

物理学与新型(功能)材料专题系列介绍(VI)

光谱烧孔——下一代光存储技术

虞家琪

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

光存储技术由于能实现比其他信息存储技术更高的密度, 受到各国重视。然而现行光存储技术的最高存储密度受到激光聚焦光斑最小尺寸限制。各国科学家竞相研究能突破这一限制。实现超高密度的下一代新技术。光子选通光谱烧孔就是其中的佼佼者。中国科学家在提高光子选通光谱烧孔工作温度方面做出了国际同行公认的贡献。光子选通光谱烧孔实际应用还有许多问题有待解决。

Abstract

The highest storage density of the current optical information storage techniques is limited by the achievable size of focused laser spots. Scientists all over the world are trying to find techniques of optical information storage for next generation, which can provide a storage density several orders of magnitude higher than the present techniques. Spectral hole burning seems to be the most promising one. Chinese scientists have made significant contributions in raising spectral hole burning temperature, which is very important for application. As far as we know, they are the first in the world to realize spectral hole burning at liquid nitrogen temperature.

光存储技术是当前迅速发展的高密度信息存储技术。现行光存储方案的最高存储密度受到聚焦激光斑大小的限制。科学家们致力于研究能突破现行光存储方案密度的下一代新技术。“光谱烧孔”方法是其中的佼佼者, 可能提供比现行光存储方案高几个数量级的存储密度。中国科学家在提高光谱烧孔温度, 向实用化目标迈进方面做出了自己的贡献。

一、麦克法兰的赞词

1991年9月底, 美国旧金山南面约二百公里的滨海小城梦特利市, 市中心豪华的“双树”饭店会议厅里, 来自美国、日本、德国、法国、瑞士、原苏联, 中国等国家的科学家正在举行首届“持久性光谱烧孔——科学与应用”学术会议。会议的重点就是交流持久性光谱烧孔用于光存储的研究进展。

会议第二天上午第一节“高温烧孔”专题, 我接连做了两个报告。中间休息时, 我端着咖啡, 吮了一口, 润一润因做报告而发干的喉咙, 在人群中寻找两位法国同行。我和他们在8月底荷兰的一次学术会议上认识。他们对我们的工作很感兴趣, 我也欣赏他们的工作, 决定开展合作研究。约好在这次会议上继续讨论合作细节。忽然, 听见有人和我打招呼, “哈啰, 虞教授。”我转身发现面前站着大名鼎鼎的IBM公司的科学家麦克法兰。他是光谱烧孔领域基础研究和应用研究方面的权威。曾因激光光谱学方面的贡献, 在1987年国际发光学会议上获奖。他握着我的手说: “我很赞赏你们的工作, 你们首先用了混晶体系材料, 提高了烧孔温度, 开了一条新路, 现在许多实验室都在沿着你们的路走。”听了他的话, 我的心就像窗外的天空一样晴朗。科学工作者最高兴的时候, 就是他的研究工作价值受到肯定的时候, 不是吗?

为什么各国科学家聚会讨论光谱烧孔用于光存储, 麦克法兰为什么称赞我们的工作, 光谱烧孔用于光存储还有哪些问题有待解决, 我将一一说明。

二、新一代光存储技术

70年代正是用激光研究固体中各种物理现象硕果累累的年代。加拿大科委物理部的一位科学家萨波也从事这方面的研究。他是一位以科学为生活第一需要的学者。几年前当他在他家做客时, 他风趣地向我介绍, 结婚前, 他就向他的恋人申明, 科学是他的第一爱人, 她是他的第二爱人。他的大部分周六和周日都是在实验室渡过的。1970年他研究红宝石晶体在激光激发下的光谱。当用单色性非常好的窄带激光激发红宝石中的铬离子时, 他意外地发现红宝石中铬离子著名的“R线”光谱宽度比用氙灯或其他普通光源激发时变窄了^[1], 这是一个过去未见报道的新现象, 以后文献中把它叫做“荧光谱线窄化”现象。红宝石是晶体, 其中掺杂的铬离子占据红宝石中的阳离子格位。“R线”就是三价铬离子的电子从激发态²E跃迁到基态⁴A₂发射的。所有的三价铬离子占据同样的阳离子格位, 它们应当发射具有同样中心频率和同样宽度的“R线”, 这就是人们过去的认识。现在“R线”为什么变窄了呢? 经过研究发现, 即使是最完整的晶体, 也难免存在微小的内部应变。铬离子占据的不同格位附近的应变会有微小的差别。这种微小的应变差异就使不同格位上的铬离子发射线的中心频率有微小的移动。我们在氙灯激发下看到的“R线”, 实际是不同格位上铬离子发射线叠加在一起形成的包络(见图1)。格位环境完全相同的离子发射线或吸收线的光谱宽度叫“均匀宽化的宽度”, 整个包络线的宽度叫“非均匀宽化的宽度”。在低温下用带宽小于“R线”非均匀宽度的激光激发铬离子, 只有和激光频率共振的那部分离子产生发射, 因而测出的发射线比整个包络线窄。四年以后, 在此基础上, 克服了实验技术上的困

难, 萨波首次在固体中发现“光谱烧孔”现象。当用一束窄带强激光激发铬离子时, 用另一束窄带可调谐激光扫过“R线”吸收谱带, 发现在吸收谱带上激发光频率处出现一凹陷, 这就是所谓“光谱烧孔”现象(图2)。出现光谱烧孔的原因是这样的: 在窄带激光激发下, 和激光共振的铬离子的d电子从基态激发到激发态²E。激光足够强时, 几乎所有共振的铬离子的电子都被激发到激发态²E, 测量这些铬离子从基态到激发态²E的吸收时就出现吸收饱和现象。而不和窄带激光共振的铬离子仍然有正常的吸收。用激光扫过整个吸收线, 测透射光强时, 就会在原来的吸收线型上出现凹陷, 也就是“孔”。

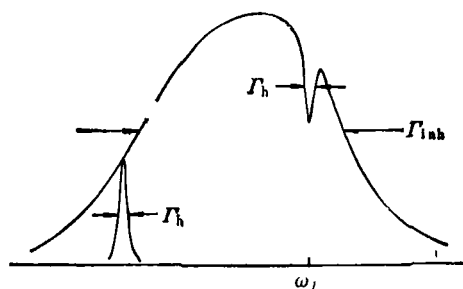


图1 吸收谱线的非均匀宽化宽度、均匀宽化宽度、孔宽示意图
 Γ_{inh} ——吸收谱线的非均匀宽度; Γ_h ——组成吸收谱线的均匀宽化的谱线宽度; Γ_{hole} ——光谱烧孔形成的孔的宽度; ω_l ——烧孔激光频率

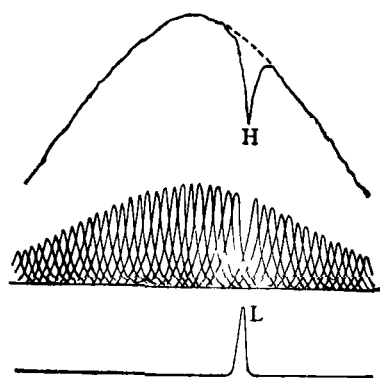


图2 光谱烧孔示意图
 H: 孔; L: 烧孔激光

虽然萨波是一位从事基础研究的学者, 他发现的“光谱烧孔”现象是强激光激发下的饱和吸收现象。然而生活在商品经济高度发达的国

家，他对新现象的应用价值非常敏感。他敏锐地认识到，“光谱烧孔”可以用于光信息存储。他立即申请了“频率选择光存储”的专利^[2]。

调谐激光到吸收谱带内的不同频率位置，孔就出现在不同频率上，有孔和无孔就可以表示“1”和“0”两个状态。孔的存在时间就是电子在激发态的寿命。用测透射光强度的方法就可以检测孔的有无。这种光存储原理和现在使用的光存储方案是不同的。现在生产的光盘是用激光束在光盘介质不同位置上烧出洞，或产生磁畴变化、相变，使不同位置上的反射率产生变化，反射率有无变化表示“1”和“0”两个状态。这是“位置选择光存储”。光谱烧孔是“频率选择光存储”。

位置选择光存储能提供比磁盘高1—2个数量级的存储密度。因为磁盘用磁头探测磁盘介质上磁化强度的变化。而光盘用聚焦的激光束探测光盘介质上反射率的变化。激光束的光斑可以比磁头小许多，因而光盘可以提供更高的存储密度。然而现行光盘方案的存储密度受到激光斑大小的限制。聚焦的激光斑受衍射效应限制，不能无限缩小，只能做到大致和激光波长相近。因而估计最高存储密度约为 10^8 bit/cm^2 。而“光谱烧孔”方法提供了突破上述存储密度限制的可能性。因为除光盘平面上的二维维度外，光谱烧孔可以利用频率维度。在光斑平面位置不变的情况下，调谐激光频率在吸收谱带内烧出多个孔，可实现在一个光斑位置上存储多个信息。存储密度可提高1—3个数量级。

在信息量骤增的现代社会，人们迫切需把大量信息存储在很小的空间里，而且能极快地写入、处理、读出所需要的信息。设想有十万册图书的一个图书馆，这里面存储的信息用约一千张磁盘就可存储，用光盘只需要约100张，在几十分之一秒的时间里就可以找到所需的信息。如果光谱烧孔用于光信息存储能成为现实，只用一张光盘就可以存储十万册图书的一个图书馆所拥有的全部信息，这是多么诱人的前景啊！

光谱烧孔用于光存储的新技术吸引了国际

物理

商用机器公司（IBM）科学家的注意。IBM 是拥有多名诺贝尔奖获得者的技术王国，拥有强大的科研力量。很快，IBM 公司的科学家在光谱烧孔研究方面表现出他们的实力。1978 年 IBM 科学家获得新的专利，即提出用持久性光谱烧孔进行光存储^[3]。萨波在红宝石中发现的光谱烧孔是瞬态孔。在激发激光停止后，激发态电子回到基态，孔也就消失了，信息不能长期保存。IBM 的科学家们提出，如果激光使共振的离子产生光化学或光物理变化，这种变化如果能保存几小时，几天甚至几年，那么“孔”也就能保存几小时，几天甚至几年。IBM 公司阿尔玛登研究中心的科学家进一步分析光谱烧孔用于光存储对材料的要求^[4]。发现如果用同一频率的一束激光写入“孔”和读出“孔”，反复读“孔”的过程会使原来写入的孔变得模糊，信噪比降低。他们提出应当用光子选通光谱烧孔材料。即写入“孔”时，要用烧孔激光束 ω_1 和选通激光束 ω_2 同时作用，才能产生光化学或光物理变化，如光离化作用（图 3），从而烧出孔。而读孔时，只要用减弱了的 ω_1 激光束。这样多次读孔过程就不会影响原来写入的信息的清晰度。

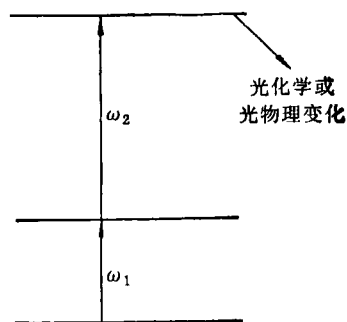


图 3 光子选通光谱烧孔示意图
 ω_1 ——选频烧孔激光； ω_2 ——选通激光

1985 年阿尔玛登中心的科学家麦克法兰和他的同事报道了第一例光子选通光谱烧孔现象^[5]，在 $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{2+}$ 中，液氮温度下，用 687.9 nm 单模稳频激光将电子从 Sm^{2+} 的基态 $^7\text{F}_0$ 激发到 $^1\text{D}_0$ ，同时用 $\text{Ar}^+514.5\text{nm}$ 激光照射，激发态电子吸收 514.5nm 光子而离化，离化的电子被陷阱俘获，原来的 Sm^{2+} 变成 Sm^{3+} 。 $^7\text{F}_0$ 到

5D_3 的吸收谱线非均匀宽度在液氮温度下为 13GHz, 孔的宽度为 20MHz 到几百 MHz, 因样品而异。以后又发现一些有机化合物的光子选通光谱烧孔现象。特别引人注目的是 Moerner 等人报道的电子转移型光子选通光谱烧孔^[6]。他们把四苯并卟啉锌(TZT)和三氯甲烷分子(CHCl_3)分散在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中制成薄膜。在液氮温度下 630nm 激光把 TZT 上的电子从基态 S_0 激发到激发态 S_1 , 电子从 S_1 弛豫到三重态 T_1 , 同时用 Ar^+ 激光作选通光, 电子从 T_1 吸收光子而离化。离化的电子被三氯甲烷分子俘获。从而在 TZT 的吸收谱线上烧出孔。TZT 起电子给体

作用, 三氯甲烷起电子受体作用(见图 5)。

IBM 公司科学家的工作激起了研究光谱烧孔用于光存储的热潮。日本、德国、瑞士、法国、原苏联等许多国家的实验室投入该项研究。日本把光谱烧孔材料作为 21 世纪产业基础技术的研究课题之一, 许多公司如 NTT, Toray, Mitsubishi 等都投资研究。

人们认识到, 光谱烧孔是下一代光存储技术候选者中的佼佼者! 然而惊叹号的后面还有一个问号, 它真的能成为下一代光存储技术吗?

三、高温烧孔, 迎头赶上

1987 年, 我了解到光谱烧孔用于光存储的潜在优势, 读了麦克法兰发表的第一例光子选通光谱烧孔论文后, 我就准备在原来 II-VI 族化合物中稀土光谱工作基础上进行光谱烧孔研究。我相信这是一片肥沃的土地, 辛勤耕耘会带来收获的。怎么着手搞呢? 先重复麦克法兰的工作? 不, 要从别人的工作中吸取营养, 但跟在别人后面, 亦步亦趋是不足取的。分析了光谱烧孔的文献, 发现都是在液氮温度下光谱烧孔的结果。既然是要用于光存储, 当然希望提高工作温度, 实现液氮, 甚至室温下烧孔。高温超导超导温度日新月异提高的记录还记忆犹新。能不能把烧孔温度从液氮提高到液氮呢?

孔的宽度是随温度升高迅速超线性增加的, 而非均匀宽度则基本不随温度变化。 $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{2+}$ 中孔的宽度在液氮温度下已接近吸收谱线的非均匀宽度了, 已无法烧出孔。要想实现液氮温度下烧孔, 就要使液氮温度下非均匀宽度远大于孔的宽度。从文献中的结果看, 如果把 Sm^{2+} 放在玻璃态基质中, 非均匀宽度就能比单晶中大大增加, 然而孔的宽度也比单晶中大为增加。能有什么办法能使材料的非均匀宽度可和非晶态基质相比, 而孔的宽度却保持和单晶差不多呢? 这就要了解决定非均匀宽度和均匀宽度的机理。

在单晶中非均匀宽度是由微小的应变决定的。由于单晶中应变很小, 产生的非均匀宽度

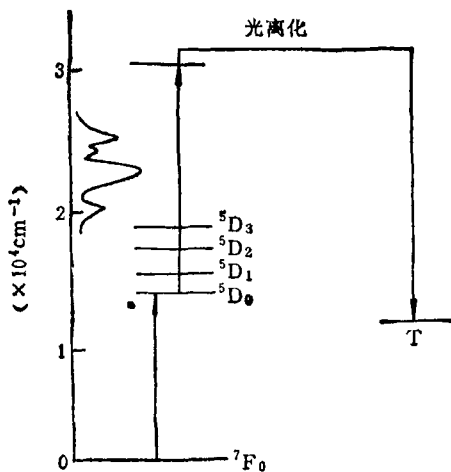


图 4 BaFCl 中 Sm^{2+} 能级图和光子选通光谱烧孔示意图
T——陷阱

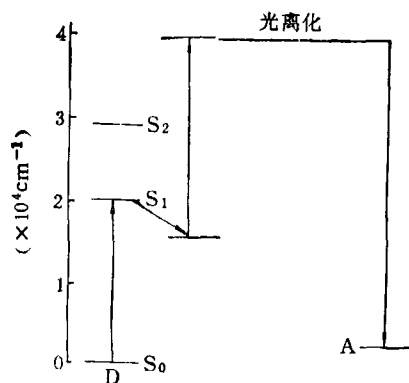


图 5 TZT 能级和光子选通光谱烧孔示意图
D——施主分子 (TZT), A——受主分子 (CHCl_3)

也很小,通常稀土离子 4f 电子的吸收线只有几个波数 (cm^{-1})。在非晶态基质中,近程有序,长程无序。就是近邻离子的键长和键角也因位置而异。这种大的环境变化,使其中的稀土离子 4f 电子吸收线非均匀宽度比单晶大得多,可达几十到几百波数。

吸收谱线的均匀宽度是由完全不同的机制决定的。吸收谱线的均匀宽度随温度上升而超线性增大。许多文献已报道了均匀宽度随温度升高的规律和决定均匀宽度的机理。均匀宽度随温度增加和基质中低频声子有很大关系。低频声子密度越高,均匀宽度越宽。非晶态基质中低频声子密度远高于单晶。因而升高温度时非晶态中 Sm^{2+} 的均匀宽度比单晶中要大得多。

在 $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{2+}$ 晶体中, Sm^{2+} 占据 Ba^{2+} 位置,周围有四个 F^- 离子和五个 Cl^- (图 6)。如果把 Br^- 离子引入基质,制成 $\text{BaFCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 混晶, Sm^{2+} 周围就可能有 n 个 Cl^- 和 $(5-n)$ 个 Br^- ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$)。具有不同近邻离子的 Sm^{2+} 的吸收线会有较大移动,从而使非均匀宽度大大增加。 Cl^- 和 Br^- 性质相近, $\text{BaFCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 可能形成混晶,保持晶体结构,因而 Sm^{2+} 的吸收谱线均匀宽度接近单晶。根据这个想法,我立即组织研究生和科研人员研制材料。很快新材料 $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 就制成了。测试结果果然证实了预测。

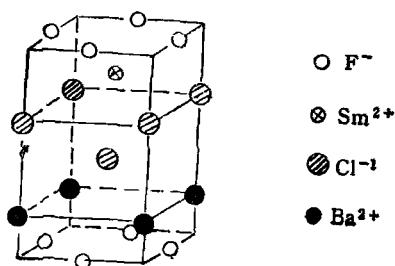


图 6 $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{2+}$ 晶体结构图

$\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 中 $\text{Sm}^{2+} {}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ 的吸收谱线宽度达 40cm^{-1} 。在 2.3K 下,吸收谱线非均匀宽度与孔宽之比达 2.7×10^4 ,在 4.2K

物理

下,比值为 1.6×10^4 ,在 77K 下为 54 。也就是说新材料的吸收谱线上在液氮温度下可烧孔数千个,在液氮温度下可烧孔十多个。1988年初,我们在国际上首先实现液氮温度下光谱烧孔。在液氮温度下可烧孔数是 IBM 报道的材料的 30 倍。论文于 1989 年在国际发光杂志上正式发表^[4]。实验研究表明,非均匀宽度增大的原因是由于 Sm^{2+} 周围 Cl^- 和 Br^- 配位数的变化,再加上应变的影响^[5]。1991 年上半年我们又进一步首先实现了室温下光谱烧孔^[6]。国外许多实验室了解我们的工作后纷纷研究我们报道的混晶材料体系。“高温烧孔”成为美国梦特利会议的一个专题。这就是麦克法兰博士称赞我们工作的原因。

四、无限风光在险峰

现在光谱烧孔用于光存储研究可说是百花争艳^[10]。

材料方面报道了稀土离子光离化机理的光子选通光谱烧孔。还有过渡金属离子的光谱烧孔。过去色心的光谱烧孔只报道了单光子光谱烧孔,现在苏联人已发现了色心的光子选通光谱烧孔。在有机材料方面,电子转移型光子选通光谱烧孔最引人注目。还发现了有机分子光离解,光异构化产生的光谱烧孔。

在用于光存储技术方面,孔可以用通常的透射光谱法检测,也可以监测发光,用激发光谱法检测孔。用全息法测孔可以得到更高的信噪比。瑞士苏黎世联邦技术研究所的维尔德教授长期研究用电场和全息方法写入和读出光谱烧孔存储的信息。在梦特利会议上放映了用光谱烧孔方法制作的动画片,与会者赞叹不已,报以热烈掌声。

然而,尽管取得这么多进展,真正使光谱烧孔用于光存储实用化,仍然有许多困难要克服,还有漫长的山路要攀登,还有悬崖峭壁要飞越。

$\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 有许多优点,能在液氮,液氮,室温下光子选通光谱烧孔,能用激光擦除,也能升高温度擦除。但是, $\text{Sm}^{2+} 4f$ 电子跃

迁几率小,烧孔需要的能量高.能否达到实用化要求的写入速度尚是问号.有些色心烧孔能量很低.但用于烧孔的色心的零声子线只有在很低温度下才有足够高的强度.液氮温度以上,色心的零声子线都很弱,甚至无法测到,声子伴带大大增强,而声子伴带无法进行多重烧孔.电子转移型有机材料烧孔能量低,因为 S_0 到 S_1 跃迁是允许跃迁.也可用光,热擦除.然而,目前报道的有机烧孔材料孔的宽度大,在温度提高后难以烧出足够多的孔.能反复写读的次数也是个未知数.

实用化整体方案也有待探索.如果能在室温下工作,那么还可以采用光盘高速旋转的驱动方式,可以和现行光盘方案兼容.若材料只能在液氮、液氦下工作,现在光盘驱动方案显然不适用.只能让浸在液氮或液氦中的介质不动,而用偏转激光束的方式写入和读出.用全息方法进行光谱烧孔,能发挥光存储并行处理的优点,可以把一幅画面同时写入介质存储起来,还

可以用读出激光把整幅画面同时读出,很值得研究.利用外加电场的斯塔克效应使孔移动,或使孔弥散掉,用以读孔或重新写孔,在液氮温度下是可行的,但在高温下则不行,因为这时孔很宽,斯塔克效应产生的移动相对于孔宽太小.

远处的峰顶已在云层中隐现,谁,何时,能登上峰顶一览无限风光呢?

- [1] A. Szabo, *Phys. Rev. B*, 45(1975), 4512.
- [2] A. Szabo, U. S. Patent, No 3896420 (1975).
- [3] G. Castro et al., U. S. Patent, No. 4101976 (1978).
- [4] W. E. Moerner and M. D. Levenson, *J. Opt. Soc. Amer. B*, 2(1985), 915.
- [5] A. Winnacker et al., *Opt. Lett.*, 10(1985), 350.
- [6] T. P. Carter et al., *J. Phys. Chem.*, 91(1987), 3998.
- [7] Wei Changjiang et al., *J. Luminescence*, 43(1989), 161.
- [8] Zhang Linfen et al., *J. Luminescence*, 45(1990), 301.
- [9] 张家骅等, *发光学报*, 12(1991), 181.
- [10] *Persistent Spectral Hole Burning—Science and Applications*, ed. W. E. Moerner, Springer-Verlag, (1989).

美制 DYNASTAT 粘弹谱仪功能的进一步开发与应用

李 健 张立德

(中国科学院固体物理研究所,合肥 230031)

粘弹谱仪作为一种动态力学测试分析仪,已广泛应用于高分子物理领域的研究中.通过对美国 DYNASTAT 粘弹谱仪的消化和掌握,我们利用其独特的分立测试性质,经过加工和改进,使之成为可以广泛用于金属材料、记忆合金以及许多特殊高分子材料动态力学谱测试的高效率、多功能的测试仪器.我们利用这些功能解决了以前所不能开展的实验,并在一些工作中取得了突破性的研究进展.

美国 Imass 公司生产的 DYNASTAT 粘弹谱仪 (a complete transient and dynamic

viscoelastic analyzer) 已由中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室安装和调试完毕.

该仪器设计思想先进,自动化程度高,是当前国际上同类产品功能最强的一种粘弹谱仪.它主要用于材料的力学性质及微观机理的研究.目前,这种类型的设备在亚洲仅有两台.本文在介绍该仪器的功能和特点的基础上,着重结合新材料研究报道该仪器功能的进一步开发和利用.