能等优点,成为研发重点之一。在过去两年中,我们主要对推拉型偶氮、亚酞菁和金属-TCNQ 化合物等 3 种新型材料的制备、光学和光谱性质以及短波长光存储性能等进行了系统的研究。

### 2.1 推拉型偶氮染料

研究中的 3 种新型短波长推-拉型偶氮染料分别为:(1)二甲基氨基偶氮苯邻羧酸(DMA-Azo)、(2)二乙基氨基偶氮苯邻羧酸(DEA-Azo)和(3)某种含氮原子的杂环偶氮染料(DEA-diazo),采用旋涂(spin-coating)法制备染料掺杂高分子(PMMA)薄膜。研究表明,该类偶氮染料的热失重均发生在较窄的温度范围内,热重分析曲线陡斜,残渣少,有利于光记录信号的调制;薄膜在 400—550 nm 波段具有强的光谱吸收和合适的反射特性,可作为与蓝绿光激光器相匹配的光盘记录材料。短波长激光(514.5 nm)静态记录实验表明,该类薄膜可以在的写入功率小于 17.5 mW、脉宽短于 500 ns 的情况下获得高于 25% 的反射率对比度,具有良好的短波长记录潜能和应用前景,通过调节分子结构(如引入杂环结构)可有效改善其光存储性能<sup>[8]</sup>。

### 2.2 亚酞菁染料

研究中的 3 种新型亚酞菁染料分别为:(1)三硝

基溴亚酞菁(BTN-SubPc)、(2)三新戊氧基溴亚酞菁(BTNP-SubPc)和(3)三异丙氧基溴亚酞菁(BTIP-SubPc)。我们研究了该类化合物在不同介质中(稀溶液、高分子介质、蒸发膜和溶液旋涂膜)的光谱和光学特性,研究了溶剂处理和热处理对该类薄膜吸收光谱的影响,并结合酞菁类化合物的能级结构、聚集特性以及亚酞菁特有的非平面结构对以上结果作了合理的解释。我们利用高数值孔径( $NA = 0.85$ )的短波长光盘静态测试仪研究了BTN-SubPc薄膜的绿光( $514.5\text{ nm}$ )静态光存储特性,结果表明,与某些偶氮掺杂高分子薄膜和Te-Sb系相变薄膜相比,亚酞菁薄膜具有更好的短波长静态记录效果,显示出该材料用作短波长高密度光存储介质(如用于蓝绿光DVD-R)的巨大潜力;通过选择合适的反射层材料,利用该类薄膜不仅可以实现红光( $632.8\text{ nm}$ )记录<sup>[9]</sup>,在 $514.5\text{ nm}$ 波长处同样可以获得足够高的反射率和反射率对比度,从而成功地将光存储染料的应用波段拓展到了吸收带的短波边,为双波长(甚至双短波长)记录/读出的实现和短波长记录材料的选择提供了一种新的思路<sup>[10]</sup>。

### 2.3 金属-TCNQ化合物

利用真空蒸发法制备了Ag-TCNQ和Cu-TCNQ薄膜;化学法合成了 $\text{Cu}^+\text{TCNQ}^-$ 盐,并利用旋涂法制备了聚乙烯亚胺(PEI)掺杂的Cu-TCNQ薄膜,目前正在通过TCNQ改性来进一步提高化合物在有机溶剂中的溶解度。我们研究了化学配比以及热处理对该类薄膜吸收光谱和光学常数的影响,并结合基于TCNQ电荷转移化合物的跃迁能级以及金属原子团的表面等离子共振吸收等对化合物薄膜的光谱和光学性质作了解释。我们利用短波长激光(波长 $514.5\text{ nm}$ )实现了该类薄膜写入和擦除,获得了薄膜的短波长激光写入功率密度阈值并讨论了薄膜成分对Ag-TCNQ薄膜激光写入阈值的影响,这对进一步理解该类薄膜的光致变色(开关)机理以及改进薄膜的激光记录和擦除特性具有重要意义。

### 3 短波长高密度光存储技术

结合材料的研究,我们对蓝绿光光盘静态和动态测试系统进行了改造工作,提高了系统的稳定性,并利用光学超分辨技术和亚微米探测技术进行了相关研究。我们对现有的各种超分辨光阑进行模拟计算研究,结合高密度光存储的实际情况,选取了纯位相型超分辨光阑,并对其进行了轴向和径向优化。针对HD-DVD设计了长焦深超分辨光阑,使得其焦

深由 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 延长到 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ ,达到了目前DVD的焦深长度,并经优化使其在焦点附近沿轴向实现了等光强分布,这样不仅降低了调焦伺服系统的难度,而且避免了由于调焦精度限制和原系统沿轴向光强分布不均匀所导致的记录斑点的大小不一,对于读取来说,可以使读出信号更加稳定。利用该超分辨光阑时,焦点处光斑的半高宽变为原来的0.8倍。我们采用该超分辨光阑在蓝绿光静态测试仪上获得了小于 $250\text{ nm}$ 的光斑(半高宽)<sup>[11]</sup>。我们首次采用SNOM技术实现小光斑测量,空间分辨率高达 $50\text{ nm}$ ,测量范围容易扩展。该装置不仅可以测试光盘物镜小光斑而且可以检验大多数高数值孔径光学系统的质量,具有较大的实用价值。我们首次将SIL技术用于光盘静态测试,实现了整体数值孔径大于1的目标(1.5以上);模块式设计可使测量装置适合各种测试要求。此外还利用AFM测试技术实现了母盘和盘基的纳米尺度细节分析和高密度光存储介质在激光作用下的微区结构分析<sup>[12]</sup>,这对于筛选高性能光存储材料、最佳膜层结构和最佳制盘工艺具有重要指导作用。

### 4 超高密度光盘存储材料和技术的发展

近年来蓝绿光半导体激光器有很快的发展,特别是GaN半导体激光器(波长为 $400\text{—}450\text{ nm}$ ),已经实用化;采用高数值孔径的物镜( $NA = 0.65\text{—}0.85$ )和超分辨率技术,使最小记录点尺寸小于 $200\text{ nm}$ ,将使得容量达 $25\text{ GB}$ 的光盘成为可能。这方面目前各国都在研究开发,预计到2005年能实现,称之为HD-DVD。

探索新的超高密度的光盘存储介质仍然是关键。对超高密度光盘材料的要求包括光学常数(吸收、反射、折射率)适用于蓝绿光波段存储、可以利用单波长激光记录、读出和擦除、适用于超分辨记录和读出、读出次数 $> 10^5$ 、记录/擦除次数 $> 10^3$ 、记录/擦除时间 $< 200\text{ ns}$ 、记录信息保存时间 $> 10$ 年等。目前已在一些无机、有机相变材料、磁光材料、光色材料和光电材料中寻找一批较好的新型短波长材料,正在深入进行光记录特性的应用基础研究,在实验室水平上已在某些方面接近预期目标,例如用于磁光存储的掺杂MnBiAl薄膜<sup>[13]</sup>和用于相变存储的TNPPCZn薄膜<sup>[14]</sup>等。

我们在研究有机单分子薄膜的光学性质时,发现某些酞菁染料LB膜在激光和热作用下可发生分子尺度的可逆聚集度变化而引发可逆相变,从而使

LB膜的某些物理量(如光吸收率和反射率等)发生可逆变化,显示出可逆的分子记忆功能。最近在有些金属酞菁化合物旋涂膜<sup>[15]</sup>和蒸发膜中也发现了类似的变化,呈现了极大的应用可能性。

利用某些金属有机或全有机电荷转移化合物的场致(包括电场和光场)开关记忆特性可以实现纳米信息存储。由于光诱导的电子转移过程具有超快的响应时间,而且金属有机化合物的稳定性在常用有机光色材料中是最好的;通过选择合适的给体和受体,制备出高质量的微晶或非晶薄膜,可望在短波长实现高密度光存储。

光盘的超分辨近场结构是实现超高密度光存储的一种新方法,目前采用的孔径层(掩膜层)材料包括Sb和AgO<sub>x</sub>体系等,采用该结构的光盘可以使记录点尺寸小于200 nm而CNR大于30 dB。

近年来,对基于有机光致聚合物材料的高密度全息存储器(如全息光盘)的研究受到广泛关注。这类存储器由于具有工艺简单、成本低廉、结构和性能易于调节等优点,人们对它的实用化抱有很大期望。当前的主要任务是利用优化的材料和光学系统在蓝绿光波段实现性能稳定的超高密度光全息存储。

总的说来,蓝绿光高密度光盘将是本世纪初期功能最强的信息载体之一,是新一代多媒体的关键技术之一,其应用前景十分显著,具有巨大的潜在市场。本项目的研究成果不仅会加速材料科学、光盘产业和多媒体技术的发展,也将对我国国民经济的发展起到重要的推动作用。

### 参 考 文 献

- [1] 干福熹. 数字光盘存储技术, 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] Gan Fuxi, Hou Lisong, Wang Guangbin et al. Optical and recording properties of short-wavelength optical storage materials. *Materials Science and Engineering*, 2000, **76B**:63—68.
- [3] 干福熹. 对有机材料用于高密度光盘数据存储的几点看法. *科学通报*, 1999, **44**(20): 2 236—2 240.
- [4] Li Jingyan, Gan Fuxi. Short-wavelength recording performance of Ag<sub>8</sub>In<sub>14</sub>Sb<sub>55</sub>Te<sub>23</sub> phase - change films. *Journal of Chinese Laser*, 2001, **10B**: 3—8.
- [5] Li Qinghui, Hou Lisong, Gan Fuxi et al. Optical and static recording performance of Ag-In-Te-Sb-O films using short-wavelength laser. *Proc. SPIE*, 2000, **4 085**:133—136.
- [6] 李青会, 孙洁林, 干福熹等. 原子力显微镜对 TeO<sub>2</sub> 薄膜中短波长静态记录点结构的分析. *光学学报*, 2001, **21**(8): 1 177—1 181.
- [7] Ruan Hao, Gan Fuxi, Chang Y. Optical storage mechanism of electron trapping materials, *Proc. SPIE*, 1999, **3 622**:73—75.
- [8] Wang Guangbin, Hou Lisong, Gan Fuxi. Optical storage properties of novel azo dye-doped polymer thin films. *Phys. Stat. Sol.*, 1999, **174**: 269—275.
- [9] Wang Yang, Gu Donghong, Gan Fuxi. Optical recording properties of a novel subphthalocyanine thin film. *Physica Status Solidi*, 2001, **A186** (1): 71—78.
- [10] Wang Yang, Gan Fuxi. Short-wavelength static optical recording properties of subphthalocyanine thin films. *Chinese Science Bulletin*, 2001, **46**(23), to be published.
- [11] Wang Haifeng, Chen Zhongyu, Gan Fuxi. A phase-shifting apodizer for next generation DVD. *Proc. SPIE*, 2001, **4 085**: 258—261.
- [12] Sun Jieli, Zhang Guoxuan, Gan Fuxi et al. Application of AFM technology in CD-R R&D. *Proc. SPIE*, 2000, **4 085**: 228—232.
- [13] Zhu Tao, Wang Yingjun. Large Enhancement of Kerr Rotation in Mn-Bi<sub>x</sub>Al<sub>0.15</sub>(0.4 ≤ x ≤ 0.7) Thin Films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1999, **32**:1 997—2 000.
- [14] Yin Jinlong, Gan Fuxi. Optical recording and erasing properties of TNPPcZn spin-coated films. *Proc. SPIE*, 2000, **4 085**:151—155.
- [15] 尹津龙, 顾冬红, 干福熹. 四新戊氧基酞菁旋涂膜的吸收光谱的温度特性. *光学学报*, 1999, **19**(4): 528—531.

## HIGH DENSITY OPTICAL DISK STORAGE MATERIALS USING BLUE-GREEN LASER RECORDING

Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**Abstract** Based on the study of our group on the “High Density Optical Disk Storage Materials Using Blue-green Laser Recording” sponsored by the key program of NSFC, the relationships among some novel blue-green-laser-recording-used materials’ storage performances and their chemical compositions, microstructures and preparation conditions, as well as the corresponding mechanisms are discussed and summarized. Several points which should be taken into consideration in the future research on super high density optical disk storage are presented.

**Key words** high density optical storage, optical disk, blue-green laser, optical storage materials