

频域中固体多重光谱烧孔研究*

赵有源 潘永乐 尹榆 陈棱冰 王瑞生 李富铭

(复旦大学物理系, 李政道物理研究室, 三束材料改性国家实验室, 上海 200433)

姚绍明 张曼华

(中国科学院北京感光化学研究所, 北京 100101)

摘 要 报道固体选通光谱多重光谱烧孔研究的新进展, 分析影响多重烧孔形成的一些主要因素, 首次报道了在有机材料 ZntbP/CA/PhR 的非均匀加宽线内获得一次连续烧出 100 多光谱孔的结果, 还进一步报道用窄带激光获得更窄线宽的光谱烧孔的情况。

关键词 光子选通, 多重光谱烧孔。

1 引 言

自从 1974 年 Kharlamov 等人^[1]首先在有机分子材料中发现持久光谱烧孔现象以来, 固体的光谱烧孔研究已引起人们越来越浓厚的兴趣, 现在已形成一个新的研究领域。这是由于固体的光谱烧孔, 可被视为固体的高分辨率光谱, 观察固体在外场(电场, 磁场, 力和温度等)作用下其微结构受到的影响, 另外它可用于分子群的信息存储^[2], 使传统的光盘二维信息存储发展成包含频率域在内的三维 (x, y, f) 的信息存储, 使存储密度提高几个数量级, 达到超高密度存储。这正是人们在固体材料光谱吸收带内研究多重光谱烧孔的目的。

持久性光谱烧孔有单光子烧孔^[3]和双光子烧孔等方法。单光子烧孔的方法较为简便, 但其存在的一个主要缺点是在探孔时也有弱的烧孔现象, 多次探孔的结果将会使原先烧出的孔越来越浅, 最后破坏原来的存储信息。目前发展的双光子选通光谱烧孔, 是一束光作为频率选择激发的烧孔光, 另一束作为选通激发光, 仅在两束光同时出现时才能形成烧孔, 而探孔时仅用一束频率可调的激光探测, 因为没有选通光的出现而不会产生新的烧孔现象, 达到信息可永久保存的目的^[4]。对于选通光谱材料, 虽然已发现了好多种, 但是至今未能获得令人满意的可用于信息存储的烧孔结果, 特别是在一个非均匀加宽的吸收带内目前只能烧出几个孔, 还未能真正烧出多重光谱孔。作者认为其困难为: 1) 选通光的出现对已烧出的孔也有擦除效应; 2) 光谱写孔的边带激光弛豫效应对于孔的形成有很大的影响。

本文将不仅分析影响多孔成孔的因素, 而且报道在固体光谱烧孔中, 在一个非均匀加宽轮廓内, 首次获得了一百多个光谱孔的结果。同时, 讨论窄带激光光谱烧孔等问题。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1994 年 9 月 22 日; 收到修改稿日期: 1995 年 1 月 19 日

2 实验结果

实验装置如图 1 所示, 样品浸在液氮杜瓦瓶中, 温度为 4K°, Ar⁺ 激光器(INOVAIO)单线 514.5 nm 泵浦若丹明 B(CR599-21)连续染料激光器。宽带时线宽 0.01 nm, 窄带运行时线宽为 1 MHz, 作为烧孔光束及探测光束, 部分 Ar⁺ 激光分出来作为选通光。这两束光共线通过一个声光调制器 AOM, 声光调制器作用是将光束在时间上调制, 以获得所需要的时间间隔的连续激光束。染料激光的波长用精度为 0.001 nm 的波长计测定, 波长可连续自动显示在计算机上。探测光谱孔时, 探测光束由一光电倍增管接收, 并被送入锁相放大器后再输入计算机存储、显示或送入记录仪记录。单色仪 JOBIN YVON 用来测量样品的吸收光谱曲线。

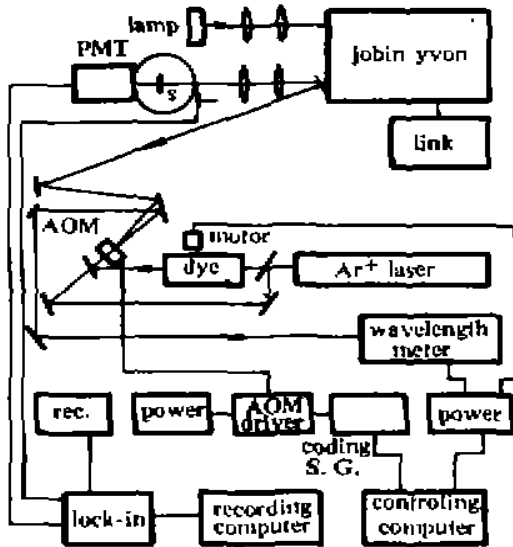


Fig. 1 Experimental setup for photon-gated persistent spectral hole burning

在光子选通光谱实验中, 发现无论是有机还是无机固体材料, 都存在单光子烧孔现象, 但单光子烧孔效率很低。若在同样烧孔光功率密度和烧孔时间条件下, 加上选通光后会大大提高烧孔效率, 得到很深的孔。图 2 是无机烧孔粉末材料 BaFCLBr : Sm³⁺ 单光子和双光子烧孔结果。加了选通光后的选通比约 30。

选通光的存在大大提高烧孔的效率, 帮助烧孔迅速形成。但它的存在也会对已经烧出的孔进行擦除, 过大的选通光会有较强的擦除效应, 使前面烧出的孔变浅甚至消失。图 3 就显示出这种边烧边擦的效应。曲线是在烧孔光功率为 0.8 W/cm²、选通光功率为 2.2 W/cm²、每个孔的烧孔时间为 20 s 下获得, 从图可看出在烧孔过程中, 当烧出第四个孔后, 原先第三个孔已从孔深 38% 下降到 23%、第二孔下降到 14%、第一个孔则下降到 8%。

对于有机材料也发现有类似的擦除效应。此例显示出多重烧孔的困难及其选通光及烧孔光强度比值的重要性。

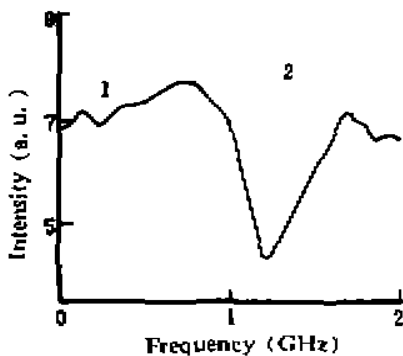


Fig. 2 A comparison of a single photon hole burning with photon-gated hole burning showing a gating ratio of 30

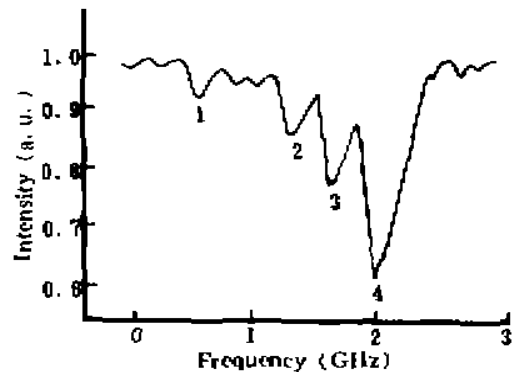


Fig. 3 Four holes burnt successively under extreme burning conditions demonstrating the erasure effect of burning light

在多重烧孔的实验中, 发现依次烧孔所沿的波长变化方向与成孔的结果很有关系。图 4 是有机材料 Zntpbp-Zntpbtp 的多孔烧孔结果。曲线 a 是第一次烧孔, 从短波长向长波长方向依次烧出七个孔。七个孔是明显的, 它们的孔深基本相等。曲线 b 是第二次烧孔, 方向是从长波向短波方向, 依次在上次烧孔波长位置进行, 烧孔的功率和时间相同, 这次烧孔的结果除

了原先第一个孔外，其它的孔不但没有加深，反而相对变浅了，这正是一种填孔现象。曲线 c 是第三次烧孔，是再次从短波长向长波长方向烧孔，每个孔的深度又相对加深了。图中曲线 g 是烧孔前的材料的透射曲线。以上每次烧孔的光功率为 20 mW/cm^2 ，选通光功率为 40 mW/cm^2 ，每个烧孔时间为 100 s ，从此图看出，填孔效应对多孔烧孔的影响，也看出依次烧孔的方向具有一定的重要性。

图 5 是 Zn-tertrabenzoporphin/Crotonicacid/Phenoxy resin (Zntbp/CA/PhR)，一种给体-受体电子转移烧孔机制的有机光子选通光谱烧孔材料的单个光谱孔。图中的虚线是烧孔前的样品吸收的本底。从图可看到一个相对很强的零声子线。在零声子线边旁的短波部分有一明显的声子伴孔，而长波部分是较为宽的赝声子伴孔。它们的峰值各距零声子线的中心约 0.35 nm 和 0.4 nm 。此曲线说明此样品的杂质与基质之间的电声的耦合非常弱，具有深而细锐的零声子孔。而长波部分较为明显的赝声子伴孔的出现是填孔效应的主要原因之一。

考虑到以上对多孔成孔的影响因素之后，应该选择适当的烧孔光强度及它与选通光强度之比。取选通光强对烧孔光强比值在 1.4 到 2.0 之间，沿着波长增加的方向进行多孔烧孔，多次获得了多重度烧孔。图 6 给出了选通光谱烧孔的透射谱，照射到样品上的烧孔光功率和选通光功率分别在 $14 \sim 26 \text{ mW/cm}^2$ 和 $33 \sim 40 \text{ mW/cm}^2$ 之间，每个孔对应的烧孔时间是 100 s ，每个孔之间波长间隔相等，烧孔的时间和波长都是通过计算机编程后自动控制逐个烧孔。由于激光染料波长所限，比 622 nm 更短波长不能获得足够强度激光而未进行烧孔。从图中可看出，从 622.0 nm 到 636.0 nm 约 360 cm^{-1} 的几乎整个非均匀加宽吸收线内，得到了 100 多个的多重光谱烧孔。平均孔宽 1.32 cm^{-1} ，两孔间隔约为 3.6 cm^{-1} ，分得很清楚。附在图中的曲线显示出其中一小部分孔的细节。孔的相对深度由烧孔效应引起探测光透射强度改变值 ΔI 与烧孔前透射的探测光强度值 I 的比值表示，得到孔的相对深度约为 $15\% \sim 30\%$ ，在不同的波长范围内，由于烧孔效率及吸收不同，因而深度有所不同。

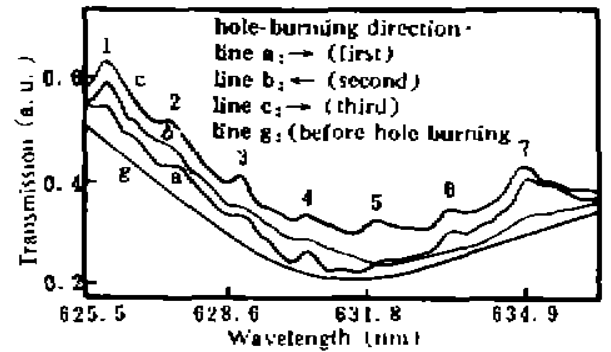


Fig. 4 Seven holes burnt successively in direction along the line of wavelength demonstrating the hole-filling effect

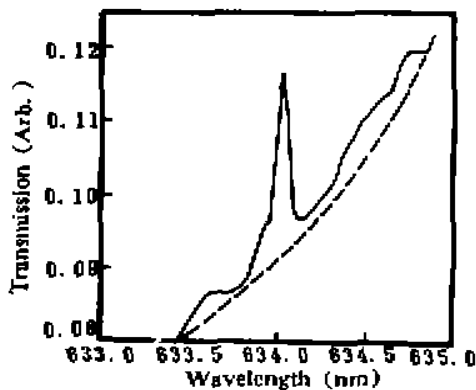


Fig. 5 A single hole transmission spectrum of Zntbp/CA/PhR at temperature of 4 K

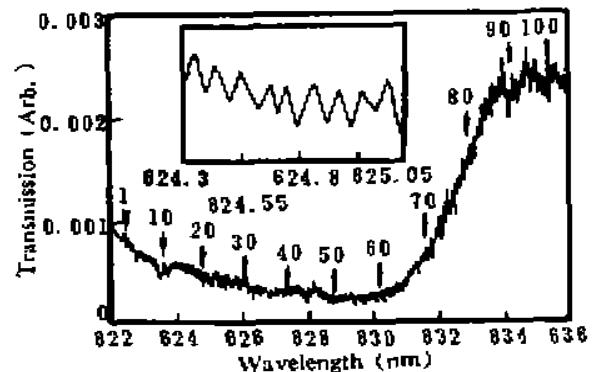


Fig. 6 Multiple photon-gated spectral holes burnt in the inhomogeneously broadened absorption band

图 6 中 100 多烧孔结果是使用宽带染料激光(线宽 0.001 nm)获得的。很明显，如果用一

个非常窄的线宽激光作为烧孔光进行烧孔, 在一个非均匀加宽吸收带内, 就能得到更多更窄的烧孔。作者曾对此材料进行窄带烧孔, 染料激光器的线宽为 1 MHz, 烧孔光的功率为 0.1 mW/cm², 选通光的功率为 10 mW/cm², 烧孔时间 60 s, 在波长 629.7 nm 处, 得到一窄的光谱烧孔, 其孔宽为 8.0±0.5 GHz, 此孔宽是上面宽带烧孔的 0.2 倍。这就意味着在同样宽的非均匀加宽谱线范围内, 可得到比上面多得多的光谱孔。

3 讨 论

在图 2、图 3 中, 看到选通光谱的存在不仅能帮助孔的形成, 而且它也有擦除效应。对于无机材料曾在文献[7]进行过讨论这种擦孔效应, 在有机的选通光谱材料中, 如 Zntbp/CA/PhR, 作者认为, 烧孔是电子给体 Zntbp 通过高激发三重态 T_n 将激发的电子转移给附近的受体(CA)分子, 是 Zntbp 电离成为 Zntbp⁺ 造成在激发波长的 Zntbp 分子浓度下降形成“孔”, 同时样品中生成 Zntbp⁺ 离子。这多余的正电荷成为强的电子陷阱, 当 Ar⁺ 激光照射产生的电子被烧孔产物正离子捕获后, 使 Zntbp⁺ 还原成 Zntbp, 发生了填孔。而给体不同局域环境的分子吸收 Ar⁺ 激光后, 则电离成 Zntbp⁺, 使样品基态宽带内分子数减少或漂白。背景吸收减少, 也使得原来烧出的孔的深度相对变浅, 这两个过程会最终导致孔被擦除, 因此在多孔烧孔过程中, 选择合适的选通光密度是重要的。

在图 4 结果中, 看出选择烧孔光的波长扫描方向是重要的。如曲线 b 所示, 若沿着从长波向短波方向依次烧孔, 稍后的烧孔过程会导致前面长波处原先的烧孔出现填孔效应(这不仅是选通光的擦除效应)。为了解释这个原因, 可先看图 5 的单孔的线型, 在零声子长波边旁的赝声子伴孔是主要的伴孔, 此伴孔的带宽。实验和理论模拟证实: 在从长波长向短波长方向依次烧孔时, 每烧出一个新的零声子孔时, 宽的赝声子伴孔就会使孔的周围(主要是长波边旁)透射背景提高——漂白, 因而造成在相对此新孔的长波处, 原先已烧出的孔的孔深相对变浅, 随着烧孔的数目增多, 原先的烧孔相对变得越越浅, 因而长波处的孔会填去。而若从短波向长波方向烧孔, 新孔总是基于前面的所烧孔所引起吸收背景改变的基础上再烧孔, 因而避免了赝声子伴孔的填孔效应。

图 6 的 100 多孔烧孔结果, 表明了这种材料在整个非均匀加宽轮廓内, 可以烧出多孔。若要提高每个孔的深度, 只要将孔与孔之间间隔相对加大, 以保证在每孔达到最深深度即可, 这已在另一实验中得到证实。

多次实验发现, Zntbp/CA/PhR 都能得到多孔烧孔的结果, 每次实验在低温条件下可长期保存。显示出它的良好重复性和稳定性。

结 论 选择较低的烧孔光功率、适当的选通光与烧孔光的功率比, 不仅可以获得较高烧孔选通比, 而且可以减少由于选通光的作用使已烧成的孔被擦除。另外对确定的烧孔材料, 要注意选择沿波长烧孔的方向, 以避免非选择激发的声子伴孔引起的填孔效应。对于 Zntbp 光谱烧孔体系的材料, 首次获得了在一个非均匀加宽的带内 100 多个真正的光谱烧孔, 如果用 1 MHz 窄带激光进行烧孔, 将可得到几百个到上千个光谱孔。

中国科学院长春物理所虞家琪教授的光存贮材料小组曾提供和本工作有关的部分材料, 作者在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] B. M. Kharlamov, R. I. Personov, L. A. Bykovskaya, Stable gap in absorption spectra of solid solution of organic molecules by laser irradiation. *Opt. Commun.*, 1974, 12(2): 191~193
- [2] H. W. H. Lee, M. Cenrtz, E. E. Marinero *et al.*, Two-color photon-gated spectral hole-burning in an organic material. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 118(6): 611~616
- [3] W. E. Moerner, W. Lenth, G. C. Bjorklund *et al.*, Frequency domain optical storage and other applications of persistent spectral hole burning. *Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications*. Berlin:Spring-Verlag, 1988: 251~307
- [4] J. Friedrich, D. Haarer, Photochemical hole burning: A spectroscopic study of relaxation processes in polymers and glasses. *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)*, 1984, 23: 113~140
- [5] M. Lannone, G. W. Scott, Gated photochemical hole burning in photoadducts of polyacenes. *J. Chem. Phys.*, 1986, 85(9): 4863~4866
- [6] Z. Zhang, L. Shi, J. Xie *et al.*, A new system of photo-gated persistent spectral hole burning material for frequency-domain optical storage. *Appl. Phys. (B)*, 1993, 58: 235~237
- [7] 赵有源, 陈凌冰, 王国益等, 无机材料 $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 光子选通光谱烧孔. *光学学报*, 1993, 13(4): 305~310

Multiple Spectral Hole Burning in Solids

Zhao Youyuan Pan Yongle Yin yu Chen Lingbing

Wang Ruisheng Li Fuming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Yao Shaoming Zhang Manhua

(Beijing Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

(Received 22 September 1994; revised 19 January 1995)

Abstract The recent advances in the study on multiple photon-gated spectral hole-burning in solids at liquid helium temperature is reported in this paper. The effects on the formation of multiple holes are analyzed and a spectrum of over 100 multiple photon-gated spectral holes burnt in an inhomogenous broadened absorption line is presented. A more narrower spectral hole determining a large multiplicity of high-density data storage is also discussed.

Key words photon-gated, multiple spectral hole-burning.