

УДК 681.142;652.32

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛЕНОК ЛЭНГМЮРА — БЛОДЖЕТТ В КАЧЕСТВЕ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СЛОЕВ ОПТИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Чечель О. В., Николаев Е. Н.

В обзоре рассмотрены способы записи и воспроизведения информации для внешних запоминающих устройств ЭВМ, в которых в качестве носителя используются пленки Лэнгмюра — Блоджетт, а также физические эффекты, имеющие место в этих пленках, которые в будущем могут быть использованы для создания новых сверхвысокоплотных оптических носителей информации. Основное внимание уделено фотохромным реакциям в *I*-агрегатах пленок Лэнгмюра — Блоджетт, позволяющим осуществить реверсивную запись информации. Во многих случаях подробно описан способ изготовления носителя и технические характеристики соответствующих запоминающих устройств. В обзоре рассмотрены оригинальные работы и патенты по данной теме, появившиеся в печати за последние 15 лет.

Библиография — 55 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1888
II. Архивная запись	1891
III. Реверсивная запись	1893
IV. Запись информации электронным пучком на ЛБ-пленке с подвижными ионами	1902

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема создания носителей информации для оптических реверсивных запоминающих устройств (ЗУ) ЭВМ, а также повышение плотности записи в них является чрезвычайно актуальной в настоящее время.

Распространенные сегодня оптические ЗУ архивного типа не обеспечивают локального стирания и перезаписи информации. Первыми промышленно выпускаемыми реверсивными оптическими ЗУ стали ЗУ с термомагнитной записью и магнитооптическим воспроизведением на основе эффектов Керра и Фарадея [1].

В последнее время были предложены многочисленные способы записи и воспроизведения информации, основанные на новых физических принципах, а также носители информации с регистрирующими слоями самого разного состава, в частности с пленочными регистрирующими слоями, приготовленными по методу Лэнгмюра — Блоджетт [2].

Пленки Лэнгмюра — Блоджетт (ЛБ-пленки) представляют собой упорядоченные на молекулярном уровне слои амфифильных молекул (т. е. молекул, имеющих гидрофильную и гидрофобную части), последовательно перенесенные с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку [3].

Установка для получения ЛБ-пленок представлена на рис. 1. Процесс нанесения ЛБ-пленки начинают с того, что на поверхность жидкости наносят раствор амфифильного вещества в летучем инертном растворителе с концентрацией порядка 0,1%. После испарения растворителя образуется мономолекулярная пленка, состоящая из молекул, одинаково ориентированных гидрофильной и гидрофобной группами по отношению к поверхности жидкости. Затем пленку сжимают подвижным барьером, контролируя поверхностное давление. При достижении некоторой площади поверхности пленки на графике зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу, появляется

ся резкий излом, свидетельствующий об образовании плотноупакованного монослоя. В точке излома или при несколько меньшем поверхностном давлении подложку пропускают сквозь пленку, и амфифильные молекулы наносятся на подложку с сохранением упаковки и ориентации. При этом если подложка является гидрофобной, то первый слой молекул ориентируется гидрофобными концами к подложке, а если подложка гидрофильная, то наоборот. Последовательно повторяя описанную процедуру, можно нанести на подложку до нескольких сотен монослоев. В зависимости от условий нанесения можно получить centrosymmetричные ЛБ-пленки Y-типа (рис. 2, а), в которых ориентация молекул в соседних слоях противоположна, либо неcentrosymmetричные ЛБ-пленки X-типа (к подложке примыкают гидрофобные концы молекул) (рис. 2, б) или Y-типа (к подложке примыкают гидрофильные концы) (рис. 2, в).

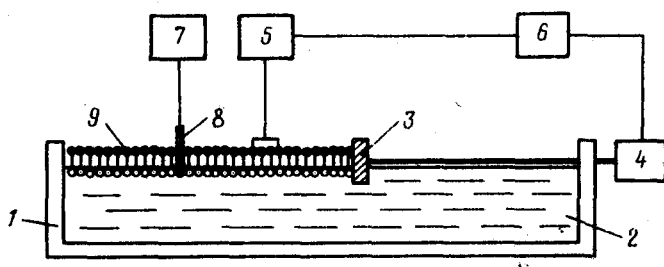


Рис. 1. Схема установки для нанесения пленок Лэнгмюра — Блоджетт на твердую подложку.

1 — ванна, 2 — бидистиллированная вода, 3 — подвижный барьер, 4 — мотор, обеспечивающий движение барьера для сжатия мономолекулярной пленки, 5 — весы для измерения поверхностного давления, 6 — устройство обратной связи для контроля поверхностного давления, 7 — система опускания подложки, 8 — подложка, 9 — ЛБ-пленка

Постоянно возрастающий интерес к применениям ЛБ-пленок в самых разных областях техники, таких как молекулярная электроника [4—7], оптоэлектроника [8—11], газовые сенсоры [12—14], лубриканты магнитных ЗУ [15], молекулярная инженерия [16—18] и др., объясняется целым рядом их уникальных свойств, таких как прецизионная, контролируемая с точностью до нескольких ангстрем толщина, высокая однородность, постоянная взаимная ориентация молекул и их функциональных групп. При этом появляется возможность создавать ансамбли молекулярных слоев и отдельных молекул любой архитектуры.

Возможность управлять ориентацией молекул и взаимодействием между ними на строго контролируемых расстояниях позволяет реализовать в ЛБ-пленках реверсивную оптическую память. Процессы записи в них бывают двух типов — химические и ориентационные. Первые делаются на внутримолекулярные трансформации (например, *цис*—*транс*-изомеризация [19]), химические реакции соседних молекул в одном монослое (например, димеризация [20], полимеризация [21]) и в соседних монослоях; а вторые на процессы *J*-агрегации [22, 23] (т. е. перестройки элементарной двумерной ячейки ЛБ-пленки), деструкции *J*-агрегатов [24, 25], различного рода реверсивные фазовые переходы, в том числе с возникновением под действием поляризованного света фотодихроизма [26].

Процессы записи, основанные на химических превращениях, позволяют получить хорошую сохранность информации и высокое отношение сигнал/шум в соответствующих ЗУ, но здесь трудно получить реверсивность записи. Исключением являются регистрирующие слои на основе спиропиранов, в которых относительно легко достигается обратимая структурная перестройка под действием ультрафиолетового и видимого излучения [27].

Наибольшей стабильности регистрирующего слоя можно добиться, если его предварительно полимеризовать облучением УФ-светом или

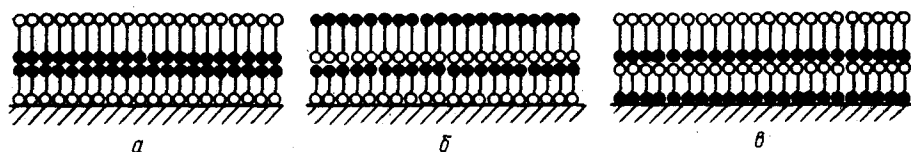


Рис. 2. Строение ЛБ-пленки Y- (а), X- (б) и Z-типа (в)

низкоэнергетичными электронами, что возможно и без деструкции ЛБ-пленки [28—31]. На таких слоях запись можно осуществлять и путем деструкции полимера.

В последние годы предпринимаются попытки создания монослойных полиимидных ЛБ-пленок, термически стабильных до 700 К. Это будут наиболее термостойкие тонкие органические пленки из всех известных до сих пор.

С помощью фотохимической записи можно обеспечить и репликацию записанной информации. Так, фотодимеры, образующиеся в ЛП-пленках под действием оптического излучения, имеют отличные от индивидуальных молекул как оптические, так и физико-химические свойства. При нанесении методом Лэнгмюра—Блоджетт на уже модифицированный монослой следующего слоя димеры будут укладываться на димеры, а отдельные молекулы — на отдельные молекулы. Таким образом, последующий слой реплицирует информацию, записанную на предыдущем слое. Верхний слой можно отделить от нижнего путем наложения на его поверхность пленки поливинилового спирта и последующего отщепления обеих пленок [32, 33].

Процессы записи, основанные на изменении ориентации и взаимного положения молекул в ЛБ-пленке, позволяют реализовать реверсивную запись информации, но соответствующие ЗУ пока не выдерживают конкуренции с магнитооптическими ЗУ в части сохранности записи, отношения сигнал/шум, числа циклов записи/перезаписи. Кроме того, при использовании ЛБ-пленок, состоящих из двух и большего числа соагрегатов (что часто является необходимым в способах записи, основанных на J-агрегации, процессах *цис*—*транс*-изомеризации), возникает проблема образования доменов в ЛБ-пленке из-за разделения фаз в смешанном монослое [34]. Молекулы в таких островковых доменах во многих отношениях ведут себя как единый ансамбль, в результате чего происходит размытие записанного бита и, следовательно, снижение отношения сигнал/шум в соответствующих ЗУ. Для борьбы с этими явлениями применяют специальные режимы нанесения пленок из неплотно сжатого монослоя, когда ЛБ-пленка представляет собой «двумерную жидкость», или внедряют в монослой различные стабилизирующие добавки, которые уменьшают размер структурированных доменов, располагаясь по их границам.

Одним словом, в настоящее время ведется интенсивный поиск реверсивных оптических систем на базе ЛБ-технологии и способов их оптической модификации, что, несомненно, принесет в будущем положительные результаты. Самым же главным преимуществом оптической памяти с носителем на основе ЛБ-пленок перед магнитооптической памятью, по-видимому, станет реализация многоцветной записи на фотохромных ЛБ-пленках, содержащих либо красители нескольких типов с полосами поглощения в разных спектральных диапазонах, находящиеся в последовательных слоях, либо один краситель в одном слое — с различными фотохромными группами, пришитыми к одной молекуле, либо красители-соагрегаты. Многоцветная оптическая запись позволит создать ЗУ с плотностью записи, в несколько раз большей, чем в обычных оптических ЗУ, за счет записи в одном месте локализации лазерного пятна сразу нескольких бит информации.

В настоящем обзоре рассматриваются основные из предложенных за последнее время способов записи и воспроизведения информации на носителях, приготовленных по методу Лэнгмюра—Блоджетт.

конкретные составы и методы нанесения регистрирующих слоев, а также химико-физические процессы, имеющие место в ЛБ-пленках. Эти процессы в перспективе могут быть использованы для записи информации. Основная часть обзора посвящена реверсивным системам, а из систем архивного типа упомянуты лишь некоторые.

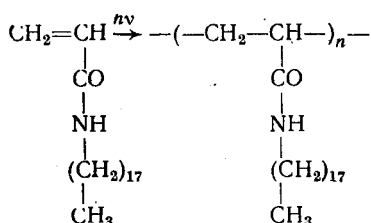
II. АРХИВНАЯ ЗАПИСЬ

Архивные ЗУ не позволяют стереть и перезаписать информацию; они предназначены для длительного хранения больших объемов информации и относятся к так называемому типу «write once/read many» в отличие от реверсивных запоминающих устройств «write many/read many». Основные требования к архивным устройствам — как можно большая плотность записи и как можно меньшее время доступа к данным.

Рассмотрим некоторые физические принципы, на которых основаны процессы записи информации в этих устройствах.

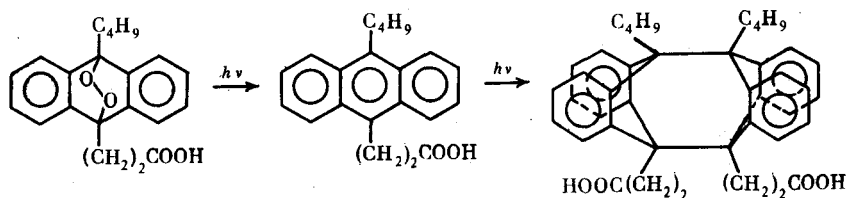
1. Фотополимеризация

Предложено несколько систем, в которых для записи информации используется локальная полимеризация под действием света. Пример такой системы рассмотрен в работе [21], где в ЛБ-пленке на основе N-октадецилакриламида под действием УФ-излучения образуется стабильный полимер в результате реакции:



2. Фотодимеризация

В работе [20] для записи информации на ЛБ-пленке используется межмолекулярная фотодимеризация соседних молекул 10-бутил-9-антрил-3-пропановой кислоты

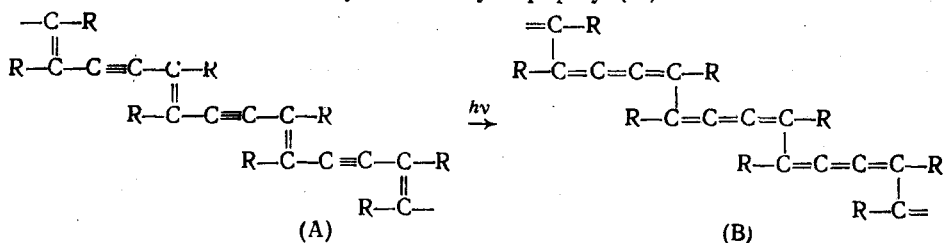


Данная реакция идет в матрице арахионовой кислоты при соотношениях кислота : матрица = 1 : 1 и 1 : 3 под действием лазерного света с длиной волны $420 \pm 2,5$ нм, при этом существенно изменяется оптический спектр поглощения пленки. Обратная реакция не наблюдается ни в темноте, ни при облучении светом в полосе поглощения димера в течение 14 ч.

3. Фотоиндуцированная трансформация полимера

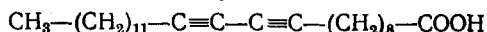
В работе [35] описан оптический носитель информации, в котором под действием УФ-облучения происходит переход ацетиленовой формы

(А) полидиацетилен в бутадиеновую форму (В):



Скорость записи на таких пленках составляет 10^8 бит/с, требуемая плотность энергии при записи — менее 800 Дж/м^2 .

Носитель изготавливают следующим образом: мономер, например пентакоза-10, 12-дииную кислоту



наносят на поверхность воды, демпфированной CdCl_2 (10^4 моль/л, рН 6,1) при $15 \pm 0,1^\circ \text{C}$ по методу Лэнгмюра—Блоджетт. В качестве растворителя используют хлороформ, концентрация кислоты в нем составляет $0,7 \text{ кг/м}^3$. На основу из кварцевого стекла, обработанного серной кислотой, наносят 40 монослоев ЛБ-пленки Y-типа при поверхностном давлении $25 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, в результате образуется покрытие толщиной порядка 1000 \AA . Под действием УФ-облучения ($\lambda = 240 \div 400 \text{ нм}$) мощностью 5 Вт/м^2 в течение 40 мин происходит полимеризация кислоты. Спектр полимера при этом соответствует (А)-форме (рис. 3, кривая (А)). При дальнейшем облучении УФ-светом до общей дозы 100 Дж/м^2 спектр поглощения изменяется (рис. 3, кривая (В)), что свидетельствует о переходе полимера в (В)-форму. Таким образом осуществляют запись. Изменение относительного количества полимеров в (А)- и (В)-формах в зависимости от поглощенной энергии приведено на рис. 4. Чем короче длина волны облучения, тем выше эффективность трансформации (А) \rightarrow (В).

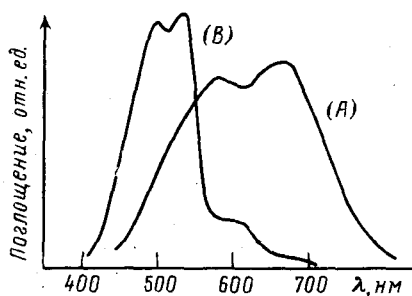


Рис. 3. Спектр поглощения ЛБ-пленки полидиацетилена в ацетиленовой (А) и бутадиеновой (В) формах

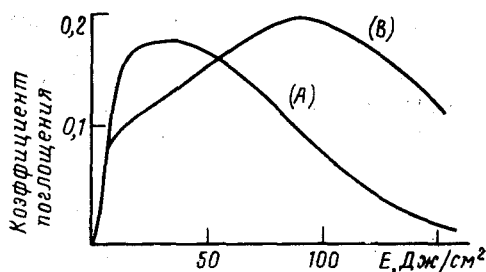


Рис. 4. Изменение относительного количества полиацетилена в ацетиленовой (А) ($\lambda = 638 \text{ нм}$) и бутадиеновой (В) формах ($\lambda = 535 \text{ нм}$) в зависимости от поглощенной энергии

Архивные устройства с носителем на основе ЛБ-пленки в настоящее время еще не выдерживают конкуренции с традиционными оптическими дисками, на которых информация записана фотолитографическим способом, несмотря на более простую технологию записи и более высокую информационную плотность. Основными недостатками описанных выше способов записи являются большое время реакций фотополимеризации и фототрансформации, а также недостаточное время жизни записанной информации. Тем не менее ведутся работы по снижению времени фотореакции в подобных системах [36], а также по стабилизации продуктов реакции с помощью разного рода соагрегатов.

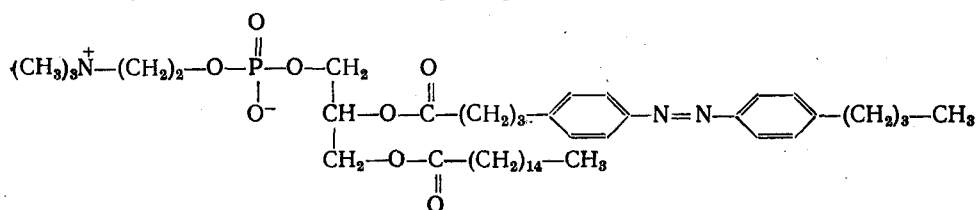
III. РЕВЕРСИВНАЯ ЗАПИСЬ

Реверсивные способы записи информации предназначены для внешних запоминающих устройств ЭВМ, в которых необходимо иметь возможность стереть ранее записанную информацию и записать новую. Основные требования к подобным устройствам — обеспечение как можно большего количества циклов записи — перезаписи, а также как можно более длительной сохранности записанных данных. Реверсивные запоминающие устройства делятся на локально-ревёрсивные, в которых можно перезаписать выборочно часть информации, записанной на носителе, и прочие, в которых информация может быть перезаписана лишь целиком, после стирания записанной ранее информации со всего носителя. Что касается локально-ревёрсивных запоминающих устройств, то в настоящее время широко используются такого рода устройства с носителем информации в виде магнитных дисков с реально достижимой плотностью записи 10^{10} бит/м² и уже подготовлены к массовому выпуску магнитооптические устройства [1] с плотностью записи, достигающей 10^{12} бит/м².

1. Ревёрсивная запись без локальной перезаписи

а) *цис-транс*-Изомеризация

В работе [19] исследовались ЛБ-пленки фотохромных фосфолипидов, содержащих азобензол, например:



При облучении их УФ-светом происходит процесс *цис-транс*-изомеризации (для азобензола) и в пленке доминирует *цис*-изомер; а при облучении видимым светом (с длиной волны $\lambda=540$ нм) — *транс*-изомер. При этом изменяется показатель преломления пленки, регистрируя модуляцию которого, можно воспроизвести записанную информацию. Однако в этой системе наблюдается термическое выравнивание относительного количества *цис*- и *транс*-изомеров в результате обратной реакции, так что в запоминающих устройствах предложенный носитель пока использовать трудно.

Для оптической записи информации предложено использовать различные фотохромные реакции, т. е. реакции обратимого изменения строения молекул или их электронного состояния под действием света, сопровождающиеся изменением окраски вещества. При этом, как правило, изменяется и показатель преломления пленки. К фотохромам относится достаточно широкий класс соединений — спиропираны, дитизонаты и фталоцианины металлов, полициклические углеводороды и др. Так как фотохромы не образуют стабильную ЛБ-пленку, их вводят в матрицу из пленкообразующего вещества, обычно жирной кислоты с числом атомов от 10 до 25, вместе со стабилизирующими добавками, а иногда еще и полимеризуют полученную пленку.

Широкий класс оптических носителей, приготовленных по методу Лэнгмюра—Блоджетт и способных *цис-транс*-изомеризоваться под действием света, приведен в работе [37]. К ним относятся фотохромы, имеющие N=N-связь (производные азобензола) или C=C-связь (производные индиго и тиоиндиго, в которые введена углеводородная группа, такая как алкил-, алкокси-, алкилацил- или алкиламин-, имеющая по крайней мере 10, а предпочтительнее 14—25 атомов C). Перечислим некоторые из этих соединений; например, 4-моностеариламиноазобензол; N, N'-дистеарилиндиго; 5-октадецил-5'-*t*-бутилтиоиндиго; 5-октадецил-

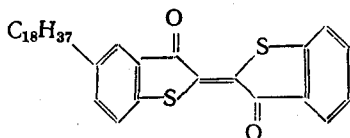
1,8-нафтилтиоиндиго. К пленкообразующим компонентам, необходимым для создания ЛБ-пленки, относятся жирные кислоты и их производные (стеариловая, арахидоновая кислоты, метилстеарат, стеариновый спирт), трипальмитин, фосфолипиды и т. п. Молярное отношение пленкообразующего компонента к фотохрому варьируется от 1:1 до 6:1, наиболее предпочтительными являются соотношения от 1:1 и 2:1. В качестве растворителей используют бензол, хлороформ, *n*-гексан, циклогексан, этиловый эфир. Концентрация фотохрома и пленкообразующего вещества в них составляет от 0,1 до 10 г/м³ (наиболее предпочтительная концентрация 0,1—1 г/м³). Водную субфазу демпфируют солями Ва, Са или Li в концентрации $10^{-3} \div 10^{-5}$ М (рН 4—9). Поверх записывающего слоя с целью повышения эксплуатационных характеристик носителя наносят акриловую смолу.

В качестве конкретных примеров рассмотрим несколько патентуемых носителей [37].

Пример 1. Одну из двух смесей — 10^{-3} М раствор 4-моностеаридаминоазобензена в толуоле или 10^{-3} М раствор смеси 4-моностеариламиноазобензена и стеариновой кислоты (молярное отношение 1:2) в бензоле — облучают светом с длиной волны 360 нм. Облученный раствор ($2,5 \cdot 10^{-7}$ м³) наносят на воду (рН 7, $T=18^\circ$ С) и сжимают полученную пленку со скоростью 10 мм/мин до поверхностного давления $P_0=20 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Затем последовательно наносят на подложку 30 монослоев пленки (750 Å) по ЛБ-методу. Записывают информацию сфокусированным до диаметра 1 мкм лазерным лучом с длиной волны 440 нм. До записи среда поглощает на длине волны 440 нм, после записи она прозрачна в этой области. Информация сохраняется довольно долго (в случае носителя, приготовленного из 4-моностеариламиноазобензена и стеариновой кислоты, — 30 дней).

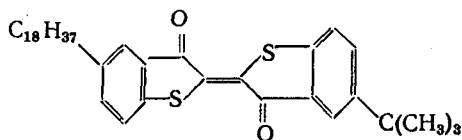
Пример 2. Одну из двух смесей — 10^{-3} М *N,N'*-дистеарилиндиго (способ получения описан в патенте) в бензоле или $1,5 \cdot 10^{-3}$ М раствор смеси *N,N'*-дистеарилиндиго и трипальмитина (молярное отношение 1:2) в бензоле — облучают светом с $\lambda=580$ нм. Облученный раствор ($2 \cdot 10^{-7}$ м³) наносят на воду (рН 5,8; $T=18^\circ$ С) и сжимают полученную пленку со скоростью $1,6 \cdot 10^{-4}$ м/с до поверхностного давления $P_0=25 \cdot 10^{-3}$ Н/м. На гидрофобный стеклянный носитель (обработанный в арахидате кадмия) наносят по ЛБ-методу 20 монослоев пленки. Запись ведут лазером на длине волны 440 нм. До записи среда прозрачна в области 540 нм, а после облучения становится поглощающей. Спектры поглощения до и после записи для носителя, содержащего *N,N'*-дистеарилиндиго и трипальмитин, приведены на рис. 5.

Пример 3. Раствор 5-октадецилтиоиндиго (10^{-3} М) (способ получения описан в [37])



в бензоле облучают светом с $\lambda=560$ нм. Облученный раствор ($3 \cdot 10^{-7}$ м³) наносят на поверхность воды (рН 5,2; $T=18^\circ$ С) и сжимают полученную пленку со скоростью $1,6 \cdot 10^{-4}$ м/с до поверхностного давления $P_0=20 \cdot 10^{-3}$ Н/м. На гидрофобный стеклянный субстрат (обработанный арахидатом кадмия) наносят по ЛБ-методу 20 монослоев пленки. Запись ведут на длине волны 560 нм. Спектры поглощения носителя до и после облучения приведены на рис. 6.

Пример 4. Раствор смеси 5-октадецил-5'-*t*-бутилтиоиндиго ($0,5 \cdot 10^{-3}$ М)



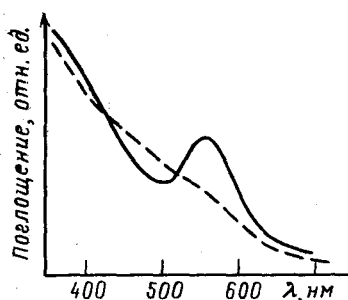


Рис. 5

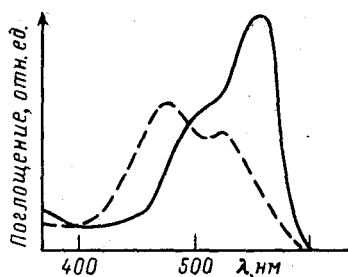


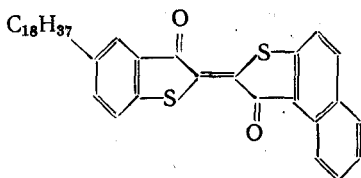
Рис. 6

Рис. 5. Спектры поглощения носителя, содержащего N,N' -дистеарилиндиго и трипальмитин, до записи (пунктирная линия) и после записи (сплошная линия) лазером с длиной волны 440 нм

Рис. 6. Спектры поглощения носителя на основе 5-октадецилтиоиндиго до записи (пунктирная линия) и после (сплошная линия) на длине волны 560 нм

и трипальмитина (молярное отношение 1 : 2) в хлороформе облучают светом с длиной волны 550 нм и наносят по ЛБ-методу 20 монослоев пленки на хромированный субстрат, обработанный арахидатом кадмия. Запись ведут на длине волны 450 нм. До записи среда прозрачна на длине волны 450 нм, после записи поглощает в этой области.

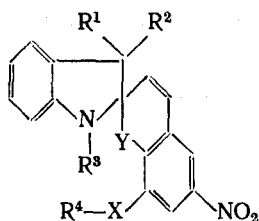
Пример 5. Раствор смеси 5-октадецил-1,8-нафталииндиго ($0,5 \cdot 10^{-3}$ М)



и трипальмитина (молярное отношение 1 : 2) облучают светом с длиной волны 600 нм и наносят по ЛБ-методу 30 монослоев пленки на стеклянный субстрат, обработанный арахидатом кадмия. Запись ведут на длине волны 480 нм. До облучения среда поглощает в области 480 нм, после облучения — прозрачна в этой области.

б) Фотохимические реакции в J -агрегатах органических красителей

Описанные в патентах [38—40] оптические носители содержат J -агрегаты спиропиранов вида:



где R^1 и R^2 — длинные алкильные группы; R^3 — алкильная группа, имеющая по крайней мере 10, а предпочтительнее 14—24 атома С (гексадецил, октадецил и т. д.); X — одиночная связь или одна из следующих групп: $—C_nH_{2n}OCO—$, $—C_nH_{2n}COO—$, $—C_nH_{2n}NHCO—$, $—C_nH_{2n}—CONH—$ или $—C_nH_{2n}O—$, где $n \geq 0$ (наиболее предпочтительны группы $—CH_2OCO—$ или $—O—$), R^4 — алкильная группа, имеющая по крайней мере один атом С; Y = O или S. Из спиропиранов наиболее предпочтительными являются следующие: 6-нитро-1'-октадецил-8-метокси-3,3'-диметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] и 6-нитро-1'-октаде-

цил-8-додекозаноилокси-3,3'-диметилспиро[2Н-1-бензопиран-2,2' - индолин].

Эти спиропираны, нанесенные на носитель по ЛБ-методу, при нагревании образуют *J*-агрегаты [27, 41—43], которые имеют более узкие полосы поглощения, чем неагрегированный краситель, что позволяет повысить чувствительность метода. Полосы поглощения при образовании *J*-агрегатов сдвигаются в сторону длинных волн.

Носитель может состоять из красителей двух и более видов [39], информацию при этом записывают сфокусированными в одно пятно лазерными лучами, имеющими разные длины волн.

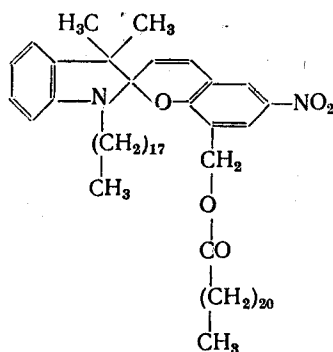
Спиропираны под действием УФ-облучения фотоизомеризуются в соответствующие фотомерцанины, имеющие максимальные пики поглощения в области 400—700 нм. Однако эти фотомерцанины неустойчивы и обычно даже в темноте превращаются в исходные спиропиры. Если же в результате термической реакции фотомерцанины переходят в *J*-агрегаты, они становятся более устойчивыми.

Для стабилизации фотомерцанинов в ЛБ-пленке используют алифатические кислоты или их соли с полярными группами. Предпочтительнее использовать кислоты с 14—24 атомами С (миристиновую, пентадециловую, пальмитиновую, гептадециловую, стеариновую, нонадециловую, бегеновую и т. д.).

В качестве растворителей применяют хлороформ, бензол, толуол, тетрагидрофуран, ацетонитрил, ацетон, этанол и т. п. Концентрация растворенных веществ — 0,1÷3 вес. %.

Рассмотрим несколько конкретных примеров.

Пример 1. Раствор спиропирана (3 моль/л) (способ получения приведен в [38])



и *n*-октадекана (молярное отношение 1:2) наносят на поверхность водной субфазы (рН 7,2; $T=18^\circ\text{C}$). Затем на гидрофобное стекло (обработанное в 10%-ном (по объему) растворе триметилхлорсилана в толуоле в течение 30 мин) наносят по методу Лэнгмюра—Блоджетт 12 монослоев

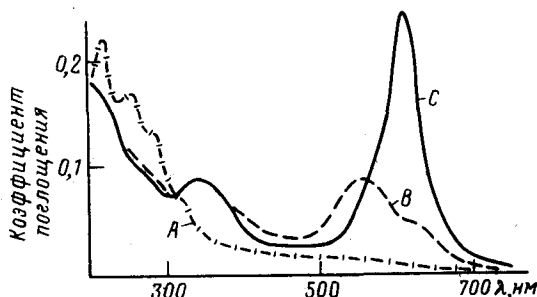
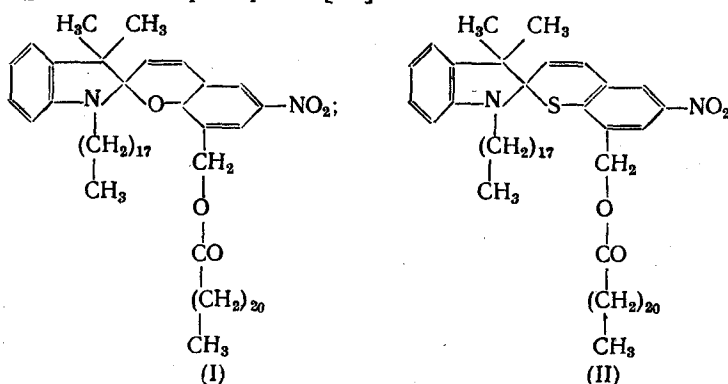


Рис. 7. Спектры поглощения ЛБ-пленки смеси спиропирана [39] и *n*-октадекана (молярное отношение 1:2) до облучения УФ-светом (А), после облучения (В) и после дополнительного нагрева ИК-излучением до 35—40° С (С). В результате нагревания образуются *J*-агрегаты соответствующего фотомерцанина, (I) и (II) — красители, см. текст

пленки Y-типа. Спектр поглощения полученной пленки приведен на рис. 7 (кривая A). После облучения пленки УФ-светом в течение 10 мин в спектре появляется пик в области 583 нм, характерный для фотомерцианина (кривая B), а после нагрева ИК-излучением до 35—40° С образуются J-агрегаты (кривая C). В процессе записи информации лазером с длиной волны 618 нм и плотностью энергии $5 \cdot 10^3$ Дж/м² происходит локальный переход фотомерцианина в спиропиран (восстанавливается спектр поглощения A). Считывают информацию лазерным лучом с плотностью энергии 50 Дж/м², а стирают УФ-светом и нагревом. В течение 5000 ч и более информация не теряется.

Можно проводить запись и локальным переводом спиропирана в фотомерцианин [40].

Пример 2. Два спиропирана [39]



наносят на носитель последовательно: 1 ммоль спиропирана и 2 ммоль *n*-октаденана растворяют в хлороформе, $7 \cdot 10^{-7}$ м³ раствора наносят на поверхность водной субфазы, демпфированной фосфатом Na (рН 7,2; $T = 18^\circ$ С), сжимают полученную пленку до давления $P_0 = 20 \cdot 10^{-3}$ Н/м и наносят по ЛБ-методу 20 монослоев Y-типа на гидрофобный стеклянный субстрат, обработанный в 10 %-ном растворе (по объему) триметилхлорсилана в толуоле в течение 30 мин. Ту же процедуру делают со вторым спиропираном.

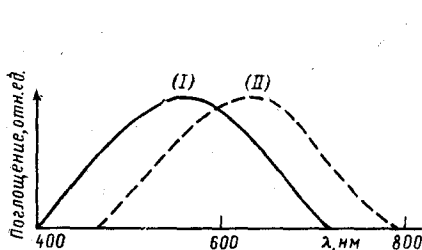


Рис. 8

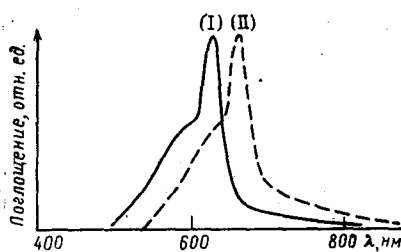


Рис. 9

Рис. 8. Спектры поглощения носителя, состоящего из двух спиропиранов [39] после перехода их в соответствующие фотомерцианины в результате УФ-облучения

Рис. 9. Спектры поглощения фотомерцианинов после образования J-агрегатов. (I) и (II) — красители, см. текст

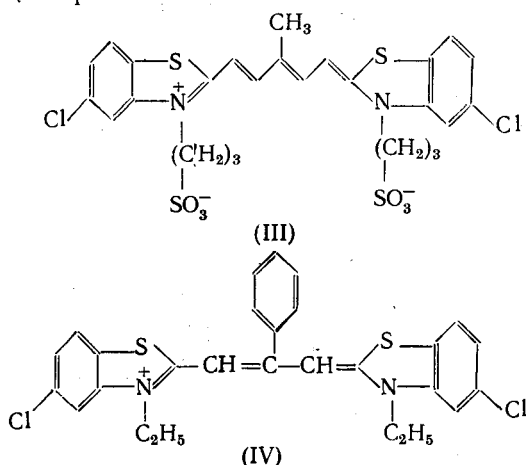
После этого носитель подвергают облучению светом УФ-лампы (длина волны 350 нм) в течение 10 мин. При этом образуются фотомерцианины со спектрами поглощения, приведенными на рис. 8. (При использовании двух и более красителей необходимо, чтобы их максимумы отличались не менее, чем на полуширину пика поглощения J-агрегатов, т. е. на 20—30 нм). Затем носитель нагревают ИК-лампой до 35—40° С в течение 15 мин. Спектры образовавшихся J-агрегатов показаны на рис. 9. Как видно, происходит сдвиг пиков в сторону длинных волн на 35—50 нм и их сужение до полуширины около 30 нм.

Запись ведут двумя лазерами с длинами волн 618 и 653 нм и плотностью энергии $5 \cdot 10^3$ Дж/м², а считают ими же при интенсивности 50 Дж/м².

Стирают информацию облучением УФ-светом и нагревом носителя

В работе [44] приведен еще один класс фотохромов, комплексная молекула которых содержит бензотиопиран. Необлученная ЛБ-пленка с фотохромом не имеет пиков поглощения в области 500—900 нм, а облученная УФ-светом — сильно поглощает в области 600—850 нм. Носитель состоит из трех слоев — записывающего, преломляющего и отражающего. Для записи используют лазер с длиной волны 780 нм и мощностью 7,5 мВт. Чувствительность записи при 20%-ном изменении отражательной способности составляет $1,5 \cdot 10^3$ Дж/м². Отношение сигнал/шум при воспроизведении превышает 54 дБ.

В работах [25, 45] предложены многоцветные носители на основе красителей, образующих *J*-агрегаты. Наиболее предпочтительными являются следующие красители:



В качестве пленкообразующего вещества берут по крайней мере два из следующих трех веществ: диоктадециламмонийхлорид (DODAC), стериламин и метилстеарат. Можно использовать одну арахидоновую кислоту.

Пример 1. Краситель (III), стериламин и метилстеарат (молярное отношение 1 : 1 : 3, общая концентрация стериламина и метилстеарата равна 10^{-3} кг/м³) в смешанном растворителе хлороформ/метанол (смесевое соотношение 4 : 1) наносят на поверхность воды при 16° С и сжимают до поверхностного давления $P_0 = 35 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Затем по ЛБ-методу наносят 25 монослоев пленки (800 Å) на стеклянную основу, покрытую слоем Al (2000 Å).

Запись ведут полупроводниковым лазером с длиной волны 780 нм, мощностью $6 \cdot 10^{-3}$ Вт и длительностью импульса 10^{-7} с. При этом *J*-агрегаты локально разрушаются. Спектры поглощения такой смеси до и после записи показаны на рис. 10.

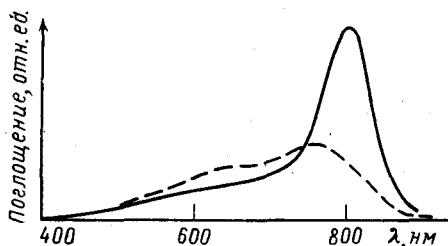


Рис. 10. Спектр поглощения красителя (III), стериламина и метилстеарата (молярное отношение 1 : 1 : 3) в ЛБ-пленке до записи (сплошная линия) и после записи (пунктирная линия) лазером с длиной волны 780 нм. В результате облучения локально разрушаются *J*-агрегаты

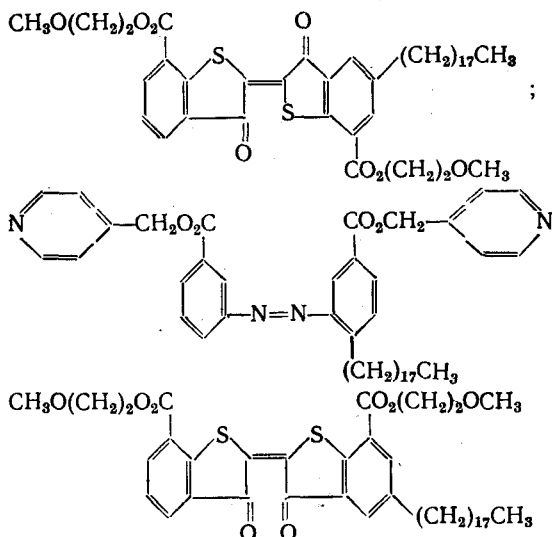
Пример 2. Поверх записывающего слоя, приготовленного, как описано в примере 1, наносят ЛБ-пленку красителя (IV) и арахидоновой кислоты (молярное отношение 1 : 2). Пленку сжимают на поверхности воды

($T=16^\circ\text{C}$) до поверхностного давления $P_0=30\cdot 10^{-3}$ Н/м и наносят 6 монослоев пленки (200 Å). Запись ведут двумя лазерами мощностью $3,5\cdot 10^{-3}$ Вт и длинами волн, соответствующими пикам поглощения двух красителей — 670 и 780 нм.

в) Фотохимическое высвобождение металла

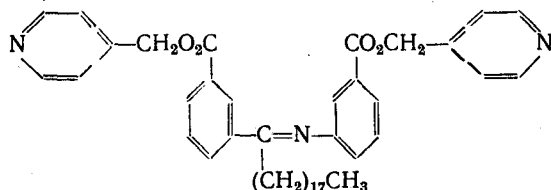
В ряде работ [46—51] в качестве реверсивной реакции предлагается использовать фотохимическое высвобождение металла в пленке Лэнгмюра—Блоджетт.

Пример 1. Одно из следующих веществ [46—48]:



растворяют в CHCl_3 и наносят на водную субфазу, демпфированную AgNO_3 (рН 5,2). После испарения CHCl_3 по ЛБ-методу на стеклянный субстрат наносят от 1 до 25 монослоев пленки, одновременно облучая ее светом с длиной волны 450 нм. Запись осуществляют лазером на длине волны 550 нм. При этом изменяется пик поглощения на длине волны 620 нм, по которому и производят считывание. Стирают информацию лазерным светом на длине волны 450 нм в течение 3 мин.

Пример 2. Вещество



растворяют в CHCl_3 и наносят на поверхность водной субфазы, содержащей ионы Cu^+ (рН 5,2). После испарения CHCl_3 на стеклянный субстрат по ЛБ-методу наносят от 1 до 25 монослоев пленки, одновременно облучая ее светом с $\lambda=313$ нм. Запись ведут лучом лазера на длине волны 450 нм, а считывают — по изменению пика в области 530 нм в спектре поглощения пленки. Стирают информацию облучением светом с $\lambda=313$ нм в течение 3 мин [49—51].

В заключение этого раздела остановимся на принципиально новом способе записи на многослойном носителе, приготовленном по ЛБ-технологии, который может быть реализован в оперативных запоминающих устройствах.

г) Фотоэлектронная запись на многослойном носителе

В патенте [52] диацетиленовые ЛБ-пленки, полимеризованные для стабильности УФ- или электронным облучением, помещают между фотоинжекционным слоем D и флуоресцирующим слоем F (рис. 11).

Запись осуществляют лазером, снабженным модулятором. При записи происходит эмиссия электронов из слоя D , которые затем под действием электрического поля, создаваемого источником, соединенным электродами с носителем, перепрыгивают со слоя на слой, пока действует поле. Слои F и D могут быть замкнуты оптической петлей O , снабженной оптическим или электрическим усилителем, которая служит для подпитки слоя D и позволяет хранить записанную информацию в течение длительного времени.

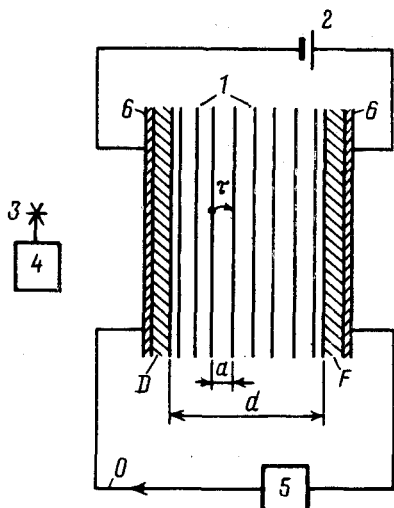


Рис. 11. Многослойный носитель из ЛБ-слоев полидиацетилена
1 — носитель, 2 — источник питания, 3 — лазер, 4 — модулятор, 5 — оптический усилитель, 6 — электроды, D — фотоинжекционный слой, F — флуоресцирующий слой, O — оптическая петля

В [52] описан 8-слойный носитель информации, но возможно и большее число слоев.

Рассмотрим поведение электрона после его эмиссии из слоя D . Пусть τ — время прыжка в следующую полидиацетиленовую плоскость, тогда

$$1/\tau = \nu \exp(-2ka),$$

где ν — фононная частота, a — расстояние между слоями, $k^2 = 2mA/\hbar^2$ (A — сродство слоя к электрону, m — масса электрона).

Если к носителю приложить напряжение $V > V(h) = n^2 k_B T / e$, где n — число слоев, k_B — константа Больцмана, T — абсолютная температура, e — заряд электрона, то дрейф вдоль поля превысит диффузию электрона на расстояние a . В этом режиме разность энергий электронов в соседних слоях больше $k_B T$ и обратный прыжок против поля становится маловероятным. Для пленки из 8 слоев при комнатной температуре $V(h) \approx 0,2$ В. В случае $a = 10^{-9}$ м, $A = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж, $\nu = 10^{14}$ Гц время между прыжками τ составит $8,8 \cdot 10^{-8}$ с. Таким образом, если приложить к носителю напряжение 0,2 В, то электрон, инжектированный в 1-й слой, выйдет из 8-го слоя через 70 мкс.

Луч лазера модулируют таким образом, чтобы импульс имел ширину t и период t/n . Набор импульсов света, соответствующих, например, информации 10011010, преобразуется в наличие или отсутствие заряда на соответствующем слое через время t . Замкнутая оптическая петля O позволяет увеличить время хранения. Можно использовать и по несколько слоев, несущих заряд q_m на 1 бит. Критерий того, что соседние биты не будут диффундировать друг в друга после N циклов, описывается выражением

$$V/V(h) > N/M^2,$$

где M — число слоев, используемых для хранения 1 бита информации.

При считывании вместо детектирования при помощи флуоресцирующего слоя F можно применить метод дифференцирования тока. Максимальное изменение тока составляет $\Delta I = q_m / n t$.

На рис. 12 и 13 показан другой носитель, составленный уже из бислоев полидиацетилена двух типов, различающихся сродством к электрону

на $\Delta A \sim 10k_B T$. Для прыжков электронов, показанных на рисунках стрелками, имеем:

$$1/\tau_{12}(s) = v \exp(-2ka) \exp(-\Delta A/k_B T) \text{ в слабом поле } E < \Delta A/(e \cdot a);$$

$$1/\tau_{12}(l) = v \exp(-2ka) \text{ в сильном поле } E \geq \Delta A/(e \cdot a);$$

$$1/\tau_{11} = v \exp(-4ka),$$

где τ_{12} — время прыжка со слоя типа 1 на соседний слой типа 2 в слабом (рис. 12) и сильном (рис. 13) полях, а τ_{11} — время прыжка со слоя типа 1 на ближайший слой типа 1.

Таким образом, $\tau_{12}(l) \ll \tau_{12}(s) \ll \tau_{11}$.

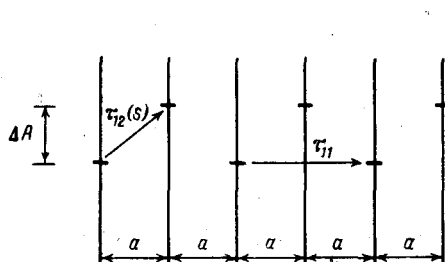


Рис. 12

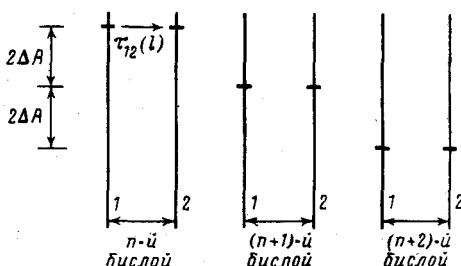


Рис. 13

Рис. 12. Схема энергетических уровней носителя, состоящего из бислоев полидиацетилена двух типов, различающихся сродством к электрону ΔA на $\approx 10 k_B T$ в слабом электрическом поле ($E < \Delta A/(e \cdot a)$)

Рис. 13. Схема энергетических уровней носителя из бислоев полидиацетилена в сильном электрическом поле $E > \Delta A/(e \cdot a)$

В описанном носителе 1 бит занимает один бислой. При $T=300$ К и $A=10k_B T$ имеем $\tau_{12}(l)=8,8 \cdot 10^{-6}$ с, $\tau_{12}(s)=0,19$ с, $\tau_{11}=2,17$ ч.

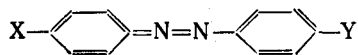
Запись осуществляют в сильном поле $E=A/(e \cdot a)=2,5 \cdot 10^8$ В/м для $A=10k_B T$ при $T=300$ К; хранят в слабом или нулевом поле в течение времени $\tau_{12}(s)$ и считывают в сильном поле. Время хранения можно увеличить, используя три слоя для записи 1 бита (два слоя типа 2 между изолированными слоями типа 1). В этом случае при $T=77$ К получим $\tau_{11} \sim 200\,000$ лет, $\tau_{12}(s)=6000$ лет.

2. Локально-реверсивная запись

В [53] сообщается о создании фотохимических носителей с возможностью локальной перезаписи информации.

Носитель приготовлен на основе $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H(V)}$ (R — алкильная или алкоксильная группа с 6—20 атомами C). Например, кварцевая подложка, покрытая по ЛБ-методу 162 слоями смеси 2-транс, 4-транс-(V) (R=n-октилокси), дает носитель с пиком поглощения в области 300 нм. Облучение светом с длиной волны 300 нм уменьшает интенсивность этого пика, при этом одновременно появляется новый пик в области 270 нм. Облучение же светом с длиной волны 270 нм восстанавливает пик в области 300 нм. Таким образом, используя два лазера, можно обеспечить локальную перезапись информации.

Как указывалось выше, в реверсивных носителях информации на основе производных азобензола [37] обратная реакция транс-изомеризации затруднена ввиду большой энергии переупаковки молекул в монослое. Недавно [54] с целью преодоления этой трудности и обеспечения локальной перезаписи информации было предложено внедрять молекулы производных азобензола

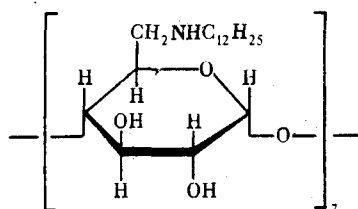


а) $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{COOH}$;

б) $\text{X}=(\text{CH}_3)_2\text{N}$, $\text{Y}=\text{COOH}$;

в) $\text{X}=(\text{CH}_3)_2\text{N}$, $\text{Y}=\text{SO}_3\text{Na}$;

внутри полости молекулы β -циклодекстрина:



Эта семичленная циклическая молекула β -декстрина имеет форму бочонка с внутренней полостью диаметром около 50 нм. *транс*-Изомер производного азобензола и β -циклодекстрин (молярное отношение 1:1) наносят в виде ЛБ-пленки, 50 монослоев. При этом молекула азобензола оказывается расположенной внутри полости β -циклодекстрина, так что ее длинная ось совпадает с осями алифатических заместителей в β -циклодекстрине, и *цис*—*транс*-изомеризация азобензола становится легко осуществимой под действием света в видимой или близкой УФ-области.

IV. ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА ЛБ-ПЛЕНКЕ С ПОДВИЖНЫМИ ИОНАМИ

В патенте [55] предложено использовать в качестве носителя информации ЛБ-пленку стеарата бария (рис. 14) с подвижными ионами Ва, нанесенную на углеродную основу. ЛБ-пленка имеет поверхностное электрическое напряжение 100 мВ по отношению к основе. Если приложить к последней напряжение +2,5 В, то избыточные ионы бария переместятся к поверхности пленки.

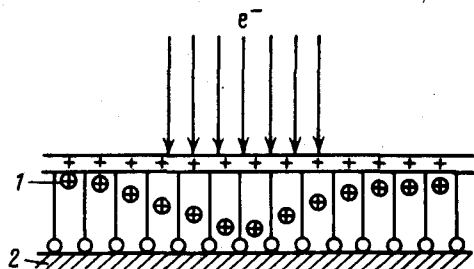


Рис. 14. Носитель из ЛБ-пленки стеарата бария с подвижными ионами бария.

1 — ионы бария, 2 — углеродная основа

Запись осуществляют электронным пучком ($I=10^{-10}$ А, $E=1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж, $d=10^{-8}$ м). Когда он доходит до места, где должен быть записан бит информации (например, «1»), потенциал субстрата с помощью синхронизированного источника напряжения снижается до нуля. Образуется отрицательный градиент поля по отношению к субстрату. Однако он не достаточен для миграции ионов к субстрату. Под действием электронного пучка ионы мигрируют вглубь пленки. После того, как будет записан бит информации, потенциал поверхности понизится в этом месте на 0,1 В и поверхность будет иметь более высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии. Считывание осуществляют на основе методов вторичной электронной спектроскопии или дифракции низкоэнергетических электронов, используя электронный пучок с током 10^{-11} — 10^{-12} А. Плотность записи достигает 10^{16} бит/м². Локальное стирание информации в этом методе пока не реализовано.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майклджен У. М.//ТИИЭР. 1986. Т. 74. № 11. С. 112.
2. Чечель О. В., Николаев Е. Н.//Зарубежная радиоэлектроника. 1989. № 11. С. 30.
3. Agarwal V. K.//Physics Today. 1988. N 6. P. 40.
4. Molecular Electronic Devices/Ed. F. L. Garter N. Y.: Basel Dekker, 1982. 386 p.
5. Toker J. B.//High Technology. 1984. N 2. P. 36.
6. Roberts G. G., Petty M. C., Baker S. et al.//Solid Films. 1985. V. 132. P. 113.

7. Matsumoto M., Nakamura T., Manda E., Kawabata Y.//Thin Solid Films. 1988. V. 160. P. 61.
8. Roberts G. G.//Contemp. Phys. 1984. V. 25. P. 109.
9. Roberts G. G.//Adv. Phys. 1985. V. 35. P. 475.
10. Yonegawa M., Sugi M., Saito M. et al.//Jap. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. P. 961.
11. Fujihira M., Yamada H.//Thin Solid Films. 1988. V. 160. P. 125.
12. Baker S., Roberts G. G., Petty M. C.//IEEE Proc. Pt I. 1983. V. 130. P. 260.
13. Barger W. R., Wohltjen H., Snow A. W.//Transducers'85. IEEE. Philadelphia, P. A., 1985. P. 410.
14. Beswick R. B., Pitt C. W.//J. Colloid Interface Sci. 1988. V. 124. P. 146.
15. Novotny V., Swalen J. D.//Langmuir. 1989. V. 5. N 5. P. 485.
16. Holcroft B., Petty M. C., Roberts G. G., Russel G. J.//Thin Solid Films. 1985. V. 134. P. 83.
17. Molecular Engineering of Ultrathin Polymeric Films/Eds P. Stroeve, E. Frances. N. Y.: Elsevier, 1987. 413 p.
18. Sugi M.//Thin Solid Films. 1987. V. 152. P. 305.
19. Sandu S. S., Yianni Y. F., Morgan C. G. et al.//Biochim. Biophys. Acta. 1986. V. 860. N 2. P. 253.
20. Ouchi A., Tanaka M., Nakamura T. et al.//Chem. Lett. 1986. V. 11. P. 1833.
21. Miyashita J., Yoshida H., Murakata J., Matsuda M.//Polymer. 1987. V. 28. N 2. P. 311.
22. Scheibe G., Mareis A., Ecker H.//Naturwissenschaften. 1937. B. 25. S. 474.
23. Penner T. L., Mobius D.//Thin Solid Films. 1985. V. 132. P. 185.
24. Imazeki S., Takeda M., Tomioka Y. et al.//Ibid. 1985. V. 134. P. 27.
25. Ishimoto C., Tomimuro H., Seto J.//Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. P. 1677.
26. Непорект Б. С., Столбова О. В.//Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. С. 624.
27. Ando E., Miyazaki J., Morimoto K.//Thin Solid Films. 1985. V. 133. P. 21.
28. Cemel A., Fort T., Lando J. B.//J. Polym. Sci. A1. 1972. V. 10. P. 2061.
29. Barraud A., Rosilio C., Ruau-del-Teixier A.//J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 62. P. 509.
30. Lando J. B., Fort T., Jr.//Polymerization of Organized Systems/Ed. H. G. Elias. N. Y. etc: Gordon and Breach, 1977. P. 63.
31. Tieke B., Lieser G., Wegner G.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 1631.
32. Kuhn H.//Pure Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 341.
33. Inacker O., Kuhn H., Debuch G.//Z. Phys. Chem. 1976. B. 101. S. 337.
34. Itoch K., Yokota T., Fujishima A., Honda K.//Thin Solid Films. 1986. V. 144. N 2. P. L115.
35. Пат. 4678736 (США); МКИ G01D15/14. 1987.
36. Yabe A., Kawabata Y., Ouchi A., Tanaka M.//Langmuir. 1987. V. 3. N 3. P. 405—409.
37. Пат. 0182236 (ЕПВ); МКИ G11B7/24. 1985.
38. Пат. 0179436 (ЕПВ); МКИ G11B7/24. 1985.
39. Пат. 0193931 (ЕПВ); МКИ G11B7/24. 1985.
40. Пат. 0230024 (ЕПВ). МКИ G11B7/24. 1986.
41. Vaidyanathan S., Patterson L. K., Mobius D., Gruniger H.-R.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 3. P. 491.
42. O'Brien D. F.//Photogr. Sci. and Eng. 1974. V. 18. N 1. P. 16.
43. Hada H., Hanawa R., Nagaruchi A., Yonezawa Y.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 4. P. 560.
44. Arakawa S., Kondo H., Tamura S. et al.//Conf. Lasers and Electro-Opt., OSA/IEEE, San Francisco, Calif., 1986, 9—13 June, Dig. Techn. Pap. Washington: D. C., 1986. P. 358.
45. Пат. 0218263 (ЕПВ). МКИ G11B7/24. 1986.
46. Пат. 61-143186 (Япония); МКИ B41M5/26. 1986.
47. Пат. 61-143185 (Япония); МКИ B41M5/26. 1986.
48. Пат. 61-143188 (Япония); МКИ B41M5/26. 1986.
49. Пат. 61-143190 (Япония); МКИ B41M5/26. 1986.
50. Пат. 61-143189 (Япония); МКИ B41M5/26. 1986.
51. Пат. 61-143187 (Япония); МКИ B41M5/26. 1986.
52. Пат. 0123435 (ЕПВ); МКИ G11B7/24. 1984.
53. Пат. 61-201239 (Япония); МКИ G03C1/733. 1986.
54. Yabe A., Kawabata Y., Niino H. et al.//Chem. Lett. 1988. N 1. P. 1.
55. Пат. 4090253 (США); МКИ G11C11/42. 1978.

Институт энергетических проблем
химической физики АН СССР, Москва