

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01102741. X

[43] 公开日 2002 年 8 月 14 日

[11] 公开号 CN 1363642A

[22] 申请日 2001.1.4 [21] 申请号 01102741. X
 [71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
 地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号
 [72] 发明人 张家骅 黄世华 虞家琪

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
 代理人 李恩庆

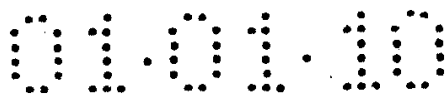
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种蓝紫光纳米光储存材料及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及光信息存储技术,是一种发光型蓝光纳米光存储材料及其制备方法。本发明利用纳米材料具有较多的表面态特点,设计出 一类特殊纳米光学材料,在紫外光辐照下,表面态发生性质改变,引起材料发光强度发生显著永久变化,从而可利用辐照前后发光强度的显著变化,实现蓝紫光光存储。所述的材料为纳米 ZnS:Mn,采用化学共沉淀方法合成纳米颗粒或进一步制成薄膜。此种光存储材料与其它发光型光存储材料相比,具有多次读出性能好的优点。而且,由于蓝紫光具有较短波长及材料由纳米单元组成,存储密度高。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

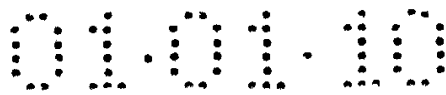
1、一种蓝紫光纳米光储存材料，其特征是用化学共沉淀合成的纳米 ZnS:Mn，纳米尺寸小于 50nm，在蓝紫光辐照下，580nm 发光强度大幅增强，未被辐照的区域发光很弱；所述的纳米 ZnS:Mn 用蓝紫光对待存储区进行一定剂量的辐照，580nm 的光信息被写入，用小剂量蓝紫光激发待存储区探测 580nm 发光，580nm 光信息被读出。

2、根据权利要求 1 所述的蓝紫光纳米储存材料，其特征是通过对 580nm 光信息的写入和读出，被辐照区和未被辐照发光强和弱，可在材料上进行逐点蓝紫光二进制光存储。

3、根据权利要求 1 所述的蓝紫光纳米光储存材料的制备方法，其特征是采用化学共沉淀合成方法，按乙酸锌同乙酸锰的摩尔比为 1000: 1~100: 1 的配比，把乙酸锌和乙酸锰溶于乙醇溶剂中，向溶液中加入无水乙醇，配制 0.01%~0.1% 摩尔浓度的乙酸锌和 0.001%~0.01% 摩尔浓度的乙酸锰的乙醇溶液，向溶液通入 H₂S 气体，流量为 10ml/min~50ml/min；对分散的纳米颗粒的溶液进行离心，得到纳米颗粒。

4、根据权利要求 3 所述的蓝紫光纳米光储存材料的制备方法，其特征是将分散纳米颗粒的溶液按 10: 1~1: 1 比例加入成膜有机聚合物中，待乙醇挥发后，得到分散纳米颗粒的有机聚合物薄膜材料。

5、根据权利要求 4 所述的蓝紫光纳米光储存材料的制备方法，其特征是按乙酸锌同乙酸锰的摩尔比为 100: 1 的配比，把乙酸锌和乙酸锰溶于乙醇溶剂，加入无水乙醇，使锌的摩尔浓度为 0.1%，通入流量为 10ml/min 的 H₂S 气体 10 分钟；将分散纳米颗粒的溶液加入聚乙烯醇缩定醛乙醇溶液混合，室温下自然挥发。



说 明 书

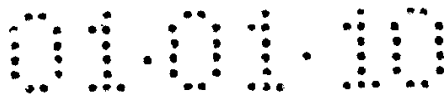
一种蓝紫光纳米光储存材料及制备方法

本发明属于光电子材料技术领域，涉及一种光信息存储材料，具体地说是一种蓝紫光纳米光存储材料及其制备方法，更确切地说是一种发光型光存储材料。

目前，发光型光存储材料只有电子俘获体材料[J.Lingmayer, Solid state Technology/August, 135(1998)]。电子俘获材料中存在发光中心和电子陷阱，利用蓝绿光写入，红外光读出。光存储时，蓝绿光激发介质使发光中心离子离化，释放的电子被电子陷阱中心俘获。读出时，红外光激发了陷阱中的电子，使电子脱离陷阱重新回到发光中心，从而产生红色发光。这样，只有被写入的地方在红外光读出时才有红光发射，来进行光存储。电子俘获的光存储存在一个严重问题：在红外光读出时，电子俘获材料发光来自信息写入时存储于材料中的光能，即发光强度正比于陷阱中电子的数目，由于存储电子数目有限，因此，信息写入后读出次数少。当写入的光能经过几次读出全部以发光形式释放后，写入的信息消失，不能再读出。另外，由于波长的限制，利用红外光读出也限制了存储密度。

纳米材料具有与一般体材料不同的物理性质，其中包括发光和光学性质，具有开发多种新型功能材料的巨大潜力。但纳米材料作为光存储材料，尤其是作为蓝紫光纳米光存储材料还未见报道。

通常的非纳米 ZnS:Mn 粉末材料是一种很好的黄色发光粉和电致

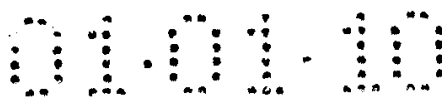


发光薄膜材料，没有光存储性能。

本发明针对目前发光型光存储材料——电子俘获材料在存储中读出次数少和存储密度低的不足，利用纳米材料比表面积大的特点，及表面态对发光强度的显著影响，根据纳米 ZnS:Mn 光存储特性，目的是提供一种蓝紫光纳米光储存材料及制备方法。

本发明根据在纳米 ZnS:Mn 实验发现的新现象，即：在蓝紫光辐射下，580nm 发光强度大幅度增强的现象（Irradiation-induced luminescence enhancement effect of ZnS:Mn²⁺ nanoparticles in polymer films, Jiaqi Yu, Huimin Liu, Yanyun wang, F.E.Fernandez, Weiye Jia, Lingdong Sun, Chunming Jin, Dan Li, Junye Liu, Shihua Huang, Optics, Letters, 22, 913(1997)), 而且这种增强可永久保持，提出利用这个性质进行蓝紫光纳米光储存思想。引起纳米 ZnS:Mn 的发光性能显著变化，是由于纳米颗粒具有大的比表面积，表面态对发光强度影响很大。利用蓝紫光辐射可改善表面态，因此可永久改变纳米材料发光的强度，利用材料在被蓝紫光辐照和未辐照处发光强度的显著差别可进行光存储。

本发明的纳米 ZnS:Mn 材料的纳米尺寸应小于 50nm。利用此纳米材料进行光存储的步骤如下：首先用蓝紫光对材料待存储区域进行一定剂量的辐照，这是光信息写入过程。然后用小剂量蓝紫光激发该区域探测 580nm 发光，这是信息读出过程。读出时，材料上没被辐照的区域发光很弱，被辐照的区域发光大幅度增强，发光的强或弱反映出材料在该点被光写入或未写入，因此可在材料上进行逐点蓝紫光



二进制光存储。本发明中，读出的发光能量来自读出光，而不是象电子俘获材料那样，发光来自写入时存储的有限光能。因此，本发明的材料的光存储，在信息写入后，读出次数大幅度提高。根据实验结果，读出时所用读出光的剂量最多只需写入剂量的万分之一，也就是说，可读出一万次以上。由于蓝紫光具有较短波长及材料由纳米单元组成，存储密度高。

本发明的纳米光存储材料属于利用发光强度差异进行光存储，属发光型光存储材料。

本发明的制备方法是用化学共沉淀方法合成的。首先配制乙酸锌和乙酸锰的乙醇溶液。按乙酸锌同乙酸锰的摩尔比为 1000: 1~100: 1 的配比把乙酸锌和乙酸锰溶于乙醇溶剂中，向溶液中加入无水乙醇，配制 0.01%~0.1%摩尔浓度的乙酸锌和 0.001%~0.01%摩尔浓度的乙酸锰的乙醇溶液。向溶液通入 H₂S 气体，控制气体流量在 10ml/分~50ml/分，可控制纳米颗粒尺寸。对分散纳米颗粒的溶液进行离心，得到纳米颗粒。如需要薄膜材料，可将分散纳米颗粒的溶液按 10: 1~1: 1 比例加入成膜有机聚合物中，待乙醇挥发后，得到分散纳米颗粒的有机聚合物薄膜材料。

本发明属于发光型光存储纳米材料，利用纳米颗粒具有大的比表面积，表面态对发光强度影响大的特点，进行光的写入和读出。实验结果表明，读出时所用读出光的剂量最多只需写入剂量的万分之一，可读出万次以上。另外由于蓝紫光具有较短波长及材料由纳米单元组成，因此，存储密度高。

实施例

样品制备:

纳米 ZnS:Mn 是用化学共沉淀方法合成的。首先配制乙酸锌和乙酸锰的乙醇溶液。按 0.01M 和 0.0001M 配比把乙酸锌和乙酸锰溶于乙醇溶液，向溶液中加入无水乙醇，使锌的摩尔浓度为 0.1M%。向溶液通入 H₂S 气体，控制气体流量 10ml/min, 10 分钟后停止，获得直径为 5nm 的颗粒。取 10 毫升分散纳米颗粒的溶液，与 1 毫升 PVB(聚乙烯醇缩定醛)乙醇溶液混合，然后倒入器皿中，在室温下自然挥发，得到 0.3mm 厚薄膜。

光读写:

利用 GaN 中蓝紫光成份，10mW 光经透镜聚焦到上述方法中获得的薄膜表面上，光斑为 1 平方微米，辐照时间 100 微秒，使辐照后发光强度提高 50 倍，进行信息写入。读出时，将辐照光强减弱百分之一，激发材料，激发时间 1 微秒，探测 580nm 光发光强度。探测时发光经 580nm 带通虑光片，由光电二极管接收。由上述化学共沉淀方法合成的纳米 ZnS:Mn 新型光存储材料，在蓝紫光辐射后发光强度得到显著永久提高，并不受读出次数的影响，克服了以往电子俘获材料的不足。而且，由于利用蓝紫光读写，存储密度大大提高。