

光子选通光谱烧孔用于光存储的研究

虞家琪 黄世华 田明真 张家骅 窦 恺 罗宝著 赵 宇 宋宏伟 姜联合
(中国科学院长春物理研究所, 吉林, 长春, 130021)

摘要 分别研究了无机和有机两类光子选通光谱烧孔材料, 即稀土离子 Sm^{2+} 掺杂的氟卤化物无机混晶材料和有机的给体-受体电子转移型材料, 探讨了材料的设计和制备, 并对材料的性能(如存储密度、工作温度、写入速度、信息保存时间等)进行了分析.

关键词 无机材料, 有机材料, 光谱烧孔, 光存储.

引言

1974年, Personov 等首先报道了光化学反应引起的光谱烧孔, 1975年, Szabo 提出将此现象用于光信息存储的设想. 用光谱烧孔的方法, 可在所用材料光谱的非均匀线型内的不同波长处写入信息, 在存储介质原有的空间维上增加频率维, 提高存储密度, 例如在液氮温度, 许多材料的非均匀线型内可烧出几千个孔, 可使存储密度提高3个数量级. 此方案一经提出, 即受到了广泛的重视. 人们对晶体材料和无定形材料中的光谱烧孔做了大量研究工作^[1], 实现了用光谱烧孔方法进行频域编码信息的写入、读出和全息图像的存取^[2,3], 显示了用此方案实现高密度光存储的可能性. 1985年, IBM 的研究人员提出光子选通光谱烧孔(PHB)方法^[4,5], 烧孔为选频和选通双光子分步激发过程, 避免了读出对信息的破坏, 但由于各种材料体系在工作温度、存储密度、读写时间和信息保存时间等方面存在不同程度的缺陷, 与实际应用还有一定距离. 我们的工作主要是从材料的研制和烧孔机理方面对稀土掺杂的无机混晶体系和有机电子转移体系进行研究和改进, 以期使材料体系的性能向实用化迈进.

1 实验

在对 Sm^{2+} 掺杂的无机混晶材料进行烧孔时, 我们用激发光谱法对孔进行探测. 用 Nd: YAG 脉冲激光器泵浦的染料激光器(Rhodamine 6G, 线宽 0.2cm^{-1} , 重复频率 10Hz , 脉宽 7ns , 平均烧孔率 $1\text{W}/\text{cm}^2$), 首先将激光频率调谐到 Sm^{2+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 跃迁内, 进行单光束双光子烧孔. 探孔时降低激光功率对 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 连续扫描, 同时监测 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 荧光. 对有机薄膜材料用吸收光谱法探测孔. 用 He-Ne 激光器或 N_2 激光器泵浦的染料 R640 激光器做选频激光, YAG 激光器的二次谐波及其泵浦的 R6G 染料激光器做选通激光. 白光通过样品后, 用

Spex-1403 双光栅单色仪接受透过光强,样品置于封闭的氦气循环低温制冷系统内,温度在 20K 至室温连续可调.

2 有机材料

有机给体-受体电子转移体系(DA-ET)是实现高效光子选通光谱烧孔(PHB)的重要材料之一,在烧孔效率、温度性能等方面优于其它有机烧孔体系.与无机材料相比,在材料制备、烧孔功率、烧孔时间等方面也具有优势.1987年 Monerner 等首先在有机电子转移体系 TZT/CHCl₃/PMMA 中实现了 PHB^[6],但由于材料体系中的电子受体在常温下易挥发的液体,且光谱孔不可擦除,难于用于光存储,我们针对这些缺陷,改进了材料体系并研究了烧孔、擦除等性能.

2.1 材料体系的改进

2.1.1 DA-ET 体系中,光激发下电子转移前后的系统自由能改变为

$$\Delta G = (E_{ox}^D - E_{red}^A) - E_n - \frac{e^2}{R_C} \quad (1)$$

其中 F 为 Faraday 常数, E_{ox}^D , E_{red}^A 分别为给体和受体的氧化和还原电位, E_n 为激发光子能量,末项为库仑作用项.用式(1)可估计与特定给体相匹配的受体的还原电位.当 $E_{ox}^D = 0.36\text{eV}$, $\lambda_1 = 632.8\text{nm}$, $\lambda_2 = 532\text{nm}$ 时,我们得到电子转移在双光子激发下允许在单光子激发下禁戒的条件是

$$-3.5\text{eV} < E_{red}^A < -1.6\text{eV} \quad (2)$$

在式(2)范围内, E_{red}^A 愈大,电子转移的推动力愈大,即烧孔过程愈容易进行.在实验中,对给体四苯基苯并卟啉锌(ZnTPBP)选用具有不同还原电位的受体,结果证实了上述结论^[7].

2.1.2 混合给体

在烧孔材料中,频率域的信息存储密度即烧孔数目正比于材料的非均匀线宽与孔宽之比(Γ_m/Γ_h).为了增加存储密度,我们用混合给体的方法,增加非均匀线宽.卟啉分子在有机高分子薄膜中的 Q 吸收带非均匀线宽约为 500cm^{-1} ,我们合成并纯化了多种苯并卟啉锌衍生物分子,其 Q 带吸收中心在 630-650nm,适当混合这些成分,使其吸收带叠加,非均匀线宽可增至 1000cm^{-1} 以上.图 1 为 ZnTPBP+ZnTPBTP 的 Q 带吸收谱, $\Gamma_m/\Gamma_h \approx 1000\text{cm}^{-1}$.分别在 632.8nm 和 650nm 之间多处做烧孔实验,得到烧孔效率为 10^{-4} 量级,孔宽 $\Gamma_h = 8\text{cm}^{-1}$,各点无明显差异,说明混合给体是增加存储密度的有效方法.在 4.2K 下,上述材料 Γ_m/Γ_h 达 3700.

2.2 材料的温度特性

随着温度升高,烧孔材料中,均匀线宽超线性增加而使烧孔密度降低,电子-声子相互作用加剧,使声子边带成分增加,热填孔过程加剧,使烧孔效率降低.目前大部分有机 PHB 材料只能在液氮温区工作,只有少数可在液氮温区工作.为了提高烧孔温度,我们从以下几个方面研究了 DA-ET 体系中孔的温度特性.

2.2.1 孔宽随温度的变化

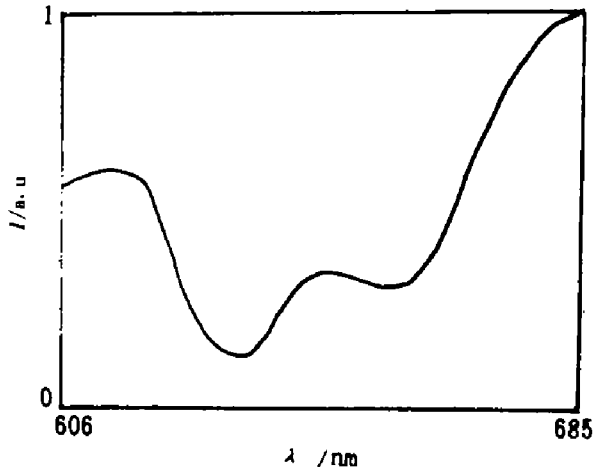


图 1 ZnTPBP+ZnTPBTP/PHBA/PMMA 在 14K 下的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum of ZnTPBP + ZnTPBTP/PHBA/PMMA at 14K

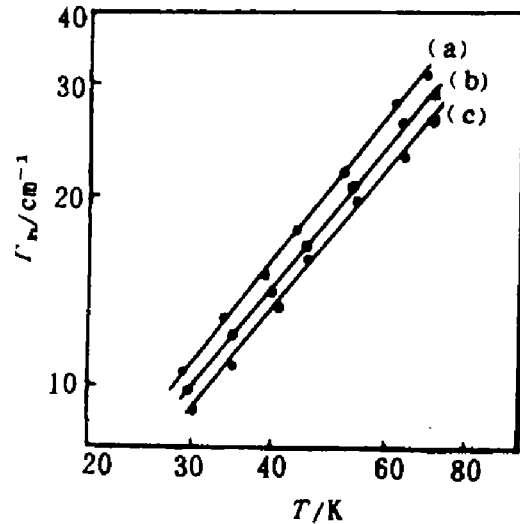


图 2. 孔宽与温度的关系曲线

(a) ZnTPBP/PHBA/PMMA, (b) ZnTPBP/PHBA/CA, (c) ZnTPBP/PHBA/CA

Fig. 2 Temperature dependence of hole width Γ_h for the samples, (a) ZnTPBP/PHBA/PMMA, (b) ZnTPBP/PHBA/CA, (c) ZnTPBP/PHBA/CA

通过对材料进行光谱烧孔,我们在非均匀吸收线型内得到均匀线宽.在低功率烧孔的条件下, $\Gamma_h = 2\Gamma_{hom}$ 成立,因而我们得以在不同温度下进行烧孔实验,进而研究材料的均匀线宽与温度的关系.图 2 是在不同的温度下对几种样品光子选通烧孔后测得的孔宽与温度的关系曲线.零声子线的均匀线宽(Γ_{hom})取决于激发电子态在基质中的退激时间 T_2 ,因此有

$$\Gamma_{hom} = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (3)$$

其中 T_1 为能级的寿命,与温度无关; T_2^* 为纯失相时间,与温度有关.根据以上讨论,从实验结果可以得到均匀线宽随温度变化的实验公式

$$\Gamma_{hom} = 0.00038 + 0.06T^{1.29 \pm 0.08} \quad (4)$$

由此推算在液氮温度,孔宽约为 34cm^{-1} .与实验结果符合较好(参见图 3).

2.2.2 热填孔过程

给体-受体掺杂的高分子薄膜可看作一个二能级系统,基态由两个稳定状态和隔开它们的势垒构成,两个稳定状态分别对应烧孔过程的反应物和生成物,而热激隧穿过程使孔面积减少.由隧穿模型,设势垒分布为

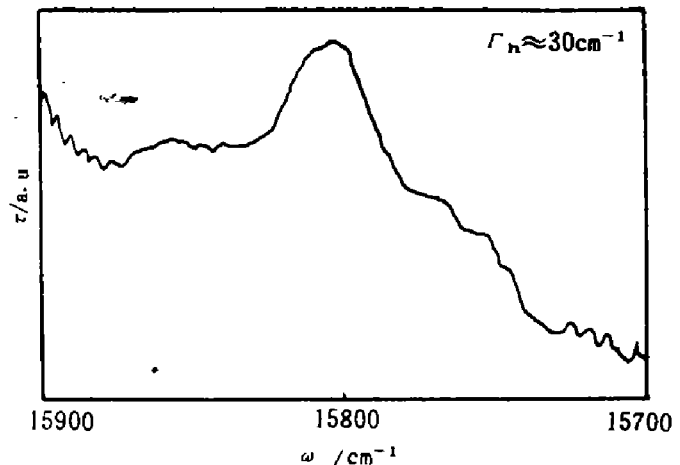


图 3 ZnTPBP+ZnTPBTP/PHBA/PMMA 在 77K 下的光子选通光谱烧孔

Fig. 3 Photon-gated spectral hole burning in ZnTPBP + ZnTPBTP/PHBA/PMMA at 77K

$$P(V) \approx V^{-\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

隧穿速率

$$R = R_0 e^{-V/kT}. \quad (6)$$

则相对孔面积可表示为

$$A(T)/A(T_b) = [1 - (\frac{\alpha kT}{V_{max}})^{\frac{1}{2}}] / [1 - (\alpha kT_b/V_{max})^{\frac{1}{2}}]. \quad (7)$$

图 4 给出通过温度循环实验得到的孔面积 A_k 随温度变化的实验点,并用式(7)拟合(实线),可看出此模型可较好地解释热填孔现象,并得到几种 DA-ET 体系的最大势垒分别为 (a) 2300cm^{-1} , (b) 1720cm^{-1} , (c) 1270cm^{-1} , (d) 1150cm^{-1} . 在我们研究的 4 种材料中,电子受体 PHBA 和基质 PMMA 对应较大的势垒,有利于孔的高温稳定性.

2.2.3 声子边带的影响

Debye-Waller(D-W)因子表征零声子线在均匀线型中所占比例,由线性电-声子耦合理论和低温下局域振动的单频近似可得 D-W 因子为

$$D(T) = \exp[-S \coth h\nu/2kT]. \quad (8)$$

其中 S 为黄昆因子, ν 为声子振动频率.通过温度循环实验可得相对的 D-W 因子由相对的孔面积表示为

$$D(T)/D(T_b) = A(T)/A(T_b). \quad (9)$$

用式(8)拟合实验值(参见图 5),可得 S 和 ν 值.结果表明,从减弱电-声子耦合的角度,电子受体 PHBA 和基质 PVB 有利于提高烧孔温度.

3 无机材料

在无机光谱烧孔材料中, Sm^{2+} 掺杂的碱土金属氟卤化物的烧孔可在 ${}^7F_0 - {}^5D_J (J=0, 1, 2)$ 跃迁上进行,通过两步光离化实现 PHB,此材料体系表现出良好的可用于光存储的性质.

3.1 烧孔数目和烧孔温度

为了增加非均匀线宽,我们研制了 $M_y M'_{1-y} \text{FCl}_x \text{Br}_{1-x} : \text{Sm}^{2+}$ 体系 ($M, M' = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 非均匀线宽最大可比 $\text{BaFCl} : \text{Sm}^{2+}$ 提高 40 倍,同时孔宽改变不大.在液氮温度下,实际测得烧孔数目已超过 1000 个.温度是限制烧孔数目的重要因素,由于随温度升高,孔宽超线性增加,同时非均匀线宽变化不大,使存储密度降低,甚至使光谱孔无法形成.我们研制的无机烧孔系列,由于大大提高了非均匀线宽,使高温烧孔成为可能.用此材料体系,我们在国际上首次实现了液氮温度和室温的光谱烧孔^[8,9],使光谱烧孔向光存储实用化推进了一步.

3.2 孔的热稳定性

材料中孔的热稳定性影响写入信息的保存时间,因此要求孔的热稳定性愈高愈好, Sm^{2+} 掺杂的混晶体系中孔的形成是通过陷阱俘获电子实现的.在某深度的陷阱中,电子以

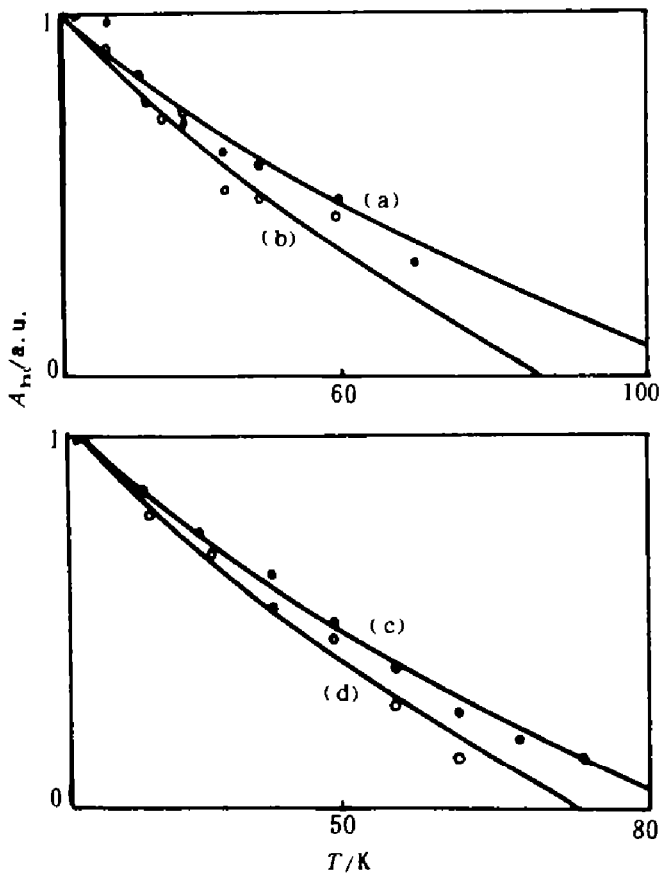


图4 孔面积随温度的变化曲线, 实点为实验值,实线为拟合曲线
 (a)ZnTPBP/PHBA/PMMA,
 (b)ZnTPBP/PAAP/PMMA,
 (c)ZnTPBP/PHBA/PVB,
 (d)ZnTPBP/PAAP/PVB

Fig. 5 Temperature dependence of hole area in
 (a)ZnTPBP/PHBA/PMMA,
 (b)ZnTPBP/PAAP/PMMA,
 (c)ZnTPBP/PHBA/PVB,
 (d)ZnTPBP/PAAP/PVB

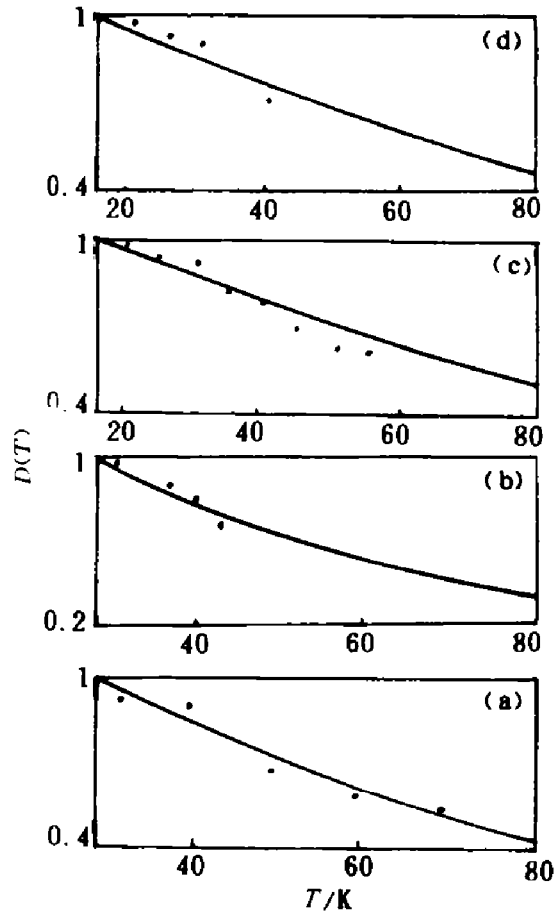


图5 相对D-W因子随温度衰减曲线 (实点为实验值,实线为拟合曲线)

(a) ZnTPBP/PHBA/PMMA, (b) ZnTPBP/PAAP/PMMA, (c)ZnTPBP/PHBA/PVB, (d) ZnTPBP/PAAP/PVB

Fig.6 Dependence of relative D-W factor on annealing temperature in (a) ZnTPBP/PHBA/PMMA, (b)ZnTPBP/PAAP/PMMA, (c)ZnTPBP/PHBA/PVB, (d)ZnTPBP/PAAP/PVB

一定的速率跳出陷阱,重新被烧孔中心俘获,导致孔的填充,因此陷阱的深度分布直接影响孔的热稳定性.我们以 SrFCl:Sm³⁺ 为例研究热稳定性,测得室温下孔的寿命为十几天,陷阱为高斯函数分布,平均深度为 1.2eV,这是目前报道的最稳定的孔.虽然对实际应用来说,十几天的寿命是远远不够的,但对该材料的分析和计算得到,在零度时孔的寿命可达几年,该材料仍具有应用价值.另外,在材料中加入深陷阱是提高孔的热稳定性的有效途径之一.

3.3 孔的光擦除

孔的光擦除性使我们可用激光有选择地逐点擦除信息,其原理是选择合适频率的光子激发出陷阱中的电子,使烧孔中心恢复未烧孔的状态.我们已发现材料中 Sm³⁺可作为有效的陷阱,它俘获一个电子转变为 Sm²⁺,当选择的擦除光对应 Sm²⁺的吸收位置时,就能够有效地擦除已烧出的孔.

3.4 烧孔效率和烧孔时间

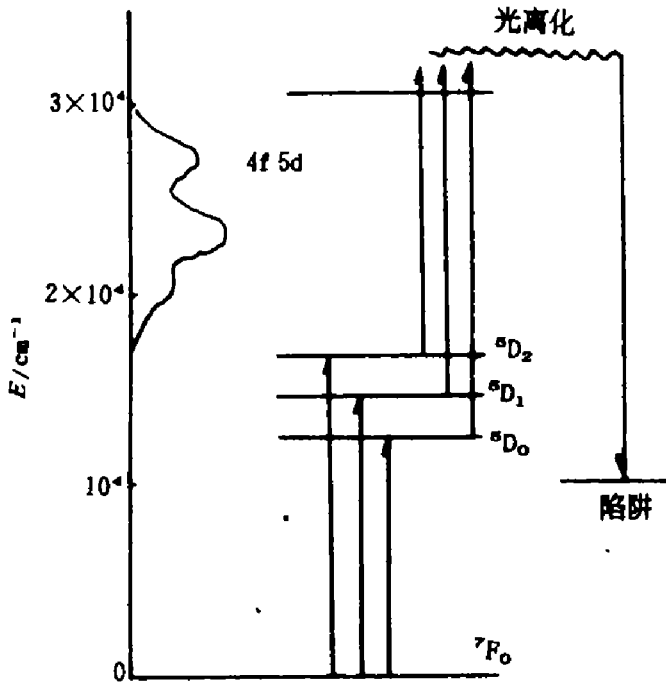


图 6 Sm^{2+} 在碱土氟卤化物中的两步光离化示意图

Fig. 6 The Scheme of two-step photon ionization of Sm^{2+} in alkaline earth metal fluoride halides

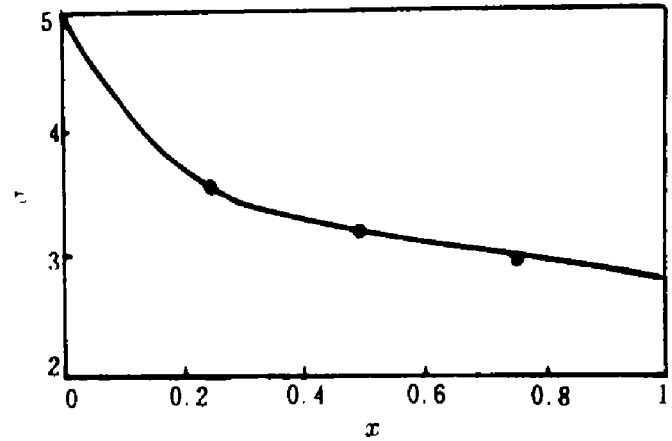


图 7 $BaFCl_xBr_{1-x}; Sm^{2+}$ 中 Sm^{2+} 的 ${}^7F_0-{}^5D_2$ 跃迁几率 σ 随组份 x 的变化
Fig. 7 The variation of the ${}^7F_0-{}^5D_2$ transition probability of Sm^{2+} with the composition x in $BaFCl_xBr_{1-x}; Sm^{2+}$

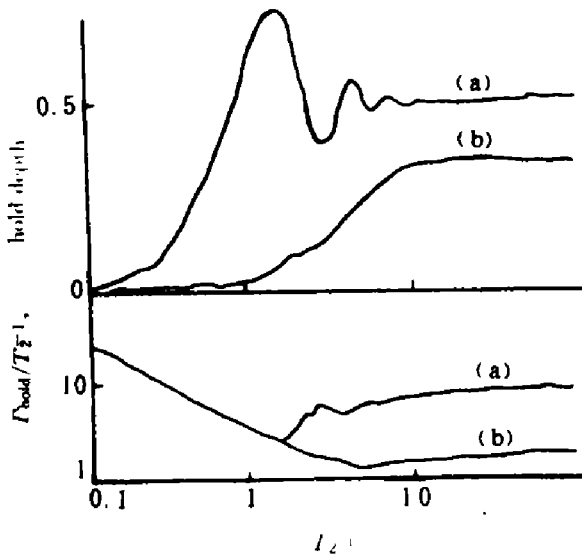


图 8 通过二能级模型计算得到的孔宽、孔深随烧孔时间的变化曲线 (a)、(b) 分别对应较强和较弱的烧孔功率

Fig. 8 The dependence of hole depth Γ_h and hole width Γ_w on burning time calculated with the two-level system model under high burning power (a) and low burning power (b)

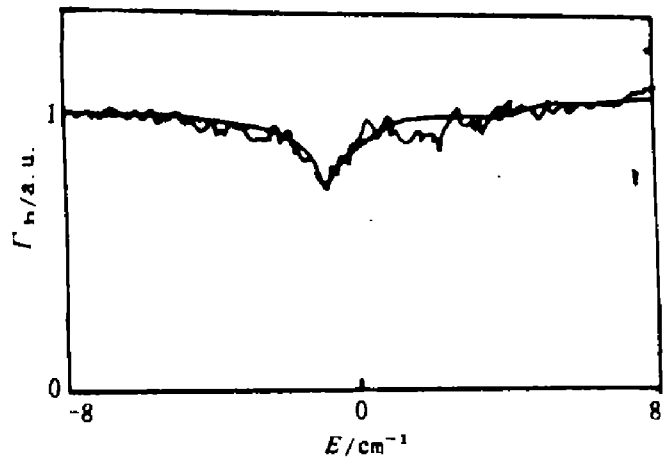


图 9 用 200 个 10ns 烧孔脉冲在 $BaFCl_{0.5}Br_{0.5}; Sm^{2+}$ 的 ${}^7F_0-{}^5D_2$ 跃迁上得到的归一化孔深为 20%

Fig. 9 Normalized strength of a hole obtained by burning in the ${}^7F_0-{}^5D_2$ transition of $BaFCl_{0.5}Br_{0.5}; Sm^{2+}$ with 200 burning laser pulses. the pulse duration is 10ns, the hole depth is 20%

烧孔离子的吸收截面和陷阱的俘获效率都会影响烧孔效率,由于稀土离子的 f-f 跃迁的几率都较小,因此烧孔效率不高,但考虑到 f-d 有较大的吸收截面,如果使 f 电子和 d 电子的波函数交叠, f 电子波函数含有 d 电子波函数的成分,则能使 f-f 的吸收截面增加,我

们研究了 $\text{BaFCl}_2\text{Br}_{1-x}:\text{Sm}^{2+}$ 系列,发现随 Br 组分含量增加,d 带与 $^5\text{D}_2$ 能级间距变小, $^7\text{F}_0-^5\text{D}_0$ 间跃迁几率增大,如图 7 所示.这项工作对探索高效烧孔材料具有实际意义.

每个信息的写入时间(写入速度)是一个重要指标,我们由光学 Bloch 方程出发,从理论上分析了烧孔的瞬态过程,得到孔宽、孔深随时间的变化规律,如图 8.可看出当有足够大烧孔功率时,在较短时间内,可达到孔宽最小和孔深最大的最佳状态.图 8 的结果既适用于无机材料,也适用于有机材料.从材料的失相时间 T_2 估计,有机材料的烧孔时间最短可达 ps 量级,无机材料可达 ns 量级.实验中我们用 $0.1\text{MW}/\text{cm}^2$ 的烧孔功率和 $2\mu\text{s}$ 的烧孔时间,得到深度 20% 的孔,如图 9 所示.如果提高功率密度,可进一步缩短烧孔时间.

4 结论

根据光存储实际应用的要求,我们分别研制了无机 Sm^{2+} 掺杂的碱土金属氟卤化物材料体系和有机给体受体电子转移材料体系,研究了烧孔机理,提高了信息存储密度和工作温度,两种材料均实现了液氮温区烧孔,无机材料实现了室温烧孔.讨论了孔的热稳定性、光擦除性,实现了短脉冲激光烧孔,使光谱烧孔材料体系向实用化迈进.

参考文献

- 1 Moerner W E. *Persistent Spectral Holeburning: Science and Application*, Berlin: Springer, 1988
- 2 Schellenberg F M, Lenth W, Bjorklund G C. *Appl. Opt.*, 1988, **25**:3201
- 3 Renn A, Locher R, Meixner A, et al. *J. Lumin.*, 1987, **38**:350
- 4 Winnacher A, Shelby R M, Macfarlane R M. *Opt. Lett.*, 1985, **10**:350
- 5 Lee W H, Gehrtz M, Marinero E E, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **118**:611
- 6 Cater T P, Bruauchle C, Lee V Y, et al. *J. Chem. Phys.* 1987, **91**:3998.
- 7 Tian M, Luo B, Li W, et al. *Japn. J. Appl. Phys.*, 1991, Series 6:366.
- 8 Wei C, Huang S, Yu J. *J. Lumin.*, 1989, **43**:161
- 9 张家骅,黄世华,虞家琪. *光学学报*, 1991, **12**:181

STUDY ON PHOTON-GATED SPECTRAL HOLE BURNING APPLIED TO OPTICAL STORAGE

Yu Jiaqi Huang Shihua Tian Mingzhen Zhang Jiahua

Dou Kai Luo Baozhu Zhao Yu Song Hongwei Jiang Lianhe

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130021, China)

Abstract Two kinds of photon-gated spectral hole burning material systems were studied, i. e. the inorganic Sm^{2+} -doped fluoride halide mixed crystals and organic donor-acceptor electron transfer systems. The materials were designed and prepared. The storage properties, such as storage densities, working temperature, writing speed and maintaining durations were discussed.

Key words inorganic material, organic material, spectral hole burning, optical storage.