

TZT/AC/PMMA 体系光谱烧孔及激光诱导的填孔效应的研究

赵理曾 卢振中 张晓梅 冯宝华 张秀兰 张东香 聂玉昕

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

王夺元 胡凌志 何慧珠

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

(1994年3月9日收到; 1994年5月10日收到修改稿)

报道四苯并卟啉锌/芳晴/有机玻璃 TZT/AC/PMMA 体系光化学烧孔的光谱稳定性、多重烧孔及激光诱导的填孔效应。

PACC: 4265G

在基质-杂质系统中, 杂质分子电子吸收谱线的频率受它周围环境的影响, 分子所在微观局域环境的差别, 使固体材料中杂质分子的吸收谱线呈现非均匀增宽 Γ_{in} . 单个分子的吸收谱线是均匀加宽的, 其线宽 Γ_h 由电子激发态的寿命 T_1 和电子声子相互作用引起的失相 (dephasing) 时间 T_2^* 决定, 在低温下可以很窄. 非均匀增宽的谱线, 实际上是处于不同微观环境下的杂质分子的均匀加宽谱线叠加在一起的包络. 典型的非晶态材料中, 杂质的非均匀线宽 Γ_{in} 为数百个波数. 在低温 (液氮温度) 下, 用频率在非均匀增宽带内的窄带激光, 照射杂质-基质系统时, 激光将选择性地激发与其频率共振的亚组分子, 并通过光化学或光物理反应, 使其中一些分子长时间地不回到基态, 因而在原来的非均匀增宽的分子吸收带上, 相应激光频率处出现一个长时间稳定的孔——吸收的减小. 孔宽具有谱线均匀增宽的数量级, 这就是永久性光谱烧孔 (PSHB)^[1]. 在液氮温度下, 分子非均匀线宽与均匀线宽之比 Γ_{in}/Γ_h 可高达 10^3-10^5 . 这个比决定了 PSHB 的实验分辨率是极高的. 由于可消除非均匀增宽对光谱分辨率的限制, PSHB 已被证明是非常灵敏的分子探测器, 可用以研究非常微小的变化, 如外场引起的谱线频移等, 因此成为固体高分辨率光谱研究的重要手段. 另一方面, 大的 Γ_{in}/Γ_h 也说明可以在如此宽的非均匀增宽的线宽内, 烧出 10^4 或更多的光谱可分辨的孔, 借此可用于光学存储技术. 传统的二维光存储器件应用直径为 $1\mu\text{m}$ 的衍射极限激光, 存储密度可达 $10^8 \text{ bit} \cdot \text{cm}^{-2}$. 这已接近理论极限值. 如果把频率作为附加的存储维, 在非均匀增宽吸收线内的给定频率上, 以出现或不出现光谱孔作为二进制数“1”或“0”进行编码, 则在同一空间光斑上的存储密度将极大增加, 理论上可超过 $10^{12} \text{ bit} \cdot \text{cm}^{-2}$. 这种存储手段在许多国家已引起了广泛的重视. 研究开发 PSHB 材料是实现频率域光存储 (FDOS) 的关键任务.

光子选通 PSHB 对孔的形成加上了阈值,可克服单光子烧孔多次读取数据后引起失真的缺点,因此引起极大的兴趣。1987 年 IBM 公司 Moerner 等^[2]报道了有机给体-受体电子转移光子选通光化学烧孔 (PHB) 体系 TZT/ CHCl_3 /PMMA, 开创了用有机分子记录信息的新途径。图 1 给出该体系烧孔的原理图。第一个光子 λ_1 (选频光), 在给体分子 TZT 单重态 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁的 0-0 带非均匀带宽内, 选择激发与其频率共振的一组分子到 S_1 态, $S_1 \rightarrow T_1$ 的弛豫产额, 对于 TZT 来说可以高达 80%, 而 T_1 态又有很长的寿命 (约为 40ms), 因而形成大量分子布居 T_1 。处于 T_1 态的分子可吸收第二个光子 λ_2 (门控光) 跃迁到三重态 T_n , 然后或回到最低三重态 T_1 , 或转移激发电子到附近的受体分子而形成在 λ_1 处吸收很弱的基态 TZT^+ 。正是这最后的一个过程, 导致孔的形成。测孔时, 仅用强度衰减了的选频光探测样品的吸收谱, 不会引起光诱导的变化 (烧孔)。因此门控光对孔的形成有效地加上了一个阈值, 使得读出时不易擦除。

Moerner 的这个体系需用高浓度电子受体卤烷烃, 由于卤烷烃在常温下易挥发, 在制备样品过程中难于准确控制组份比, 影响烧孔效率。基于这种给体-受体电子转移光化学烧孔的机制, 我们设计了新的给体-受体电子转移体系 TZT/AC/PMMA, 其给体为取代四苯并卟啉锌, 受体为各种芳晴化合物, 基质为 PMMA。该材料克服了用卤烷烃作受体的缺点。实验表明该材料具有宽的可烧孔波长范围, 高的烧孔效率和门控比, 并可进行多重编码烧孔等一系列优点^[3,4]。本文报道该体系孔的光谱稳定性、多重烧孔、及对多重烧孔中发生的填孔现象的研究。

实验采用氩离子激光器抽运的环形染料激光作为烧孔的选频光, 门控光是氩离子激光输出的一部分。样品放在液氮杜瓦瓶中, 其温度保持在 4.2K。测孔时用强度衰减了的选频光 (约为烧孔光强的 (1—10)%) , 在以烧孔频率为中心的范围内扫描, 用电倍增管探测透过样品的光强, 并送往锁相放大器处理, 用计算机进行数据采集和分析, 同时用记录仪实时记录。

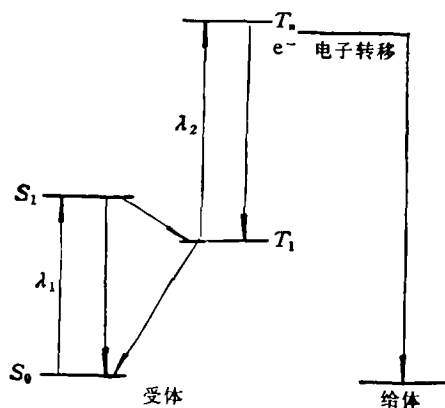


图 1 TZT/ CHCl_3 /PMMA 光子选通光化学烧孔原理图

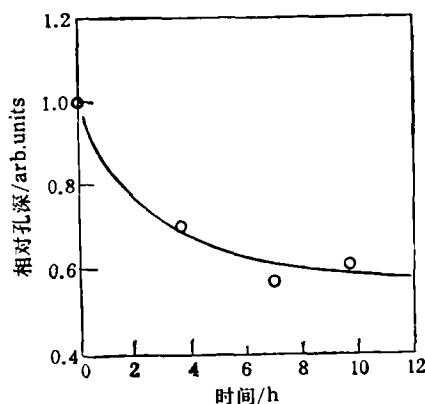


图 2 孔的寿命曲线

TZT/AC/PMMA 体系 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁的吸收峰位于 626nm, 非均匀吸收带宽约为 20nm, 可烧孔波长区域为 623—639nm, 孔深随波长缓慢变化。在吸收峰长波一边 10nm 范围内很容易烧出孔, 孔宽也窄。而在吸收峰短波一边, 可烧孔区域较窄, 孔宽较

宽。这可能是因为长波一边,零声子线的贡献是主要的,在短波一边声子边带占优势。由于零声子线决定孔的光谱选择性,因此在长波一边烧孔效率高。

为了进行频率域光存贮,孔的光谱稳定性是很重要的。图 2 显示初始孔深为 19% 的一个孔的寿命。孔深用 $\Delta A/A_i$ 表示,其中 A_i 为烧孔前烧孔波长 λ_i 处样品的初始光密度(样品透过率为 $T = 10^{-4}$), ΔA 为烧孔前后样品光密度的变化。图 2 中纵坐标是相对孔深,即时间 t 时的孔深与初始孔深之比。由图 2 可见,一开始孔深随时间 t 的增加而迅速减小,但在一定时间以后,孔深的变化趋向平缓。此实验受到杜瓦内液氮所能保存时间的限制。但从图 2 可见,该体系孔的寿命是很长的。这说明孔生成后,在低温环境、无外场作用下,逆向反应是小的。

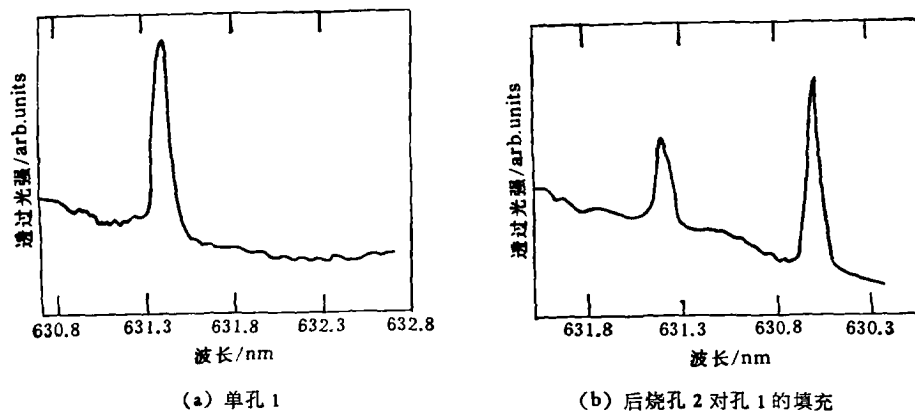


图 3 TZT/AC/PMMA 体系中的填孔效应

为了实现频率域光学存储,进行多重烧孔的研究是必要的。我们在液氮温度 4.2K 下,对 TZT/AC/PMMA 系统进行了多重烧孔的研究。实验中发现后烧的孔对先烧的孔有明显的填孔效应。图 3(a) 给出当选频光功率为 $120\mu\text{W}$, 门控光功率为 12mW , 烧孔时间为 1min 时,在 $\lambda_i = 631.4\text{nm}$ 所烧的一个典型的光谱孔,孔深 ($\Delta A/A_i$) 为 24%。图 3(b) 给出当在 $\lambda_i = 630.6\text{nm}$ 处,再烧一孔时的孔谱。此时第二个孔的孔深为 25%,而在 631.4nm 处的第一个孔的孔深明显下降为 12%。图 4 给出从 $632 \sim 630\text{nm}$ 波长范围内连续烧的 10 个孔。由图 4 可见,孔的深度随烧孔先后逐渐增加,最后一个孔的孔深最深,同时还可见最后两个孔之间孔深的变化最大,而较早烧的孔之间的孔深变化是较小的。实验证明 $630 \sim 632\text{nm}$ 这段波长范围是很容易烧孔的,且孔形成效率随波长的变化不大,因此在相同的烧孔条件下,孔深随烧孔波长的变化可以不考虑。以上实验结果说明,当进行多重烧孔时,发生了逆向反应引起的填孔现象。

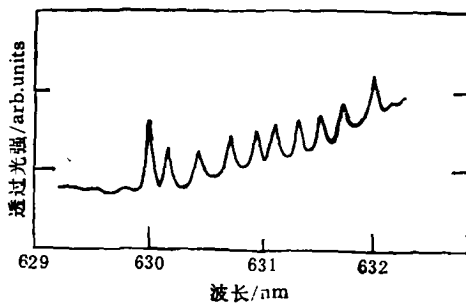


图 4 TZT/AC/PMMA 体系多重烧孔

为了寻找导致填孔的因素,进行了以下的实验.先在样品中烧一个光子选通光谱孔,然后分别用选频光 λ_1 和门控光 λ_2 照射样品,探测此孔深度的变化.实验结果表明,仅用 λ_1 辐照样品时,没有引起可探测的孔深变化.而 λ_2 的照射,使孔的深度明显下降.图 5 给出初始孔深 7% 的孔随 λ_2 辐照,孔深相对变化的曲线.开始时,孔深随 λ_2 的照射急剧下降,但是随着时间的增加,孔深的变化趋于平缓.这表明门控光对填孔起主要作用.实验发现孔的填充与初始孔深、 λ_2 光的功率 P_2 及波长、样品的光密度 A 值、给体与受体的浓度比及受体种类有关.实验还发现,当样品经长时间 λ_2 照射后,样品 S_0-S_1 吸收带呈现宽带透过率增高,并使以后进行的烧孔的效率降低.

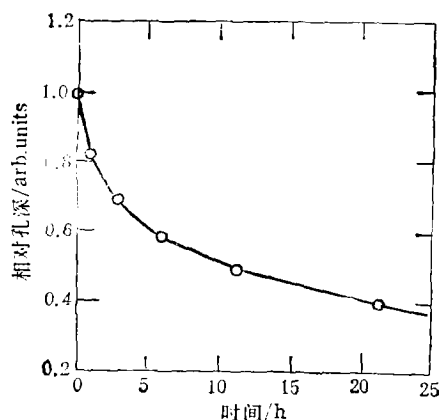


图 5 孔深随门控光辐照时间的变化
 $\lambda_2 = 514.5\text{nm}$; $P_2 = 25\text{mW}$

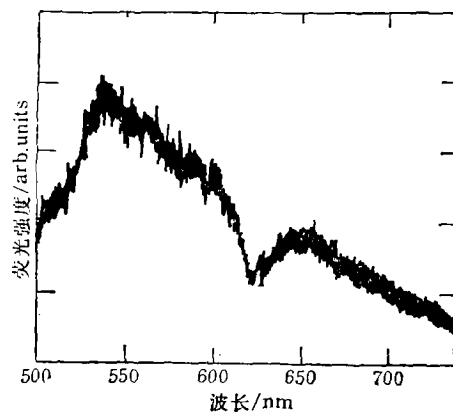
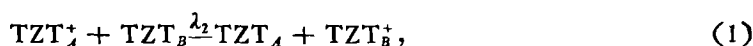


图 6 TZT/AC/PMMA 低温荧光谱
 $\lambda_{\text{激发}} = 488.0\text{nm}$

为了进一步弄清门控光的作用,测试了烧孔效率随门控光功率的变化,同时还观察了样品的低温吸收谱和荧光发射谱.实验发现,在进行光子选通烧孔时,当门控光功率 P_2 较小时,孔的形成效率随 P_2 的增加迅速提高,然而当 P_2 增大到一定程度后,烧孔效率变化平缓,并随 P_2 的进一步增大而下降.这表明门控光既有增强孔形成的作用,也会引起填孔的效应.低温荧光谱的结果进一步证实通过单重态吸收门控光,将诱导填孔效应.图 6 给出在 4.2K 温度下,用 Ar^+ 离子激光的 488nm 输出激发的 TZT/AC/PMMA 的荧光发射谱.由图 6 可见两个宽带峰,第一个峰的中心位于 536nm,第二个在 647nm 附近.根据相似的分子 ZnTBP 的荧光谱,单重态及三重态的吸收谱^[2,5],我们建议图 6 给出的荧光谱是 TZT 分子的 S_1-S_0 单重态荧光谱和 T_2-T_1 三重态荧光谱的叠加.其中 536nm 峰是 T_2-T_1 荧光(在室温下不可能观察到),而 647nm 峰属 S_1-S_0 荧光,这比文献所给的溶液状态下的 631nm 要往红移(在我们实验中样品是固体).由于所用样品在 625nm 附近 S_1-S_0 单态的吸收度较大,再吸收造成本实验中观察到的单重态荧光峰值的红移.由此推测,处于不同微观环境的 TZT 分子,可通过 S_0-S_1 高振动态吸收门控光 λ_2 ,然后分子将很快弛豫到它的最低振动态,这个吸收的带宽是很宽的.因此分子对 λ_2 的吸收没有光谱选择性.弛豫到 S_1 最低振动态的分子一部分可通过放出荧光回到基态 S_0 ,也可通过系间窜越(对 TZT 分子约 80% 的 S_1 分子)弛豫到最低三重态 T_1 ,然后通过磷光回到基态 S_0 ,或再吸收一门控光光子跃迁到激发的三重态 T_2 . 布居 T_2 .

的分子可通过发射荧光回到最低三重态 T_1 , 同时也可以将激发的电子转移给附近的受体分子, 使 TZT 分子电离成为 TZT^+ 离子。当样品没有进行烧孔时, 样品中的受体仅为 AC, 在这种情况下, λ_2 光的长时间照射, 将造成样品中在各种格位的给体分子 TZT 的浓度下降, 样品透过率在整个非均匀带宽内发生宽带增高。实验上比较 λ_2 照射前后样品吸收谱的变化, 已证实以上结论。而当样品已经进行了烧孔时, 样品中已生成 TZT^+ 离子, 由于有多余的正电荷, 它们将成为强的电子陷阱。当 λ_2 照射产生的电子被烧孔产物 TZT^+ 正离子捕获后, 则导致填孔效应。上述过程可用下式表达:



其中 TZT_A^+ 是在照射 λ_2 前, 通过烧孔产生的给体分子阳离子, 而 TZT_B 是代表具有不同局域环境的其余分子, 当(1)式所示的反应发生时, TZT_A^+ 还原成 TZT_A , 则发生了填孔, 而 TZT_B 电离成为 TZT_B^+ , 使基态 TZT 分子数目减少, 因此易使样品发生宽带漂白。

在多重烧孔时, 除了直接吸收门控光使前面已烧孔的孔深降低外, 后来烧孔过程中产生的电子, 如果被前面烧孔的产物 TZT_A^+ 离子俘获, 同样产生填孔效应。由于多次填孔, 相应越早烧的孔的 TZT_A^+ 的密度越低, 捕获电子的概率越小, 因而对再烧孔引起的填孔的敏感程度下降。而邻近最后一个孔的孔, 由于其相应的正离子密度较大, 因而相对最后一孔的孔深变化最大。

根据上述讨论, 为了尽可能减小门控光的填孔效应, 一方面应选择最佳烧孔光条件(辐照时间、功率及波长), 控制烧孔深度, 另一方面应选用合适的样品, 样品的光密度在烧孔波长处不要太大, 使烧孔生成物 TZT_A^+ 离子的密度较低, 减小它们捕获电子的概率。同时在门控光波长处, 样品的光密度应当尽可能的小, 以便尽可能减少通过 $S_0 \rightarrow S_1$ 单重态吸收门控光。增大受体(AC)对给体(TZT)的浓度比, 也将减小 TZT_A^+ 作为电子受体的作用。进一步研究样品的浓度效应并探索新的具有高的电子亲和能力的受体是必要的。

- [1] W. E. Moerner, *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications*, Springer Topics in Current Physics, Vol. 44(Springer, Berlin, 1988).
- [2] T. P. Carter, C. Brauchle, V. Y. Lee and W. E. Moerner, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987), 3998.
- [3] Lizeng Zhao, Xin Mi Xiulan Zhang, Dong Xiang Zhang, Zhenzhong Lu, Yuxin Nie, Duoyuan Wang, Linghui Hu, Huizhu He, Jie Xie and Junui Zhang, *Opt. Commun.*, **85**(1991), 453.
- [4] Duoyuan Wang, Lingzhi Hu, Huizhu He, Jianming Rong, Jie Xie, Junyi Zhang, Liang Zhao, Zhenzhong Lu, Xiulan Zhang, Dongxiang Zhang, Xin Mi, Yuxin Ni and Peixian Ye, *J. Opt. Soc. Am.*, **B9** (1992), 800.
- [5] B. Ehrenberg and F. M. Johnson, *Spectrochimica Acta*, **46A**(1990), 152.

PERSISTENT SPECTRAL HOLE-BURNING AND LASER INDUCED HOLE-FILLING IN TZT/AC/PMMA

ZHAO LI-ZENG LU ZHEN-ZHONG ZHANG XIAO-MEI FENG BAO-HUA

ZHANG XIU-LAN ZHANG DONG-XIANG NIE YU-XIN

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

WANG DUO-YUAN HU LING-ZHI HE HUI-ZHU

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

(Received 9 March 1994; revised manuscript received 10 May 1994)

ABSTRACT

An organic system, TZT/AC/PMMA, for photon-gated hole burning is reported. The hole stability and multiple hole burning are studied. Laser induced hole-filling effect is examined. It is found that the gating light is responsible for this effect.

PACC: 4265G