

持续光谱烧孔和三维光信息存储

施履青 张忠麟

(北京航空航天大学应用数学物理系)

持续光谱烧孔 (Persistent spectral hole burning) 简称 PHB. 将 PHB 应用于光信息存储, 可以使光的频率成为新的存储维, 将传统的二维 (x, y) 光信息存储发展成为三维 (x, y, ν) 光信息存储. 与目前的光盘系统(记录密度限为 10^6bit/cm^2) 相比较, PHB 的三维光信息存储(以下简称 PHB 存储) 在理论上可以使记录密度提高三至四个数量级. 本文介绍了 PHB 和 PHB 存储的基本原理, PHB 材料及其研究现状.

在光存储技术中, 由于光的衍射现象, 光不可能聚焦在一个体积小于 10^{-12}cm^3 左右的材料上, 因此目前的光存储系统存在一个大小约为 10^8bit/cm^2 的存储密度上限. 与此相对应, 1bit 所占据的空间含有 $10^6 \sim 10^7$ 个分子. 如果我们能将一个分子用作 1bit 的存储元件, 这就可能在目前的光存储系统的基础上提高记录密度 $10^6 \sim 10^7$ 倍. 为了实现分子存储, 除了要求稳定性之外, 还要求具备选择或识别每个分子的方法. 持续光谱烧孔 (PHB) 技术正是利用光活性分子所处的周围环境不同而引起对应能量的差别来识别不同分子的. 但是, PHB 技术的分辨率并不太高, 一般来说, 对应于一个能量状态仍然有 $10^3 \sim 10^4$ 个分子, 因而 PHB 技术只能识别一个分子集. 应用 PHB 技术, 可以在一个记录斑点中通过对光的频率(或波长)的扫描来记录多重信息. 理论上估计, 多重度可达 $10^3 \sim 10^4$, 因而记录密度能达到 $10^{11} \sim 10^{12} \text{bits/cm}^2$.

自从 1978 年美国 IBM 公司的 G. Castro 等人提出将 PHB 应用于波长多重记录以来, 已有许多国家如日本、苏联、联邦德国和瑞士等, 对 PHB 光存储技术进行了积极研究. 我国也于 1987 年将 PHB 研究列入了高科技计划. 值得注意的是, 目前国际上对 PHB 的研究重点已由单光子转向双光子(即光子选通 PHB

存储)上来了.

一、PHB 和 PHB 光存储基本原理

能够产生 PHB 现象的物质系统必须由客体(光活性分子)和主体(透明固体基质)两部分组成, 客体分子均匀地分散在主体之中. 为了防止 PHB 过程中客体分子间的能量转移, 要求客体分子浓度小于 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{mol/l}$. 在这样的物质系统中, 客体的吸收谱可以用两类谱线来描述: 其一, 由于存在应力等外界因素, 同一类客体分子可以具有不同的局域环境, 不同的局域环境对应于不同谐振频率的基本谱线. 考虑到分子的量子态受到来自周围的微扰, 它们不可能保持无限长寿命, 因而基本谱线要展宽成带, 我们称它为均匀吸收带. 均匀吸收带的半宽度 $\Delta\omega_h$ 通常称为均匀线宽, 如图 1(a) 所示. 其二, 所有均匀吸收带的叠加形成了连续的整体展宽, 我们称它为非均匀吸收带, 它是总的客体吸收光谱. 非均匀吸收带的半宽度 $\Delta\omega_i$ 通常称为非均匀线宽, 如图 1(a) 所示. 在 $\Delta\omega_h \ll \Delta\omega_i$ 的条件下, 我们可以利用可调谐激光器, 在低温 ($< 10\text{K}$) 下将激光频率(或波长)调谐至非均匀吸收带范围内的任何一个频率 ν_L , 对 PHB 物质系统进行强辐照, 此时在测点中, 只有激发能与入射光能量相同的客体分

子才能被选择地激发, 然后进一步导致光化学变化(同时也伴随着光物理变化), 从而产生了一种与原来分子具有完全不同的电子结构的光化学产物. 在这基础上, 当用弱光去检测这个物质系统的光吸收谱时, 由于已产生光化学反应的客体分子对吸收已不作贡献, 因而在非均匀吸收带内, 与激发能量相对应的频率 ν_L 位置处, 光吸收减弱或消失了, 从而形成了缺口(光谱烧孔), 如图 1(a) 所示. 在同一测点上, 利用

可调谐激光器对非均匀吸收带范围内的频率进行扫描, 就会在同一测点上得到一系列的光谱孔, 可以按孔的有和无, 编译成二进制码“1”和“0”, 这就实现了 PHB 频率域内的多重存储, 如图 1(b) 所示. 其多重度取决于 $\Delta\omega_i/\Delta\omega_h$ 的比值. 理论上, $\Delta\omega_i/\Delta\omega_h$ 比值可达 $10^3 \sim 10^4$, 因而 PHB 存储可以将记录密度提高 $10^3 \sim 10^4$ 倍.

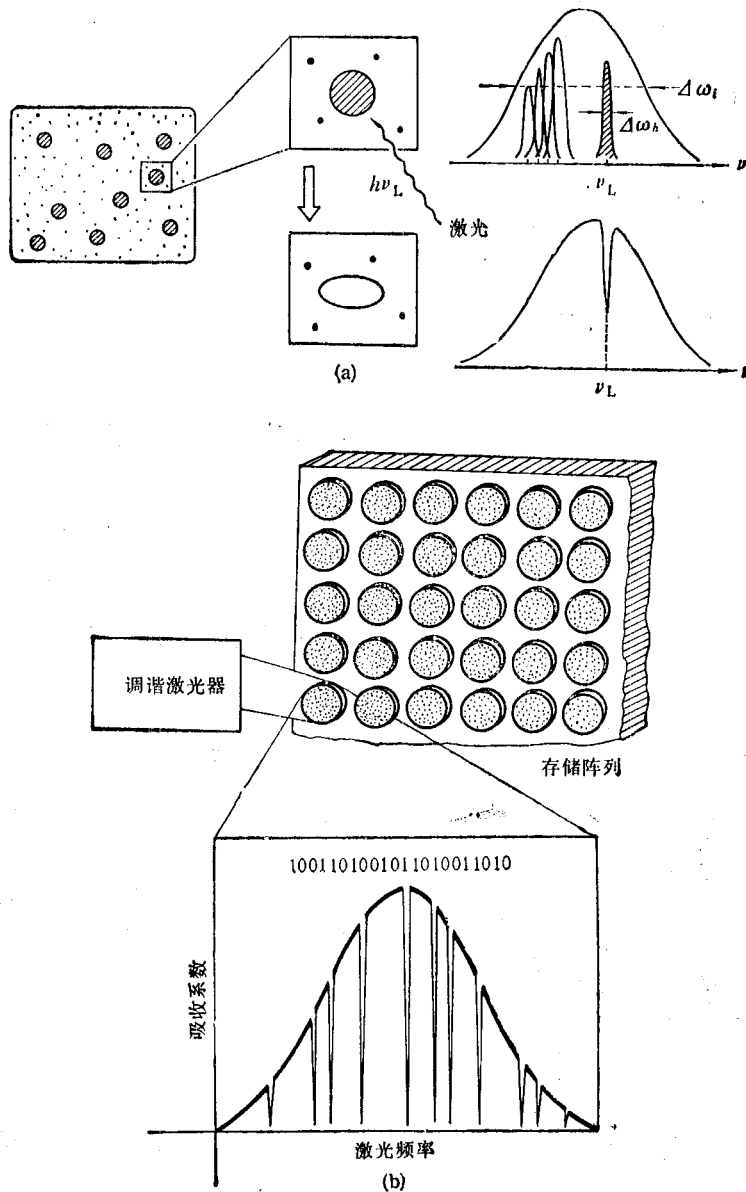


图 1 (a) 持续光谱烧孔的基本原理; (b) 频率域多重存储

二、PHB 材料和研究现状

1. 客体(光活性分子)

为了保持 PHB 存储的高密度和高速率存储的优点,作为 PHB 的客体应符合两点要求:(1)具有尖锐的光谱孔(即尽可能为零声子孔),它对应于纯电子跃迁,其对应的激发态是确定的,因此激发态的位能曲线要尽量位于基态的正上方如图 2(a)所示。图中横坐标为位形坐标。按测不准原理,激发态的寿命应是无限长。(2)具有高的光谱烧孔速率,即光化学反应极灵敏。显然,(1)和(2)的两点要求是不相容的,所以,将频率选择的单重激发态(S_1)作为光化学反应态是很难实现 PHB 的,必须进一步通过系间串越或隧道穿透转变到某一个准稳态(如激发三重态等),然后进行光化学反应,如图 2(b)所示,或者通过双光子过程,如图 2(c)所示。

与图 2(b)和图 2(c)相对应的材料分别叫做单光子和双光子(光子选通型)材料,下面就这两种情形分别举例说明。

(1) 单光子材料

只用一种频率的光就能产生 PHB 现象的材料叫单光子材料,单光子材料的 PHB 过程可用如图 3(a)所示的能级图来表示,其中波长 λ 是处在非均匀吸收带范围内,它起频率选择跃迁作用。为了弄清 PHB 存储的主要因素,目前对单光子 PHB 的研究仍然是必不可少的。按照光活性分子的结构和光化学反应的机理,可将单光子材料归纳成三类。

(a) 卟啉、酞菁 (H_2P , H_2Pc) 类

这类材料的分子结构如图 4(a)所示,在低温下存在两种异构体,当把它们放在 PMMA 或聚苯乙烯等基体中时,两种异构体的能量状态就有了差别,其对应的谱线相距 100cm^{-1} ,如图 4(b)所示,因而这类材料的 PHB 现象可解释为光诱导两种异构体之间的相互转变。如果将激光调谐至 A_1 谱线中某一频率,则在 A_1 的对应位置上就产生了光谱孔,如图 4(c)所示。最近,日本的 TORAY 工业公司 K. Sakada 等

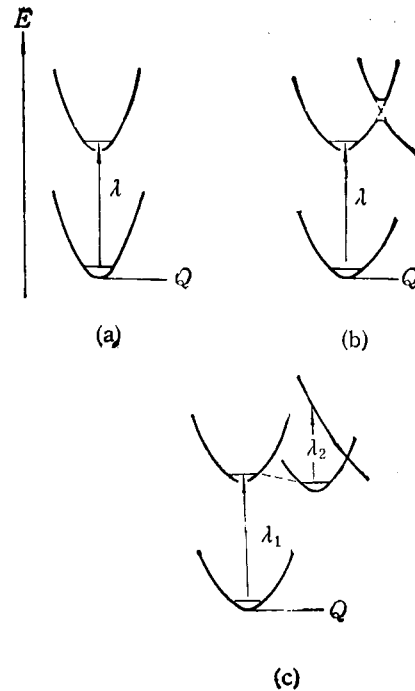


图 2 保持零声子光跃迁的光化学反应模型

人声称¹⁾,他们首次发现了液氮温度以上的 PHB,所用的材料是以 5,10,15,20-四[(对磺酸钠基)苯基]卟吩(TSPP)为光化学活性客体,并以聚乙烯醇(PVA)为基体。他们发现在 80K 的温度下,当用功率密度为 $0.6\text{mW}/\text{cm}^2$ 的连续激光(线宽小于 1cm^{-1})照射二分钟后,观察到半宽度为 16cm^{-1} 的持续光谱孔。该结果对于 PHB 存储的实用化无疑是有意义的。

(b) 酞菁(DAQ 及其衍生物)

酞菁分子的结构如图 5(a)所示,当它们处于 PMMA 或 $\alpha\text{-SiO}_2$ 等极性基体中时,PHB 的产生可以解释为光致氢键重排,即分子内部的氢键断开,然后与基体间形成外部键,从而形成稳定的光化学生成物,如图 5(a)所示。最近,日本三菱电机公司中央研究所的吉村求等人对不同的 DAQ 的衍生物以及不同的基体进行研究,发现了一个至今多重度最高的 PHB 系统,即 DAQ/PHEMA 系统²⁾,它对应的 PHB 实验结果如图 5(b)所示。激光功率密度为 $10\text{mW}/\text{cm}^2$,照射时间为 100s,在 572~580nm 的

1) K. Sakoda et al., International Meeting on Advanced Materials, (1988), R13.

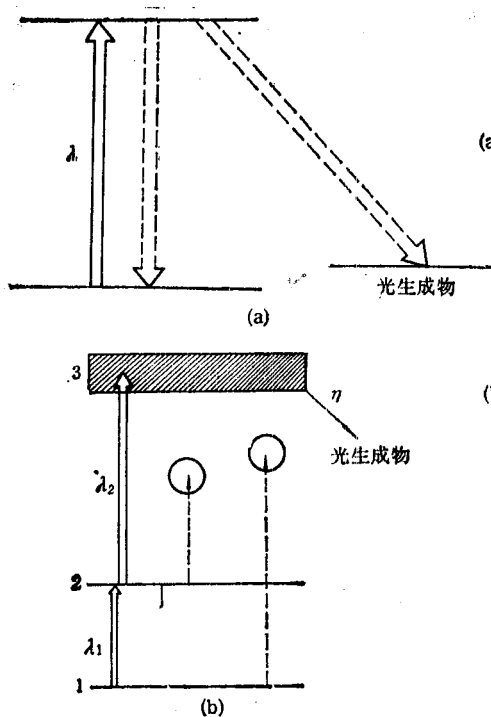


图3 PHB 材料能级图
(a) 单光子; (b) 选通型

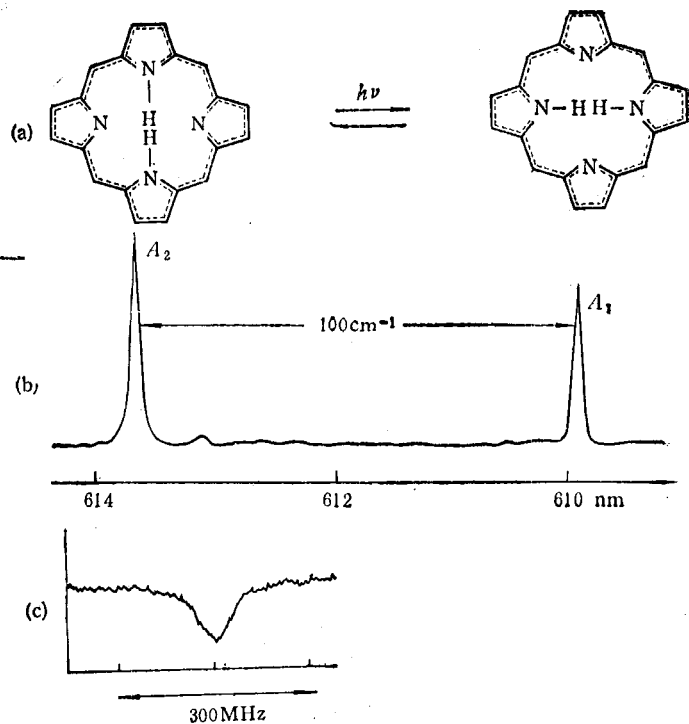


图4 H₂P 分子结构及其烧孔机理

波长范围内获得了 100 多个持续光谱孔。每个孔宽为 0.03nm (1.03cm⁻¹ 或 30GHz), 孔之间距离为 0.08nm, 从而获得了大于 10¹⁰bit/cm² 的存储密度。

(c) 其它化合物类

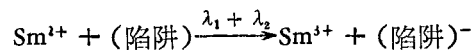
在碱卤化物的离子晶体色心中也发现了 PHB 现象^[2], 经研究, 其机理是属于光离解、电子转移和俘获。

(2) 双光子(光子选通型)材料

单光子 PHB 存储的缺点是没有反应阈值, 无论读出光是多么微弱, 它总是以同样几率引起光化学反应, 因而已被记录的信息在多次重复读出后会受到破坏, 所以从实用性来看, 必须采用光子选通型材料, 也即同时用两种频率的光才能产生 PHB 的材料。光子选通型 PHB 过程可用三能级图来表示。如图 3(b) 所示, 图中 λ₁ 起频率选择跃迁作用, 而 λ₂ 则起选通作用, 也即只有在 λ₁ 和 λ₂ 同时存在时才能写入信息, 而读出只是在 λ₁ 单独存在时就可进行, 因而不会破坏已写入的信息。表 1 列出了目前正

在研究中的几类光子选通型 PHB 材料。表中的选通比定义为选通孔深与未选通孔深的比值。

Sm²⁺:BaClF 系统的能级图如图 6 所示, 其中 ⁷F₀ 为基态, 三个最低的激发态 ⁵D₀, ⁵D₁, ⁵D₂ 为亚稳态, 它们各具有毫秒级的寿命。位于较高能量的增宽吸收带是由于向 4f⁵d 态跃迁而引起的。温度在 2K 时, 通过二步光吸收将电子激发到导带, 然后发生 Sm²⁺ 的电离, 电离后的电子被陷阱俘获, 由此在 ⁷F₀ → ⁵D₀ (687.9nm) 和 ⁷F₀ → ⁵D₁ (629.7nm) 吸收线内形成持续光谱孔。选通光采用比绿光更短的波长, 选通效率具有 2.5eV 左右的阈值, 所以该系统的选通型 PHB 过程可用以下光致电离反应来描述:



Sm³⁺ 在擦除过程中是作为被释放电子的陷阱。图 7 描述了 Sm²⁺:BaClF 系统光子选通 PHB 的典型实验结果^[3]。图 7 中 a 表示 ⁷F₀ → ⁵D₀ 的非均匀吸收带的半宽度为 13GHz; b 表示非均匀吸收带中的 500MHz 区域内烧孔前的情况;

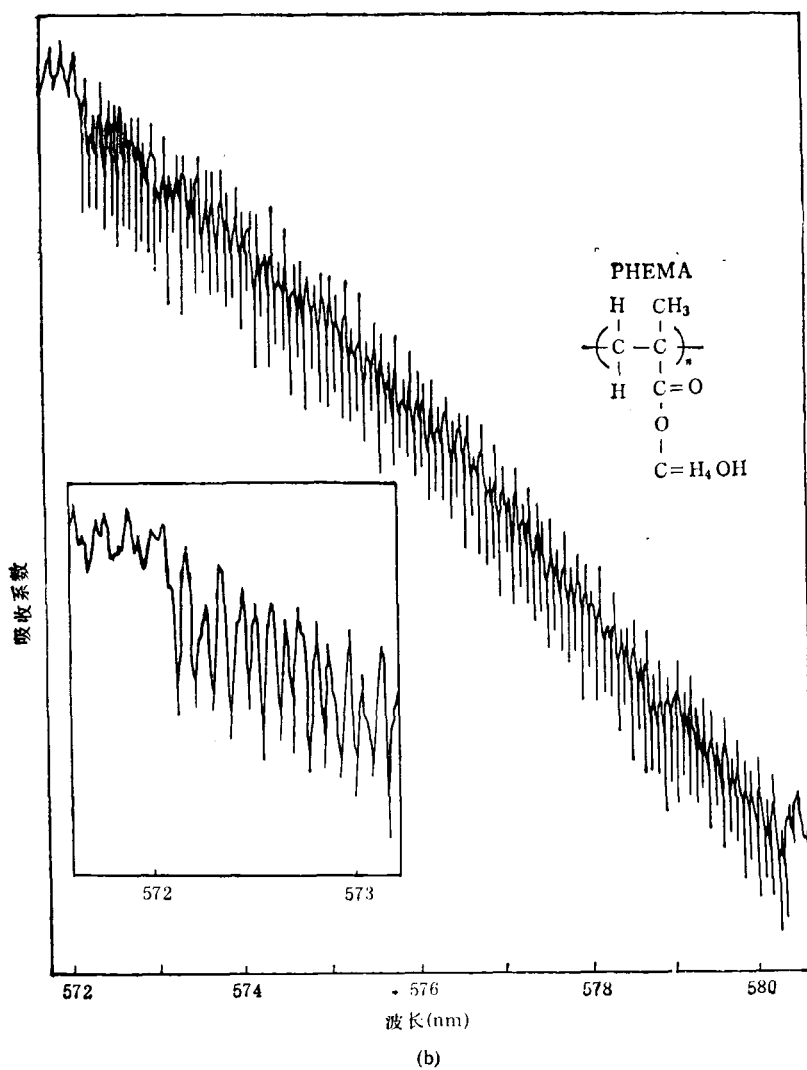
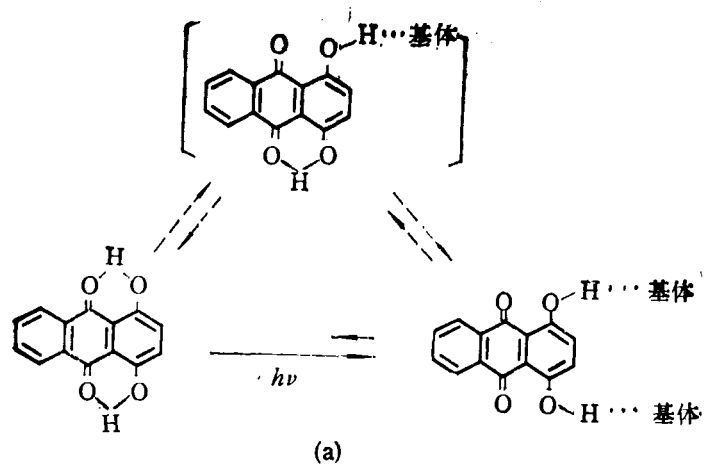


图5 (a) 醌茜 (DAQ) 结构及其 PHB 机理 (b) 在 DAQ/PHEMA 系统中持续光谱烧孔的特性

c 表示 0—220MHz 处用功率密度为 $2\text{W}/\text{cm}^2$ 的光照射 2000s 后的烧孔情况; d 表示在 0 位置附加上选通光 $\lambda_2 = 514.5\text{nm}$ (其功率密度为 $20\text{W}/\text{cm}^2$) 在三秒钟内形成的单孔, 此时对应的选通比为 10^4 ; e 表示间隔为 110MHz 的多重孔. 实验表明, $\text{Sm}^{2+}:\text{BaClF}$ 中的光子选通型 PHB 材料具有热稳定性好的特性, 也即在温度升到室温后再冷却到 2K 时, 仍能观察到与原来相同的孔, 且选通比大. 但是, 当烧孔温度提高到 77K 时, 该系统的均匀线宽增加了 300 倍, 因此比值 $\Delta\omega_i/\Delta\omega_n \sim 2$, 显然对高密度光存储无实用价值. 中国科学院长春固体物理研究所 $\text{Sm}^{2+}:\text{BaClF}$ 系统中加入了适量 Br 后所组成的新材料 $\text{Sm}^{2+}:\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 中发现, 该新材料在 77K 的温度下, 非均匀线宽 $\Delta\omega_i$ 增加了近 20 倍, 因而将烧孔温度提高到 77K 后, 在非均匀带内能烧出 20 个孔. 这是我国关于无机 PHB 材料的最早报道. 由于存在烧孔时间过长(达若干分钟)等问题, 所以离开实用化仍有很大距离.

将 $\text{TZT}/\text{CHCl}_3/\text{PMMA}$ 系统^[9]与 $\text{Sm}^{2+}:\text{BaClF}$ 系统相比较, 前者是以施体 (TZT) 和受体 (CHCl_3) 分子间电子转移为机理的光子

表 1 光子选通型 PHB 材料^[4]

系 统	选择波长 λ_1 (nm)	选通波长 λ_2 (nm)	擦除波长 (nm)	选通比
$\text{Sm}^{2+}:\text{BaClF}$	688	400~515	460~490	$10^4 \sim 10^6$
$\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$	696	<530	<480	20
$\text{Co}^{2+}:\text{LiGa}_2\text{O}_6$	600	≥ 660	<600	
$\text{Cr}^{3+}:\text{SrTiO}_3$	794	≤ 794	~780	
咪唑/硼酸玻璃	335	~400	<330	10~400
芘/硼酸玻璃	440	337		
蒽、并四苯/PMMA	327	442		4
$\text{TZT}/\text{CHCl}_3/\text{PMMA}$	632	350~500		30~100

选通型 PHB 材料. 它的优点是能以 $200\mu\text{m}$

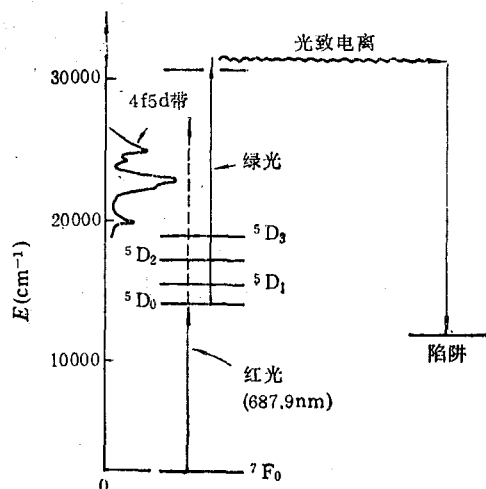


图 6 显示光子选通持续光谱烧孔机理的 $\text{Sm}^{2+}:\text{BaClF}$ 的能级图

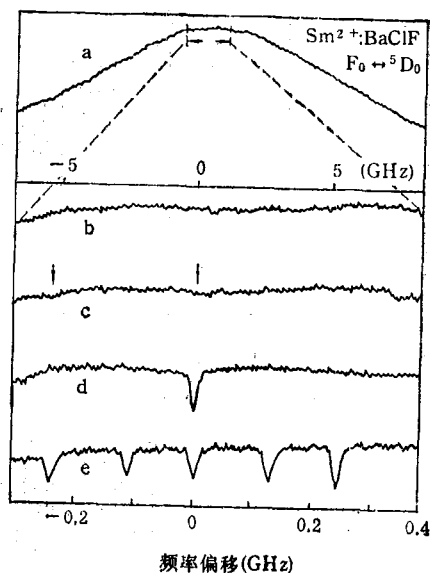


图 7 含有 0.01% Sm^{2+} 的 BaClF 晶体在 2K 下的选通型持续光谱烧孔

的激光光斑在 30ns 的时间内形成深为 1% 的光谱孔, 由于高速化的原因, 这类材料值得进一步研究, 但是, 这类材料的选通比比后者小.

2. 基体的作用

在 PHB 过程中, 如果可能的话, 基体应具有下述的三个作用.

(1) 控制光谱宽度, 即控制非均匀带宽 $\Delta\omega_i$ 和孔宽 Γ_h . 为了保持高密度存储优点, 我

们希望 $\Delta\omega_i$ 较宽而 Γ_h 较窄。由于无序材料具有较大的微观不均匀性,因而其对应的 $\Delta\omega_i$ 较晶态的大两个数量级,所以一般都采用非晶透明固体作为基体。以活性客体酞菁 (H_2Pc) 为例,它在不同非晶态基体中对 $\Delta\omega_i$ 的影响见表 2 所示。

表 2 在不同聚合物中的 H_2Pc 的典型参数^[4]

聚合物	$\Delta\omega_i$ (cm^{-1})	$\Delta\omega_h$ (cm^{-1})		光化学量子 产额 η
		$T = 1.0K$	$T = 10K$	
聚乙烯	120	0.7×10^{-3}	0.020	1.1×10^{-3}
PMMA	300	4×10^{-3}	0.110	1.3×10^{-3}
聚苯乙烯	260	10×10^{-3}	0.330	1.1×10^{-3}

(2) 为 PHB 的光活性分子提供作用场,促进正向反应而抑制逆向反应。由此可见,它可能影响和控制烧孔的量子效率。

(3) 控制 PHB 系统的电声耦合程度。这与光谱烧孔过程中声子边频带的出现直接相关。

总之,在 PHB 存储材料研究中,基体材料的最佳选择是必不可少的。

3. 温度效应

温度对孔的最小宽度和孔的寿命的影响将最终地确定 PHB 存储是否能在 77K 以上温度中实现。而温度循环效应与 PHB 存储的热稳定性直接相关。假定系统的激发态寿命与温度无关,则至少还有下述的三种不同的温度依赖现象。

(1) 电声耦合

由于电声耦合增加了激发态的不确定性,因而温度对电声耦合的影响直接反映在均匀吸收谱展宽,所以孔宽随温度的增加而增加。以 $H_2Pc/PMMA$ 系统为例,在 4.2K 温度下,用带宽为 $0.08cm^{-1}$ 的激光照射时,孔宽 Γ_h 为 $0.34cm^{-1}$;当系统的温度上升到 10K 和 15K 时,孔宽 Γ_h 分别展宽到 $0.5cm^{-1}$ 和 $0.85cm^{-1}$;当温度为 50K 时,孔宽为 $6.5cm^{-1}$,且 $\Delta\omega_i/\Gamma_h \sim 52$,此时孔宽和孔深已难以测量了。若重新将该系统冷却到 4.2K,则孔又恢复到原来的宽度 0.34

cm^{-1} 。显然,在这样的温度范围内循环,其孔不失真,即温度循环效应是可逆的。

(2) 光活性分子与周围分子之间结构的改变

孔宽不失真的温度循环的限制可以用循环温度 T_c 来表征。对于同样一个系统,若将其加热到 80K,并保持 80 分钟,然后冷却到 4.2K,这时发现,整个孔的面积减少了一半。与电声耦合不同,它是属于主客体之间结构改变所致,其实质并非谱线展宽,而是对某孔的填充。

(3) 热激逆向光化学过程

从有机玻璃基体中发现,相对于活性分子,溶解环境的迁移很可能对孔起破坏作用。人们预料,在 PHB 系统中加上高度横向交链的聚合物对产生持久性孔是有益的。当系统加热到 100K 时,孔全部失真,这时若再冷却到低温,则也不会重新出现孔。这种现象可以解释为热激逆向光化学作用。

4. PHB 材料实用化条件

作为存储器,它对存储介质特性的具体要求与所采用的写入和读出的具体方法有关。对于 PHB 材料来说,必须满足下述条件才能达到实用化的要求。

- (1) 量子产额 η (引起 PHB 分子数/被吸收光子数) 高,摩尔吸光系数 ϵ 大;
- (2) 吸收线宽和孔宽的比值 $\Delta\omega_i/2\Delta\omega_h$ 大;
- (3) 能承受多次读出操作;
- (4) 能高速形成孔 ($< 30ns/孔$);
- (5) 孔的形成是可逆的;
- (6) 能使用半导体激光器形成孔;
- (7) 光学质量好,在室温下是固体,且能以胶片状使用;
- (8) 能在高于 77K 的温度下形成孔,且形成的孔能在室温下保存。

由于选通型 PHB 过程是十分复杂的,主要性能参数之间都是互相制约的,它们不但与材料的许多性质有关,而且也与和实际的存储系统相一致的特定的写读条件(例如能够达到的激光功率)有关,要找到一个合适的选通型

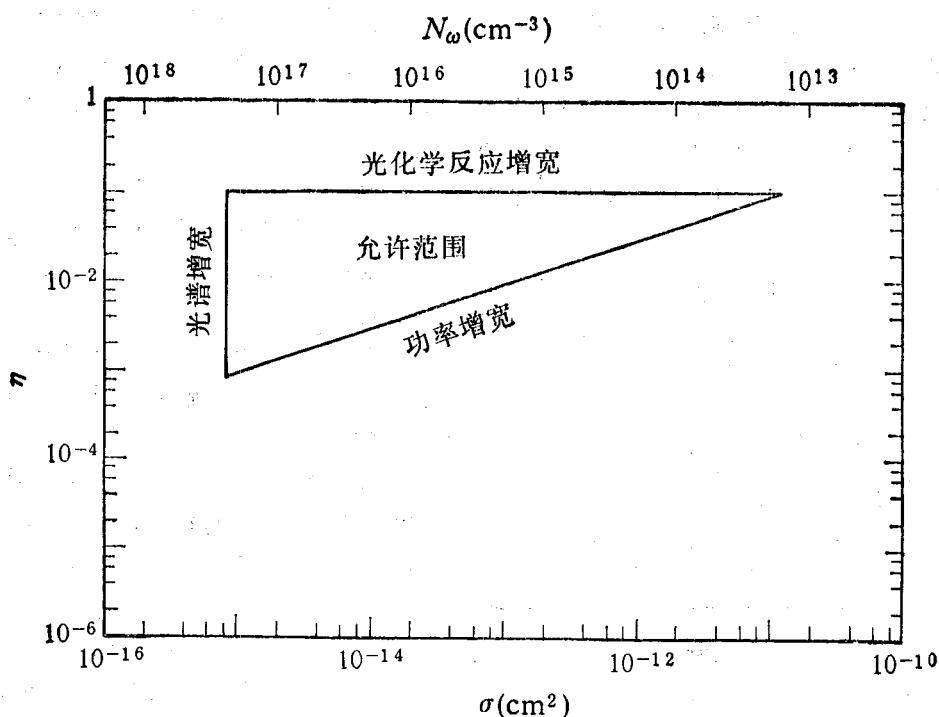


图8 符合实用条件的选通型 PHB 材料的参数空间

PHB 材料确实非常困难。如果假设读出是采用受发射噪声所限制的透射检测技术,则根据单光子 PHB 模拟研究得到^[7], 读信噪比 SNR 是材料的基本参数组 σ_1 , η_e , N_ω 的函数。由此可以得到符合实用条件的选通型 PHB 材料参数空间,如图 8 所示的三角形区域,其中 σ_1 为低温下光学跃迁截面; η_e 为写入时间在 30ns 以内的选通开孔的有效量子产额,它能够确定写入光谱孔的深度或相对吸收 $\Delta a/a$; N_ω 为频率为 ω 的均匀线宽内的光活性中心的浓度。

然而,迄今所有已研究过的选通型 PHB 材料的参数组均落在三角形区域之外。可见,在 PHB 材料实用化之前,尚有大量问题需要解决。另一方面,PHB 的进一步研究还有待于激光调谐技术的进一步的开发。

信息处理的高速化和信息存储的高密度化是今后高度信息社会发展的关键。将持续光谱烧孔应用到光信息存储,其波长多重度的特点是当前光记录系统所没有的,可以说是处于绝对优越的地位,因而前景是非常诱人的。但是,在通向实用化的道路上,还有许多困难的课题有待解决。PHB 技术涉及到激光光谱、固体物

性物理、低温物理、有机和无机化学、高分子材料等,只有不同领域的科研人员共同努力,协同作战,才能较快地促进 PHB 技术的发展。

- [1] M. Yoshimura, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 143(1988), 342.
- [2] C. Ortiz et al., *Appl. Phys.*, 25(1981), 87.
- [3] A. Winnacker et al., *Opt. Lett.*, 10(1985), 350.
- [4] 谷 俊朗, *化学*, 42(1987), 558.
- [5] W. E. Moerner et al., *Appl. Phys. Lett.*, 50(1987), 430.
- [6] D. Haarer, *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.* 26-4 (1987), 227.
- [7] W. E. Moerner and M. D. Levenson, *J. opt. Soc. Am. B.* 2(1985), 915.

(上接第 460 页)

中程序的体系中,目前我们对这种结构较复杂的系统的了解还处在初级阶段。其它的机械、化学性质看来也依赖于结构有序,因而依赖于生成的动力学。在给定的液态或非晶态样品中,结构有序的易变性表明了原子结构环境的多样性。这对了解比较复杂的晶态半导体系统中的缺陷、界面的局域结构和物理性质的关系也是有帮助的。

(童莉泰根据 *Physics Today*

1988 年第 7 期第 28—35 页编译)