

一种高效有机光子选通材料的频域 存储功能和机制探讨*

陈凌冰 李剑钊 伍 强 李富铭

张曼华 姚绍明

(复旦大学物理系, 上海 200433)

(中国科学院北京感光化学研究所, 北京 100101)

提要 报道一种高效光子选通光谱烧孔材料四苯并卟啉锌/巴豆酸/苯氧树脂(ZnTBP/CA/PhR)薄膜的频域光存储性能和机制的研究结果。

关键词 四苯并卟啉锌/巴豆酸/苯氧树脂(ZnTBP/CA/PhR), 光子选通光谱烧孔, 给体-受体电子转移(DA-ET)

1 引 言

掺杂固体的高分辨光谱研究,正发展成一项在高密度数据存储中可能大有作为的新技术——频域光存储^[1]。其基本思想是:利用波长选择的光化反应实现持久性光谱烧孔,并以光谱孔的形式实现频域的信息记录。单光子烧孔已有大量文献发表^[2~7],但因单光子烧孔没有阈值,在信息读出过程中,会引起广谱的光化反应,从而降低了光谱孔与本底间的对比度,限制了信息的可读次数,所以人们又致力于寻求更为实用的机制和体系。1985年报道了首例无机材料和有机材料的光子选通烧孔^[8,9]之后,这类体系不断涌现^[10~12]。光子选通烧孔通常要求用两束不同波长的激光同时照射样品以实现信息写入(烧孔),而读出(探孔)只需一束减弱了的光束,并不导致已有信息的破坏,因而引起了人们的关注。本文报道一种高效的有机光子选通材料——四苯并卟啉锌/巴豆酸/苯氧树脂(ZnTBP/CA/PhR)薄膜的频域光存储性能和机制研究的结果。

2 测量装置和方法

用于光子选通光谱烧孔和检测的装置如图 1(a) 所示。由 Ar⁺ 激光(Coherent INOVA 10 型)泵浦的可调谐 Rh-B 染料激光器(CR-599-21 型)提供波长选择的烧孔光束,实用线宽 0.01 nm 或 1 MHz 可选择。一束由 Ar⁺ 激光分束获得的宽带 514.5 nm 输出光束用作选通光束。样

* 国家 863 计划资助课题。

收稿日期:1993 年 9 月 17 日;收到修改稿日期:1993 年 11 月 1 日

品薄膜安装在浸没于液氮杜瓦瓶内的样品架上,以维持 4.2 K 测试温度。烧孔光和选通光同时入射到直径 3 mm 的样品薄膜上以写入信息,光束强度由可变衰减器调节。曝光时间用电子快门同步控制。孔的读出仅使用染料激光,经适当衰减后,将其波长调谐,同时探测其通过样品的透射强度。信号经光电倍增管接收、锁相放大器放大之后馈入计算机进行数据处理。在探孔过程中,染料激光的一个分束经过厚度为 5 mm 的 F-P 标准具而形成干涉条纹,用光电二极管收集条纹变化信号,以提供波长标记并用来计算孔宽。

为了寻找烧孔产物,需要在比激光增益线宽更大的光谱范围内进行测量。此时改用卤钨灯配合可编程双单色仪(Jobin Yvon U-1000 型)以测量样品在烧孔前后的透射光谱并进行分析。相应的测试装置参见图 1 (b)。

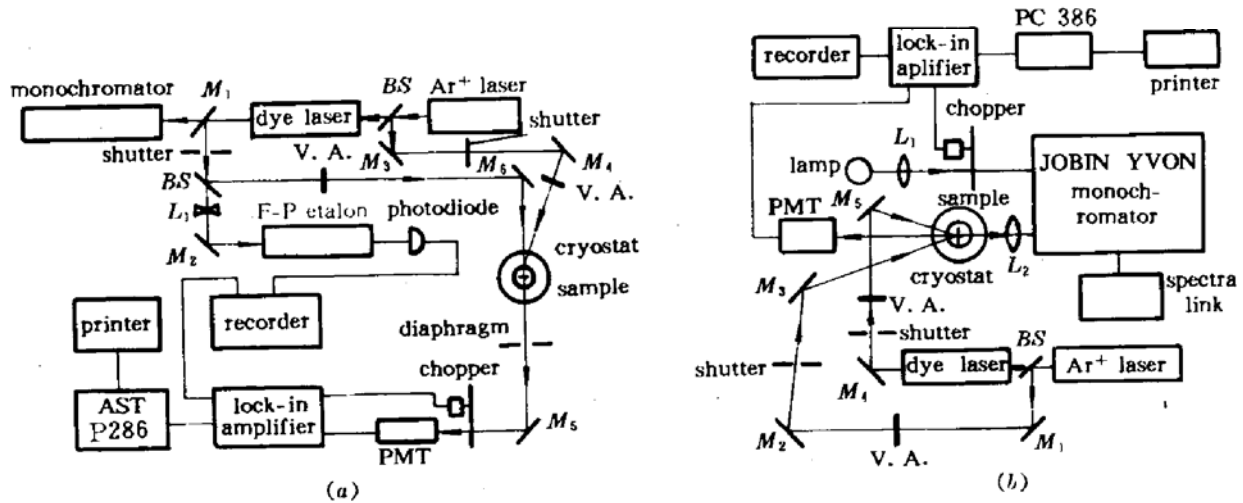


Fig. 1

(a) Experimental setup for photon-gated hole burning and detection;

(b) A setup used to search for the photo-product spectrum after gated hole burning

3 结果和讨论

3.1 样品体系和吸收光谱

实验所用的样品薄膜厚度约 100 μm ,其中所含三种组分的重量比为 ZnTBP : CA : PhR = 1 : 41.7 : 227。ZnTBP 为产生烧孔跃迁的光吸收中心分子;CA 是辅助成分,用来捕获烧孔产生的电子;PhR 为分散基质,提供谱线非均匀加宽的局域环境。

图 2 是用 Beckman DU-7 型紫外/可见分光光度计测得的吸收光谱,其中显示了非常典型的金属卟啉光谱结构。它所反映的是 ZnTBP 分子的能级结构和光谱特性。

烧孔跃迁选择 $Q(0,0)$ 带进行,其波长与 Rh-B 染料激光的调谐范围相符。在室温条件下,该吸收带的非均匀宽度测量值为 ~ 23 nm; 4.2 K 时,其测量值为 ~ 21 nm。这在同类体系中是属于比较宽的。

3.2 烧孔特性和记录功能

在 $Q(0,0)$ 带非均匀加宽线的不同波长位置进行光子选通烧孔,获得了一系列的深孔。已经实现的孔深远远超过我们以往测量过的有机和无机样品。这从一个侧面反映了 ZnTBP/CA/PhR 体系光子选通烧孔的高效率。图 3 是一个深孔的实例。它是在 626.6 nm 处以功率密度为 0.3 mW/cm^2 的烧孔光束和 46 mW/cm^2 的选通光束同时照射 5 min 所获得的结果。若以烧孔

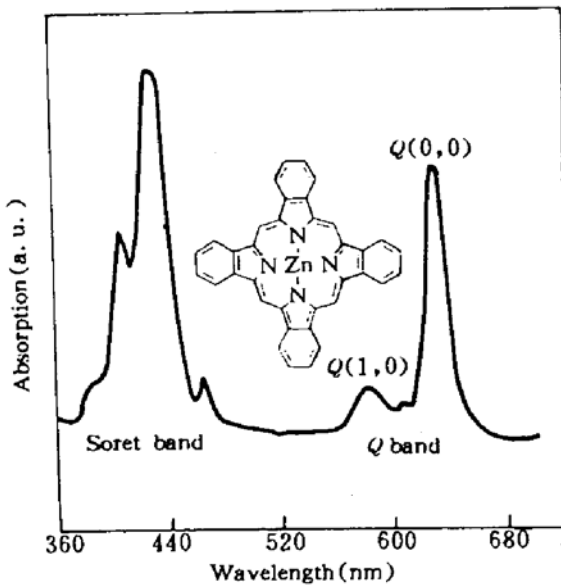


Fig. 2 Absorption spectrum of ZnTBP/CA/PhR. The inset shows molecular structure of ZnTBP

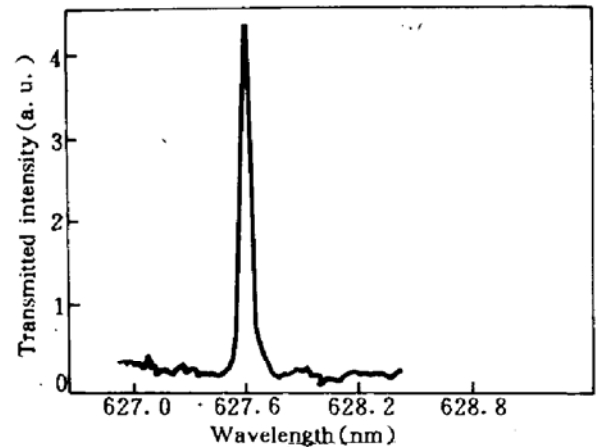


Fig. 3 A deep hole burnt at 627.6 nm at liquid helium temperature

前后透射率的相对变化表示孔深,其 $\Delta T/T$ 值达到 2000%,相应的光密度相对变化值 $\Delta D/D$ 为 0.94。这说明,光子选通烧孔在近乎全吸收的光谱线上几乎达到了波长选择的全漂白。

图 3 中的深孔宽度 (FWHM) 为 0.05 nm (已经扣除染料激光线宽 0.01 nm 所造成的加宽)。我们曾经采用线宽为 1 MHz 的单线染料激光作烧孔光束,获得了宽度 8.1 GHz 的窄孔。尽管它还不是 4.2 K 条件下的孔宽下限,但已比 $Q(0,0)$ 谱带的非均匀宽度窄了三个量级。这预示该体系的频域光存储,可望将二维信息存储密度提高三个量级。

Ar^+ 激光的强烈照射对光谱孔有明显的擦除作用。由于我们选择 514.5 nm 的 Ar^+ 激光作为选通光源,因此在多重孔写入过程中会出现前烧后擦现象。图 4 给出了一个极端的示例。图中的光谱是在 624.80 nm, 625.30 nm, 626.05 nm 和 626.60 nm 波长相继烧了四个孔之后一次检测得到的。每个孔的曝光时间均为 5 min,采用的烧孔功率密度为 0.3 mW/cm^2 ,选通功率密度为 52 mW/cm^2 。从图中可以看出,除了最后写入的孔显示了 1000% 的孔深外,先前的孔经历了后继孔写入过程伴随的擦除效应,分别减弱至 80%, 100% 和 150%。这一现象显然不利于大量信息的存入,因此当进行多孔写入操作时,应在获得足够的检测信噪比前提下,尽可能采用弱的选通光束。

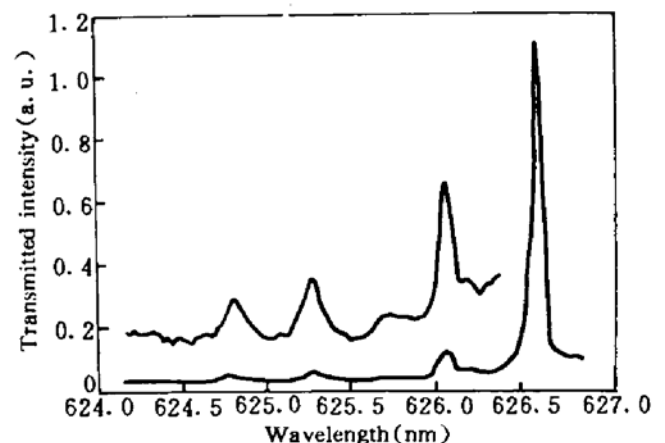


Fig. 4 Four holes burnt successively under serious burning conditions and detected in one scanning

ZnTBP/CA/PhR 的光子选通光谱孔在 4.2K 温度和暗环境中可以长时间保存。我们实测的保存时间超过 7 h。

3.3 成孔机制和产物检测

ZnTBP/CA/PhR 体系的光子选通持久性光谱烧孔的机制,可以描述为激光诱导给体-受体电子转移(DA-ET)的光化反应。其中选频光将 ZnTBP 分子的一个共振子集从基态 S_0 激发到最低的单重电子激发态 S_1 。处于 S_1 的分子有相当一部分通过系间串跃(system crossing)到达最低的三重态 T_1 。选通光则引发 T_1 到更高的三重态 T_n 的跃迁。电荷转移在 T_n 发生,由给体分子 ZnTBP 发射的电子被邻近的受体分子 CA 捕获。这一反应使该共振子集持久性地丧失一部分分子,从而在非均匀加宽的光谱线上形成一个稳定的光谱孔。测量表明,不含受体的样品无法烧孔。仅采用一束染料激光也几乎得不到可分辨的光谱孔(文献[13]观察到了微弱的单光束孔),而选通光束的加入导致了十分有效的光谱烧孔,显然它与单光子烧孔有着完全不同的机制。

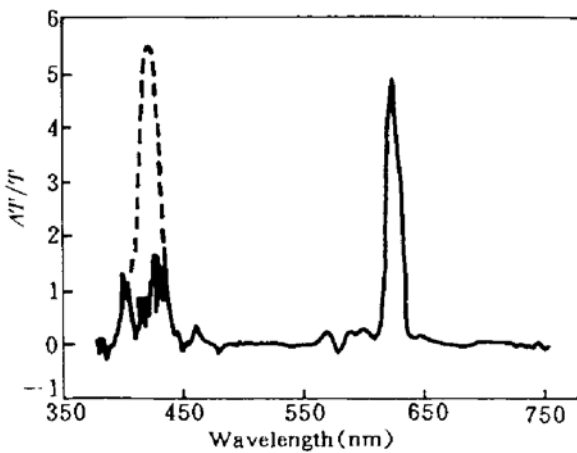


Fig. 5 $\Delta T/T$ spectrum revealing the photo-product ZnTBP⁺ cation formation, the dashed line shows how the satellite peak at Soret band region might look in the absence of product absorption

电荷转移的直接证明要求寻找产物离子。我们采用图 1 (b) 的装置,分别测量了样品历经 $Q(0,0)$ 带上不同位置的广泛而长时间选通烧孔前后的透射光谱(积累烧孔时间约 80 min)。经过数据处理,得到了图 5 所示的透射率相对变化曲线。其中 ΔT 为烧孔后的透射率减去未烧孔的透射率 T 。

吸收中心分子特定子集的减少不仅会在 $Q(0,0)$ 上形成光谱孔,而且在所有从基态始发的吸收跃迁上都会出现伴孔。在广泛而长时间烧孔的情况下,“孔”和“伴孔”失去了狭窄光谱孔的形象,它们都很宽,占据了吸收带宽度相当大的部分,在 $\Delta T/T$ 图上表现为正的变化。烧孔的产物则应表现为 $\Delta T/T$ 的负变化。比较图 2 中各个吸收带的位置,可以看到各个“孔”和“伴孔”,不过 Soret 带上的“伴孔”只留下一个基座,而且在靠近谱带的中心(约 430 nm 处)有一个明显的下凹。显然这是烧孔产物吸收与 Soret 带的“伴孔”叠加的结果。图中的虚线表示倘若不存在产物吸收, Soret 带“伴孔”会显示的样子。文献[11]曾采用化学氧化等方法,产生并测量了 ZnTBP 的衍生物 TZT 的阳离子光谱,发现其吸收峰位于 440 nm 附近。已有大量事实证明,象 ZnTBP 和 TZT 这样具有卟吩共轭大环结构的分子,如果差别仅仅在于接枝不同或有无接枝,则其光谱结构特征是相同的,可能的差别只表现为光谱峰的位移和相对强度的变化^[14]。因此可以判断,上述实验中观察到的、位于 430 nm 附近的产物属于 ZnTBP⁺ 离子。离子产物的存在,为 ZnTBP/CA/PhR 体系光子选通烧孔的 DA-ET 机制提供了一个佐证。

3.4 室温循环

样品经过一系列烧孔写入、读出、擦除和再写入操作之后,测量见到不同深度的狭窄光谱孔(如图 6 所示)。此时结束实验并使样品缓慢升温至室温后取出,保存于干燥器中。5 个月后又将其放入液氮再次检测,发现原先的狭窄光谱孔不复存在。可见室温循环过程中,基质局域结构的重排导致了格位记忆的完全丧失。我们测量了此时的透射光谱,并与 5 个月前未经烧孔时的透射光谱进行比较,再求得 $\Delta T/T$ 光谱,结果见图 7。有趣的是,图 7 的光谱结构与图 5 相

同：宽带的“孔”和“伴孔”以及烧孔的产物全部保存着。这表明，狭窄光谱孔虽已消失，然而由烧孔引起的总体光谱变化没有恢复，产物依然存在，吸收中心的减少亦未得到补充。没有迹象表明室温循环能导致 DA-ET 逆反应的发生。

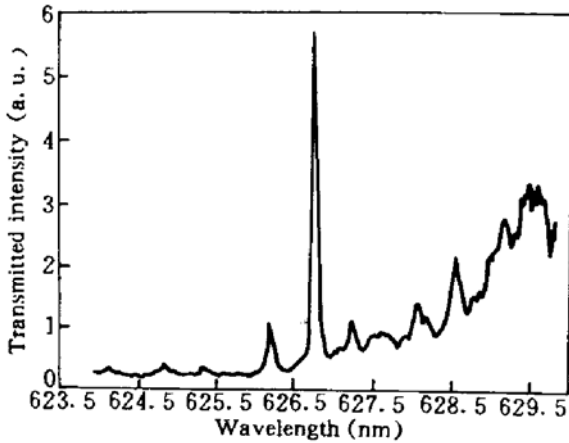


Fig. 6 Multiple holes existed before room temperature cycling. The holes were burnt at different times and under different burning conditions

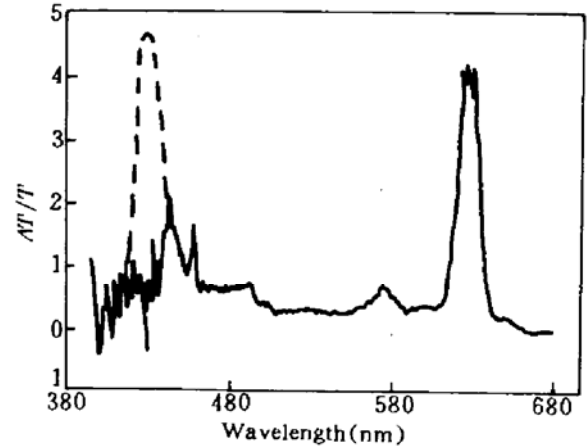


Fig. 7 $\Delta T/T$ spectrum after extensive hole burning and room temperature cycling, indicating the preservation of photo-product formed by photon-gated PHB

4 小 结

ZnTBP/CA/PhR 薄膜的光子选通烧孔测试表明，此材料可以形成异常深的狭窄光谱孔，体现出很高的光子选通烧孔效率。有关跃迁具有宽的非均匀线宽，已经实现了信息的写入、读出、擦除、重写、长时间保存和多重度烧孔，因而是一种值得重视的频域存贮材料。对烧孔产物的光谱测试与分析表明，成孔机制属于给体-受体电子转移类型。室温循环导致狭窄光谱孔完全消失，然而产物离子却具有相当高的温度稳定性。

参 考 文 献

- 1 W. E. Moerner, ed. *Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications*. Berlin: Springer, 1988. 251~258
- 2 W. E. Moerner, A. R. Chraplyvy *et al.*. *Phys. Rev. B*, 1983, **28**(12): 7244
- 3 N. Kishii, N. Asai *et al.*. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **52**(1): 16
- 4 A. Furusawa, K. Horie *et al.*. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(2): 141
- 5 S. Arnold, J. Comunale *et al.*. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992, **9**(5): 819
- 6 陈凌冰, 赵有源, 李富铭等. *光学学报*, 1992, **12**(4): 336
- 7 陈凌冰, 赵有源, 李富铭等. *中国激光*, 1993, **20**(6): 447
- 8 A. Winnacker, R. M. Shelby *et al.*. *Opt. Lett.*, 1985, **10**: 350
- 9 H. W. H. Lee, M. Gehrtz *et al.*. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **118**: 611
- 10 T. P. Carter, C. Brauchle *et al.*. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**: 3998
- 11 T. P. Carter, C. Brauchle *et al.*. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 71
- 12 H. Suzuki, I. Shimada *et al.*. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**: 1671
- 13 Z. Zhang, L. Shi *et al.*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(1A/B): L57
- 14 M. Gouterman. in "The Porphyrins", Vol. 3, ed. D. Dolphin. New York: Academic press, 1978. 11~16

Study on Performances and Mechanism of Frequency Domain Optical Storage for a Highly-efficient Organic Photon-gated Hole Burning Material

Chen Lingbing Li Jianzhao Wu Qiang Li Fuming

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

Zhang Manhua Yao Shaoming

(*Beijing Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101*)

Abstract Performances and mechanism of frequency domain optical storage were studied on a highly-efficient organic photon-gated spectral hole burning material Zn-tetrabenzoporphyrin/crotonic acid/phenoxy resin (ZnTBP/CA/PhR) film. Extremely-deep holes were burnt on the broad $Q(0,0)$ band. Data writing, reading, erasing and long-term storage at 4.2 K were demonstrated. Photo-product was detected and laser induced donor-acceptor electron transfer was evidenced responsible for the hole formation.

Key words ZnTBP/CA/PhR, photon-gated persistent spectral hole burning, frequency-domain optical storage, donor acceptor electron transfer (DA-ET)