

无机材料 $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$ 光子选 通光谱烧孔

赵有源 陈凌冰 王国益 潘玉莲 钱红声 李富铭

(复旦大学物理系, 上海 200433)

张家骅 黄世华 虞家琪

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

提 要

本文报道了无机材料的 $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$ 的光子选通光谱烧孔. 文中叙述了光子选通光谱烧孔的机制. 在低温 4.2 K 下进行多孔烧孔和探测. 测量了孔的选通性和稳定性. 实现了孔的可擦除和重复烧孔. 测量结果表明, 处于 4.2 K 的 $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$ 样品, 在一个非均匀加宽轮廓内可实现 1×10^3 个以上数目的永久性光谱烧孔.

关键词 光子选通光谱烧孔, 无机材料, $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$.

1 引 言

激光光谱烧孔技术于 1971 年首次应用于原子和分子的光谱测量中^[1], 它可探测淹没于相对很宽的多普勒加宽吸收谱线中的原子或分子的精细或超精细结构. 1974 年, Kharlamov 等人^[2]在固体中得到了持久的光谱孔. 后来又在许多有机和无机体系中也观察到这种效应. 这种持久性光谱烧孔 (PHB), 不仅可用作固体材料的高分辨率光谱分析^[3], 还可应用于光的信息存贮^[4], 所以广为人们所重视.

有机体系的单光子烧孔已有不少报道^[5,6], 作者也曾对吡啶有机体系 THP/PMMA 的永久性光谱烧孔进行了研究和探讨^[7]. 单光子烧孔的最大缺陷在于经多次读出后, 会使有孔和无孔的差别变小, 这个因素限制了存贮数据可读的次数. 双光子光子选通光谱烧孔要同时用两个不同波长的光束照射才能完成, 而读出时只用一束减弱的光束, 因此不会发生读出时破坏原信息的问题. 本文报道在激光作用下以 Sm^{2+} 为激活中心的无机体系光子选通材料, 通过二步选择光电离, 在非均匀吸收线中引起持久性光谱烧孔. 对 $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$ 的一种新体系材料, 首次测得稳定的连续多孔烧孔, 并测量了它的孔宽, 选通比, 可擦除性等参数.

根据实验结果, $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$ 材料, 在 4 K 下进行编码烧孔数可超过 1×10^3 个, 这对于光子选通光谱孔在信息存贮中的应用是重要的.

收稿日期: 1992 年 4 月 27 日; 收到修改稿日期: 1992 年 7 月 1 日

* 国家科委 863 项目资助课题.

2 样品通性及选通原理简述

样品是用高温固相扩散方法制备的,一般用高纯 Sm_2O_3 , BaF_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaBr 等粉末试剂,按所需摩尔比配制混合研磨后放入 Al_2O_3 坩埚里,在还原气氛下高温烘烤数小时后取出,骤冷至室温即成白色固体粉末材料.

Winnacker 等人最早发现 $\text{BaFCl} : \text{Sm}^{2+}$ 具有光子选通光谱烧孔的性质^[8]. 选通光谱烧孔是用一窄线宽激光束在其 Sm^{2+} 的某些能级间选择性激发,使基态中与激光频率共振的离子集达到激发态,同时用另一宽带光束(选通光)使部分离子再受激离化成为三价离子 Sm^{3+} . 这样在 Sm^{2+} 的吸收谱中留下一个孔,孔的频率由第一束光确定.

$\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$ 样品有类似 $\text{BaFCl} : \text{Sm}^{2+}$ 的能级结构. 可用相似的方法,以 $^5D_1 - ^7F_0$ 的跃迁进行光子选通烧孔,用 $^5D_0 - ^7F_0$ 的发射谱探测,如图 1 所示.

3 实验装置及步骤

由于样品是粉末状的,故实验中采用荧光法进行测试. 图 2 为实验装置示意图. Ar^+ 激光器 (Coherent INVA 10) 泵浦染料激光器 (CR-599-21), 染料(若丹明 B) 激光器单线运转, 线宽 1 MHz, 为扫描干涉仪用来监视染料激光器运转模式, 并经衰减片衰减至适当功率后作为第一步烧孔光. Ar^+ 激光波长 514.5 nm, 经分束片分出部分光束再经衰减作为第二步的选通光. 探孔时只用染料激光束, 此时激光束的功率约比烧孔光低一个量级. 44 W 单色仪测量激光波长. 荧光信号用光栅单色仪 (Jobin Yvon HR-1500) 和光电倍增管来探测. 信号经锁相放大器 (SR-510) 放大后可同时送入记录仪微型计算机 (ASTP286), 计算机对信号处理、存贮或者输出打印. 计算机经锁相放大器后可直接对染料激光器进行频率控制扫描. 样品置于液氮的低温杜瓦瓶中, 温度低至 4 K. 图中的 T 为烧孔时间控制器.

为精确了解样品能级结构和跃迁波长, 先用 Ar^+ 激光作为光源进行非选择性激发, 测量发射荧光光谱, 以便于确定要烧孔的波长及探测烧孔的荧光波长数值范围.

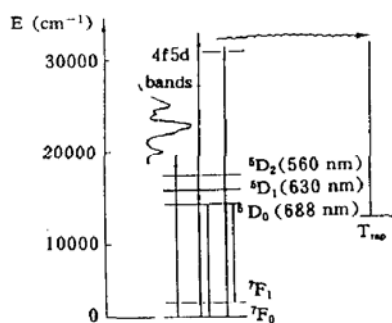


Fig. 1 Schematic energy level diagram for $\text{BaFCl} : \text{Sm}^{2+}$ showing hole burning scheme for some $4f^6$ excited electronic states and indicating scheme principle emission detected during read-out for each

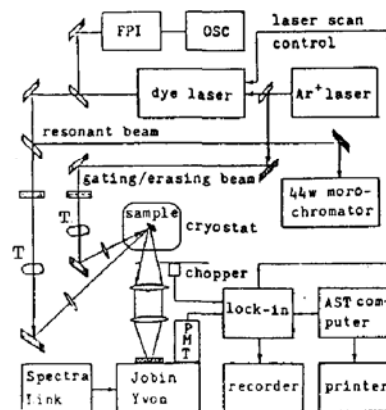


Fig. 2 Schematic illustration of experimental arrangement for hole burning and detection

本文选择 $^5D_1 - ^7F_0$ 为烧孔跃迁能级, 在烧孔前先测量 5D_1 能级的激发光谱, 方法是将染料激光波长调谐在 5D_1 能级中心波长附近扫描, 接收 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 或 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发射的荧光, 从而获得

$^5D_1 - ^7F_0$ 在低温下的非均匀线宽度. 进而在此非均匀宽度内的不同位置上烧出多光谱孔.

探孔时, 只要将染料激光器的光减弱, 再作一次类似烧孔前的 5D_1 的激发谱, 从谱图中可看出烧孔与否.

4 实验结果及讨论

材料研究表明, 使用混晶方法可使材料的激活中心的非均匀线加宽扩展. 如 $\text{BaFCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 作基质, x 从 1 变到 0. 材料仍是单一晶体相, 随着 Br 的含量增大, 晶格常数变大. 以致造成 Sm^{2+} 离子吸收线中心频率移动. 在 $x = 0.5$ 时, 非均匀加宽达到最大.

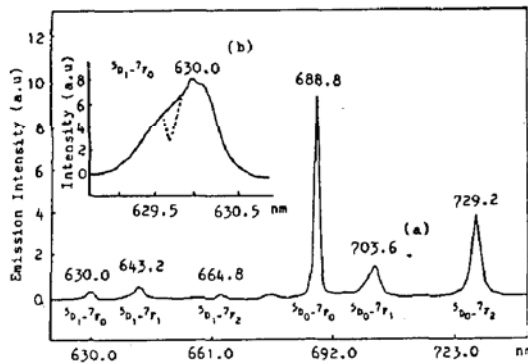


Fig. 3 (a) Fluorescence spectra of $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$ at 4 K. (b) Excitation spectra of $^7F_0 - ^5D_1$ transition before (solid line) and after (dotted line) gated hole burning with dye laser linewidth of 7.6 GHz

图 3 是 $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$ 的粉末样品, 室温下用 514.5 nm 波长的 Ar^+ 激光束进行非选择性激发后得到的荧光发射谱. 图的上部是用染料激光, 波长 630.0 nm 左右, 对 $^7F_0 - ^5D_1$ 跃迁选择激发的激发谱. 此谱的探测是将单色仪缝宽达到最大 3 mm, 波长在 688.8 nm 左右处接收 $^5D_0 - ^7F_1$ 的荧光. 由于在 $\text{BaFCl} : \text{Sm}^{2+}$ 中掺入了 Br, 使之 $^5D_1 - ^7F_0$ 非均匀加宽的半宽度在 4.2 K 下达到 0.9 nm, 相当于 700 GHz 以上, 这比 $\text{BaCl} : \text{Sm}^{2+}$ 的 13 GHz 宽得多. 实验中用宽带激光 (线宽 0.01 nm), 波长 629.9 nm, 光斑直径 3 mm, 对样品进行烧孔选通光为 Ar^+ 激光的 514.5 nm 线, 功率 30 mW. 在 688.0 nm 处对 $^5D_0 - ^7F_1$ 的发射荧光探测. 烧孔时间为 300 sec, 得到一个宽带烧孔 (图中虚线所示), 孔深约 50%, 孔宽近 0.05 nm. 这说明此材料有很好的烧孔性能. 另外亦看出, 若要在非均匀加宽的轮廓中获得多孔烧孔, 就必须用更窄线宽的激光进行. 图 4 是单光束 (烧孔光) 和双光束 (烧孔光 + 选通光) 在 20 sec 时间内烧孔的结果. 烧孔光功率密度是 2.2 W/cm^2 , 选通光功率密度 0.8 W/cm^2 . 从此图得到双光子选通烧孔面积与单光子烧孔面积之比约为 30. 当然控制两光束的功率密度与烧孔时间还可提高选通比.

从实验中看出单束光还是有烧孔效应, 尽管此效应很弱. 这实际上单光束的双光子过程, 两个烧孔光的光子使 Sm^{2+} 离子激发到近电离态, 因而使 Sm^{2+} 具有一定的几率使电子离化出来而烧孔. 若选择低的烧孔能级和改进材料, 将得到更高选通比, 并克服单光子烧孔现象.

图 5 是染料激光线宽 1 MHz 波长 630.3 nm, 功率 11 mW, 选通光波长 514.5 nm, 功率 2 mW. 光斑直径 3 mm, 在不同的频率上烧三个孔, 烧孔时间为 30 sec、60 sec、80 sec, 探孔时的激光频率扫描范围 2 GHz, (图中对应 1 GHz 范围), 它们的孔宽分别是 70 MHz, 85 MHz, 120 MHz, 孔深分别是 11%, 15% 和 31%. 所得孔宽、孔深与烧孔时间的关系与有机材料烧孔有类似之处.^[8]

图 6 是对应波长 629.70 nm 的轮廓中部的 6 GHz 频率范围内的 15 孔的烧孔. 结果看出 15 个孔全部清晰, 孔宽 120 MHz, 两孔间距约 300 MHz.

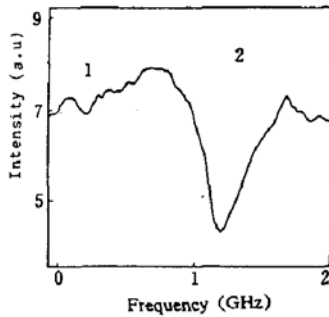


Fig. 4 A comparison of a single photon burning with photon-gated hole burning showing a gating ratio of 30

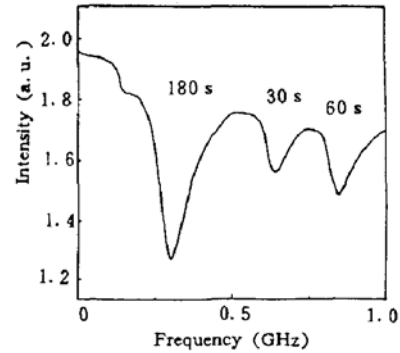


Fig. 5 The relation of hole depths and hole width to burning time

图中第 8 和第 9 孔的位置处在高于其它孔的荧光强度的位置上. 这是由于样品浸泡在低温液态氮中, 液氮由于热蒸发而不断冒泡, 偶尔也有大的汽泡出现在光路上引起荧光强度较大起伏. 尽管如此, 在起伏内所存贮的信息孔还是清晰可见. 若使液氮保持热蒸发稳定, 不产生大的汽泡扰动, 所得信号的信噪比就提高. 如图 7 曲线所示.

图 7 是波长 630.02 nm 对应非均匀加宽轮廓边旁的 8 孔烧孔. 从结果可看出烧孔全部烧出, 孔清晰, 孔深比基本一致为 12%, 孔宽与孔间距与 15 孔烧孔一样. 我们在轮廓的另一边旁也进行了 8 孔烧孔, 得到了同样的结果. 在图 3 可知, 非均匀线宽达 0.9 nm 以上, 即大于 700 GHz. 若以每个孔的宽度 120 MHz, 两孔间距为 300 MHz, 我们从中可推算出在这非均匀加宽内烧出 1000 个以上数目的孔. 当然每个孔越窄, 可存贮的信息孔就越多.

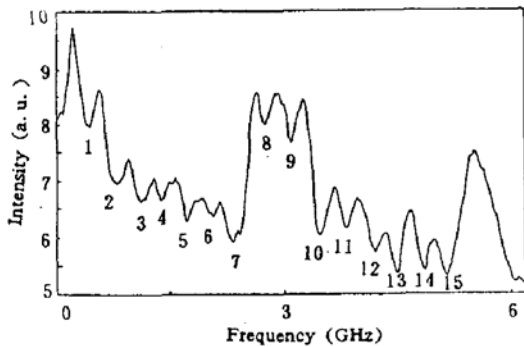


Fig. 6 Fifteen holes burned near the center of $^5D_1 - ^7F_0$ transition at wavelength 629.72 nm, laser scan range was approximately 2 GHz

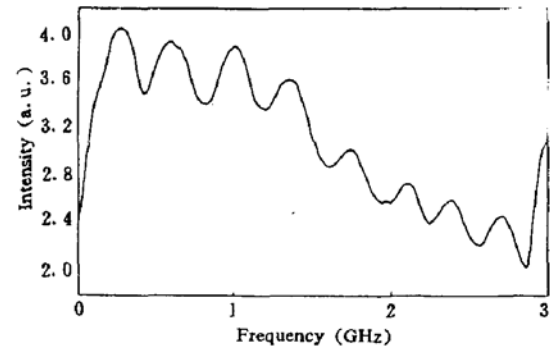


Fig. 7 Eight holes burned in one of sides of $^5D_1 - ^7F_0$ transition profile

实验中研究了光子烧孔的擦除效应. 用 Ar^+ 激光 514.5 nm 照射已烧出孔的样品, 发现照射后原存贮的信息孔被擦除, 孔擦除后的样品还继续有写、读作用. 这种擦孔是由于 514.5 nm 的光将 Sm^{2+} 激发到 $4f^65d$ 连续带然后弛豫到 5D_1 亚稳态, 再吸收一个光子后被离化出一个电子, 此电子被 Sm^{3+} 俘获, 而产生填孔作用.

为了研究光子选通光谱信息存贮的稳定性, 我们用探测激光进行连续长时间的自动扫描探测. 图 8 是烧出的多孔在半多个小时连续探测后所记录的数据的一部分* (图中示出 5 次连续扫描, 每次扫描 3 GHz, 时间 25 sec). 此结果说明, 光子选通烧孔所得的光谱信息可长久保

* 如果低温条件下, 激光器稳定, 可扫描更长时间.

持. 其稳定性好. 这也大大优于单光子烧孔信息经多次探测会被擦除的结果.

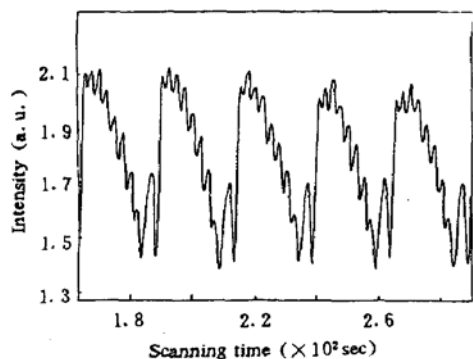


Fig. 8 The stability of photon-gated spectral hole burning was detected by repeated scanning of 3 GHz/25 sec of the laser over the burning range

5 结 论

从测量结果显示, 用混晶方法获得的材料, 可使非均匀加宽扩展. $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 材料在本实验测量中达到大于 700 GHz 的半宽度, 大大高于 $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{2+}$ 晶体的 13 GHz 结果.

本文首次实现在非均匀加宽的轮廓的边旁和半部进行连续的 8 孔和 15 孔烧孔, 烧出的孔清晰, 信噪比高. 同时首次进行长时间的连续探孔测量. 证明光子选通烧孔方法是获得长期和稳定的信息保存的优良方法.

实验的结果推知, $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 材料可在 4 K 温度下, 在一个非均匀加宽中烧出大于 1×10^3 个光谱孔的数目.

参 考 文 献

- [1] T. W. Hansch, M. D. Levenson, A. L. Schawlow, Complete hyperfine structure of a molecular iodine line. *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **26**(16):946~949
- [2] B. M. Kharlamov, R. I. Personov, L. A. Bykovskaya, Stable "Gap" in absorption spectra of solid solution of organic molecules by laser irradiation. *Opt. Comm.*, 1974, **12**(2):199~193
- [3] R. I. Personov, Eds. V. M. Agranovich, A. A. Maradudin, Site selection spectroscopy of complex molecules in solution and its applications. In: *Spectroscopy and excitation dynamics of condensed molecular systems*. Amsterdam: North-Holland, 1983:555~619
- [4] W. E. Moerner, W. Lenth, G. C. Bjorklund, Ed. W. E. Moerner, Frequency domain optical storage and other applications of persistent spectral hole-burning. In: *Persistent spectral hole-burning: Science and applications*. Berlin: Springer-Verlag, 1988:251-307
- [5] B. Dick, High-contrast polarization spectroscopy of photochemically burned spectral holes in amorphous solids: Potential for fast optical storage. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **143**(2):186~192
- [6] N. Kishii, N. Asai, K. Kawasumi et al., Photochemical hole burning of tetraphenylporphine derivatives. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **52**(1):16~17
- [7] 陈凌冰, 赵有源, 李富铭, 卟啉类有机体系 THP/PMMA 的永久性光谱烧孔. *光学学报*, 1992, **12**(4):336~341
- [8] A. Winnacker, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, Photo-gated hole burning: a new mechanism using two-step photoionization. *Opt. Lett.*, 1985, **10**(7):350~352

**Photon-gated spectral hole burning study on inorganic
material $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$**

ZHAO Youyuan CHEN Lingbing WANG Guoyi QIAN Hongsheng
PAN Yulian LI Fuming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

ZHANG Jihua HUANG Shihua YU Jiaqi

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

(Received 27 April 1992; revised 1 June 1992)

Abstract

Investigations of photon-gated spectral hole burning and its mechanism for the inorganic material $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$ are presented. Multiple holes burning, hole erasing and repeatable hole burning were realized. Gating ratio and hole stability were also measured. The experimental results indicated that more than 1×10^3 persistent spectral holes within an inhomogeneously broadened absorption band of $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$ at low temperature of 4 K could be burned.

Key words photon-gated spectral hole burning, inorganic material, $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Sm}^{2+}$.