

用高压显微光谱系统研究非晶态 As_2S_3 的光学折射率随流体静 压力变化的规律

郭常新 查长生

(中国科学技术大学)

1982 年 1 月 14 日收到

提 要

用金刚石对顶砧高压显微光谱系统在高达 66 kbar 的流体静压力和光谱波段为 400—900 nm 范围内,用透射光干涉谱法测量了非晶态 As_2S_3 ($\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$) 的光学折射率 n 与压力 p 以及波长 λ 的变化关系。 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的折射率对压力极为敏感,在波长为 650 nm,压力从 1 bar 变到 66 kbar 时,它增加 35%。在计算机上用最小二乘法对实验点进行拟合的结果得到:对某一波长 λ 来说,遵循 $n(p) = n(0) + Ap + Bp^2$ 的非线性关系。其中 $n(p)$ 和 $n(0)$ 是 p 压和常压下的折射率, A 和 B 是与波长有关的系数,文中给出了 A 和 B 的具体参数。这个关系与 Weinstein 和 Galkiewicz 等人公布的 $n(p)$ 和 p 之间遵循线性关系不同。

一、引 言

非晶态的三硫化二砷 ($\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$) 是一种典型的硫属玻璃,它是一种可以被用来检验关于非晶态半导体理论的典型材料。它的光存贮特性可用来作为全息照相记录材料。它的光学折射率随压力的变化除了可以得出关于这种材料的电子结构的重要信息之外,还可用于声光调制技术。

人们对它的光学性质,包括光学吸收边及其温度依赖关系,常压下光学折射率,喇曼散射及基本吸收域内的反射率等已作了很多的研究;对它的光学折射率与压力的关系也作了一些研究^[1-5]。据 Weinstein 等人的实验^[1]指出, $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的折射率 n 随压力 p 增加而增大,对于能量为 1.45 eV (波长为 855 nm) 的光波来说,当样品所处的压力从常压变到 50 kbar 时,折射率随压力的变化是线性的。

我们用金刚石对顶砧高压显微光谱系统研究了 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的折射率在高达 66 kbar 的流体静压力下随压力变化的规律。发现在一定波长下,折射率对压力的依赖关系是非线性的,与上述 Weinstein 等人的结果不同。

二、实 验

本实验是在高压显微光谱系统中进行的,关于该系统的详细描述发表在文献 [6] 中。

流体静压力是由带封垫的金刚石对顶压砧加压后形成。组成金刚石压砧的两块金刚石的上下底面是互相平行的两个光学表面,封垫厚度为 0.2 mm,中心有直径为 0.25 mm 的小孔。样品、红宝石碎片和液体传压介质 4:1 的甲乙醇混合液就装在这个小孔内。

实验中所用的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 是上海硅酸盐研究所的蒸发薄膜样品,厚度约几个微米。蒸发在玻璃上的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 薄膜样品放在氢氟酸中剥离之后得到 As_2S_3 平整的薄膜小片,线度约 100—200 μm 。样品的尺寸比封垫孔直径小些,使封垫孔在加压缩小时不致挤压样品。样品应平贴在下金刚石的上端面上,测压用的红宝石碎片放在封垫孔的边缘,红宝石碎片要足够小,样品厚度也要足够薄,使得在整个加压过程中不致被金刚石的端面直接压到。这样就可以避免红宝石和样品上受到单轴压力而造成非流体静压处境和测压不准的现象。实验中测量 As_2S_3 薄膜的光学折射率的方法是薄膜光干涉法。所用光源是 150 W 的溴钨灯。光束会聚后垂直于金刚石端面入射,也即垂直于样品入射。光束的张角很小,照射在样品上的光点直径约 50 μm 左右。透过样品的光经会聚之后全部进入到 44 W 平面光栅单色仪,由 R456 型光电倍增管接收,光电流讯号由 XWT-164 型台式自动平衡记录仪记录。

为了测定样品室内的流体静压力,我们采用了输出功率约 35 mW 的氦镭激光器作为红宝石的激发源,激光波长为 441.6 nm。入射激光经聚光透镜聚焦后成一约 20—30 μm 的小光点入射到样品室里的红宝石碎片上,于是红宝石被激发而发出 R 荧光。但与此同时,部分被红宝石散射的激光则又照到了样品上。由对硫砷玻璃的光存贮特性研究知道,硫砷玻璃薄膜在一定能量的激光照射下,玻璃结构可能发生变化,从而引起硫砷玻璃光学特性的变化,如折射率的改变¹⁾。为了避免激光的照射,有人在做压力下硫砷玻璃光学折射率实验时不用红宝石荧光测压法,而改用 ZnTe 的吸收边随压力的移动来标定压力^[1]。然而, $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 薄膜在激光照射下折射率随照射时间增大,很快达到一个稳定值,达到稳定值的条件与总曝光量有关,例如在 488 nm Ar^+ 激光照射下,曝光量大约为 800 mJ 时, $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的折射率达到稳定值,折射率增量 Δn 小于 0.1^[7]。

由于硫砷玻璃的光学折射率随光照程度、样品组分和制备条件有关,为了估计 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 样品在我们的实验条件下因入射光和测压时的散射激光的照射所引起的折射率变化,我们做了如下的实验:把测量用的溴钨灯光点连续照射在样品上两小时,每隔十分钟则记录一次透射光谱。然后又把测压用的 441.6 nm 激光聚成 20—30 μm 的小光点直接照在样品上的溴钨灯光点处,同样每隔十分钟记录一次透射光谱,累计时间长达一小时。测量结果表明,在我们的实验条件下,它的透射光谱没有发生可以测量到的变化;也就是说 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 样品没有发生可以测到的光致折射率的变化。对此的解释是我们实验中使用的样品在实验前它的折射率已受光照而稳定了。所以在本实验中仍用红宝石 R 荧光来标定压力。尽管如上所述,本实验所用样品的光致折射率变化是不明显的,但我们在实验中仍然尽量避免测压用激光光点直接照射在 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 样品的被测位置上。

所有测量是在室温下进行的。

1) 内部资料。

三、结果与讨论

1. 透射光谱曲线上的干涉

图 1 给出了在室温、常压下 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的透射光谱曲线. 图中曲线 1 是溴钨灯的光电流

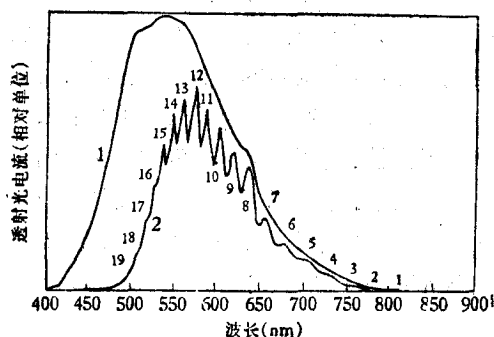


图 1

与波长的关系曲线. 测量这一曲线时, 溴钨灯光束是透过封垫孔中样品外的空白区域的. 曲线 1 是溴钨灯的光电流曲线而不是它的透射光能量分布曲线, 二者的关系与测光系统的灵敏度有关. 曲线 2 是当溴钨灯光束经过样品后测到的透射光的光电流与波长的关系曲线. 从这一曲线上可以看到明显的振荡干涉峰. 这种干涉来源于样品的薄膜等厚干涉. 有时在这样的透射光强干涉曲线上还会叠上密集得多和振荡幅度小得多的小振荡, 这种小振荡是来源于两个金刚石的端面间的干涉, 由于金刚石两个端面间的距离远大于样品膜厚, 因此这两种干涉峰很容易判断和分辨清楚. 由于端面干涉的幅度很小, 对于确定样品干涉的极大和极小值对应的波长位置来说就没有可觉察的影响. 为了计算方便, 我们对这些干涉的极大值给以顺序编号: $J_i = 1, 2, 3, 4, \dots$. 从图 1 中我们可以求出各极大(或极小)值的波长位置. 由于系统光谱灵敏度不为恒值, 溴钨灯光谱也不是等能分布的, 因此曲线 2 上的干涉峰形状将会产生非对称性, 引起峰值波长变化, 要想找出实际的峰值波长位置, 就必须对曲线 2 上的干涉峰值位置进行修正. 如图 2 所示, 真正的干涉峰值波长可以用先将相邻二谷值波长求平均波长, 再将此波长和中间的峰值波长求平均波长的办法来确定.

图 1 所示的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的透射光谱曲线随着样品所受的压力增加发生明显改变, 表现在 1. 吸收边红移; 2. 在压力大于 50 kbar 时, 样品透光率开始明显降低; 3. 干涉峰红移. 对吸收边加压红移的研究结果, 我们已另文发表^[8], 本文只讨论利用干涉峰加压红移效应来确定 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的折射率随压力的变化规律.

实验中, 我们每进行一次样品的透射光谱的测量, 压力的增加是比较小的, 目的是使透射光谱曲线上干涉峰的移动不大 (小于两峰间距的一半), 以便我们能在加压下追踪干涉峰序号的变化. 由于不同序号的峰值在加压红移时相对移动速度 (移动速度和相邻峰

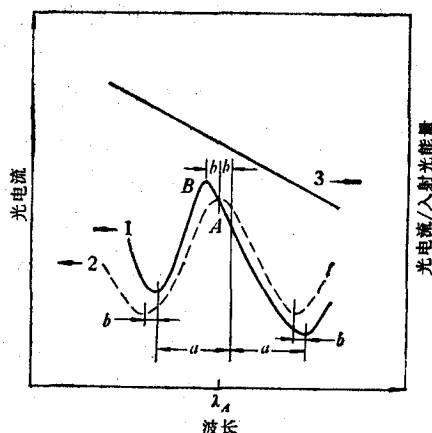


图 2 透射光谱曲线上干涉峰位置的修正示意图.

曲线 1 是经过样品的透射光光电流曲线; 曲线 2 是当系统接收灵敏度为恒值时应有的光电流曲线; 曲线 3 是系统的接收灵敏度曲线; A 点对应的波长 λ_A 就是实测光电峰 B 的真正峰值波长位置

值波长差之比)是不一样的,短波处的峰值(对应图 1 中序数大的)相对移动较快,长波处对应的峰值相对移动较慢. 因此,我们只需要先判断某个波长较长、光电流值又足够大且峰值明显的干涉峰在加压后的移动,然后就可以确定所有峰值的序数.

2. 常压下 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的折射率

为了确定常压下装在金刚石高压对顶砧中的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 样品的厚度,我们需预知 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 在常压下的折射率. 根据 De Neufville 等人的实验结果: 光照后的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 蒸发薄膜和大块的 As_2S_3 玻璃的折射率差不多一样^[9], 以及 Rodney 等人公布的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的折射率经验公式^[3]

$$n^2 - 1 = \sum_{i=1}^{i=5} \frac{k_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (1)$$

其中 n 是折射率, λ_i 和 k_i 是常数, λ 是光的波长, λ 和 λ_i 的单位是 μm , 我们计算了常压下 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 在不同波长上的折射率.

表 1 给出了 λ_i 和 k_i 的数据,表 2 给出了计算的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 在常压下折射率的主要结果.

表 1 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 折射率经验公式中的常数表

i	$\lambda_i^2 (\mu\text{m}^2)$	k_i
1	0.0225	1.8983678
2	0.0625	1.9222979
3	0.1225	0.8765134
4	0.2025	0.1188704
5	750	0.9569903

表 2 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 常压下的折射率

$\lambda (\mu\text{m})$	0.500	0.550	0.600	0.650	0.700
$n(0)$	2.827	2.703	2.636	2.593	2.562
$\lambda (\mu\text{m})$	0.750	0.800	0.850	0.900	
$n(0)$	2.539	2.521	2.507	2.495	

3. 用透射光干涉谱测量 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 样品在常压下的厚度 d_0

对于图 1 所示常压下 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 样品的透射光谱中的干涉峰满足如下公式:

$$\frac{2n_2 d_0}{\lambda_2} - \frac{2n_1 d_0}{\lambda_1} = J_2 - J_1 \quad (2)$$

或

$$d_0 = \frac{J_2 - J_1}{2 \left(\frac{n_2}{\lambda_2} - \frac{n_1}{\lambda_1} \right)}. \quad (3)$$

这里, λ_1 和 λ_2 分别是序号为 J_1 和 J_2 的干涉峰峰值波长, n_1 和 n_2 为对应的折射率, d_0 为样品厚度.

从图 1 可以测出对应于序数 J_i 的波长 λ_i , 并由(1)式计算出相应波长上的折射率 n_i . 再由(3)式,可以用任意两个峰值的数据求出样品厚度 d_0 . 由于在常压下,对我们的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 样品(几个微米厚),可以在 400nm 到 900nm 波段内测量到 19 个干涉峰,即 i 取值可从 1 到 19. 对于这一组 n_i, λ_i 值(数据如表 3 所示),我们求出了样品的平均厚度 $\bar{d}_0$ 为 3.527 μm , 准确到约 0.01 μm .

根据求出的 $\bar{d}_0, \lambda_i$ 和 n_i , 可以计算出各干涉峰的级数 G'_i ,

$$G'_i = \frac{2n_i \bar{d}_0}{\lambda_i} \quad (4)$$

由于在我们实验中,光是垂直入射到样品上的,因此计算出来的级数 G' 应为整数.如光不垂直入射,则要引进一个角度修正.将上述 G'_i 取整数后称作 G_i ,为真正的级数,即

$$G_i = \text{取整数}(G'_i). \quad (5)$$

根据已求出的干涉峰级数 G_i 和波长 λ_i 可以按下式计算出这些波长位置上的折射率 n_i (计算):

$$n_i(\text{计算}) = \frac{G_i \lambda_i}{2\bar{d}_0}. \quad (6)$$

根据(4),(5)和(6)式求出的 G'_i , G_i 和 n_i (计算)的数据都列在表3中.比较 n_i (计算)和由(1)式计算出来的 n_i 可知误差不超过 0.005,两者相符很好.

表3 用透射光干涉法计算 a-As₂S₃ 薄膜样品的 $\bar{d}_0$, G'_i , G_i 和 n_i (计算)的数据表

i	J_i	$\lambda_i(\mu\text{m})$	n_i	G'_i	G_i	$n_i(\text{计算})$
1	1	0.8090	2.518	21.95	22	2.523
2	2	0.7755	2.529	23.00	23	2.528
3	3	0.7460	2.540	24.02	24	2.538
4	4	0.7195	2.552	25.02	25	2.550
5	5	0.6950	2.565	26.04	26	2.562
6	6	0.6725	2.578	27.04	27	2.574
7	7	0.6520	2.592	28.04	28	2.588
8	8	0.6330	2.606	29.04	29	2.602
9	9	0.6155	2.621	30.04	30	2.618
10	10	0.5995	2.637	31.03	31	2.634
11	11	0.5845	2.654	32.03	32	2.651
12	12	0.5705	2.672	33.04	33	2.669
13	13	0.5575	2.691	34.05	34	2.687
14	14	0.5455	2.711	35.06	35	2.706
15	15	0.5345	2.732	36.06	36	2.728
16	16	0.5245	2.754	37.04	37	2.751
17	17	0.5155	2.777	38.00	38	2.777
18	18	0.5070	2.803	39.00	39	2.803
19	19	0.4995	2.829	39.95	40	2.832

该 a-As₂S₃ 样品的平均厚度 $\bar{d}_0 = 3.527 \mu\text{m}$.

4. 在流体静压力下 a-As₂S₃ 的厚度变化

为了求出 a-As₂S₃ 在流体静压力增加时的厚度变化,我们利用了 Gerlich 等人在高压下用超声的方法所测得的 a-As₂S₃ 的弹性模量这一实验结果.该结果给出了 0—20 kbar 压力范围内每隔 1kbar 所测到的等温体积弹性模量 K_T 的数值和体积的变化 V/V_0 的数值^[10].

为了将上述压力范围内的 K_T 和压力之间的关系外推到更高压力, Gerlich 认为等温体积弹性模量可以借助于原子之间的势能求出.对 a-As₂S₃ 来说,原子之间相互作用势能可用下式表示:

$$\phi(\bar{R}) = A/\bar{R}^m - B/\bar{R}^n - Ce^{-\lambda\bar{R}}, \quad (7)$$

其中 A, B, C 和 λ 是常数, $\bar{R}$ 是平均层间距离.

(7) 式中 $A/\bar{R}^m - B/\bar{R}^n$ 是原子间相互作用的 Lennard-Jones 势, $-Ce^{-\lambda\bar{R}}$ 是代表层间附加的相互作用势. 在低压时主要是前者起作用. 而根据等温体积弹性模量的定义:

$$K_T = -v \frac{dp}{dv}$$

故

$$dp = -K_T \frac{dv}{v}. \quad (8)$$

如果 $x = \frac{\rho}{\rho_0} = V_0/V$, 其中 ρ_0, V_0 和 ρ, V 分别是常压和 p 压下的样品密度和体积.

那么

$$dp = K_T \frac{dx}{x},$$

故

$$p = \int_0^p dp = \int_1^x \frac{K_T}{x} dx. \quad (9)$$

又因 $p = -\frac{\partial\phi}{\partial v}$, 从 (8) 式可得

$$K_T = v \frac{\partial^2\phi}{\partial v^2}. \quad (10)$$

用 (7) 式可以得到

$$K_T = a[180B'x^5 - 54x^3 + (6 - 12B')x^{\frac{1}{3}}(2x^{\frac{1}{3}} + \lambda')e^{\lambda'(1-x^{-\frac{1}{3}})}], \quad (11)$$

式中 $a = \frac{B}{9V_0^3}$, $B' = \frac{A}{BV_0^2}$, $\lambda' = \lambda V_0^{\frac{1}{3}}$. 在推导过程中 (7) 式中的 C 可由平衡条件消去. 而 B' 由相变时的约化密度 x_c 对应的 K_T 值为零来确定, 可以推得

$$B' = \frac{9x_c^3 - F(x_c; \lambda')}{2[15x_c^5 - F(x_c; \lambda')]} \quad (12)$$

这里

$$F(x; \lambda) = x^{\frac{1}{3}}(2x^{\frac{1}{3}} + \lambda')e^{\lambda'(1-x^{-\frac{1}{3}})}. \quad (13)$$

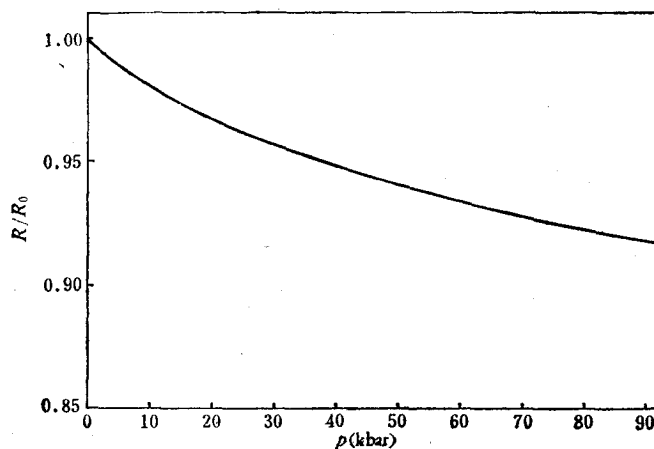


图 3

将实验测得的 0—20kbar 范围内的 K_T 和 x 的值用计算机与 (11) 式拟合后可得到参数 $a = 3.72$, $\lambda' = 38$, $B' = 0.5032$ 和 $x_c = 1.75$. 将这些参数代入 (9) 式, 可以求得 p 与 x 的关系. 对于各向同性的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 样品, 线压缩率

$$d/d_0 = \bar{R}/\bar{R}_0 = x^{-1/3}. \quad (14)$$

这里 d 和 d_0 是压力 p 和常压下的样品厚度, $\bar{R}$ 和 $\bar{R}_0$ 是压力 p 和常压下的原子间平均距离. 我们求得的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的 d/d_0 和 p 的关系曲线如图 3 所示, 数值如表 4 所示.

可以看到 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 在受压时压缩系数是比较大的. 当压力为 66 kbar 时, 样品的厚度仅为常压下厚度的 93%. 由于我们已经上面求得实验中所用样品的厚度 d_0 , 于是我们也就求得该样品在不同压力下的厚度.

5. $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 在高压下的折射率测定

1) 不同压力下, 折射率随波长的变化

由于上面我们已经求得了 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 样品在不同压力下的厚度 $d(p)$, 以及在常压下的透射光强曲线上的干涉峰的级数, 为了求高压下的样品折射率, 我们只要在逐渐加压过程中追踪透射光强曲线上各级干涉峰的移动, 就可以确定在每次加压之后透射光强曲线上各干涉峰的级数 $G(p)$, 这时只要再测出各干涉峰的波长 $\lambda(p)$ 就可以按下式:

$$n(p) = \frac{G(p)\lambda(p)}{2d(p)} \quad (15)$$

来求出干涉峰波长所对应的折射率 $n(p)$.

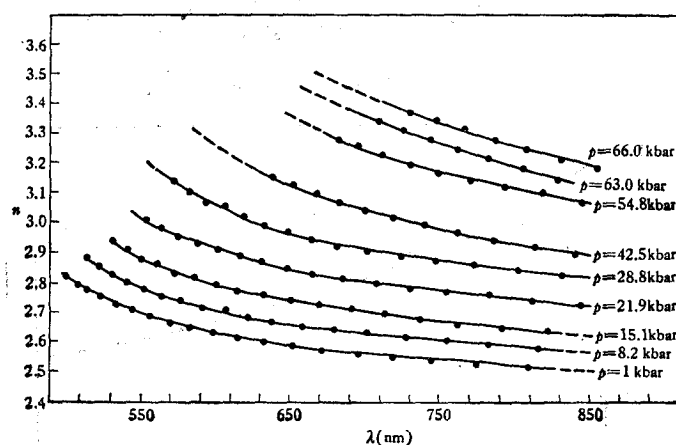


图 4

$\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 在不同压力下的折射率和波长的关系曲线如图 4 所示. 在本实验中, 压力最高做到 66 kbar. 从图 4 中可以看到, 当压力增加时, 在我们测量的波段内, 同一波长对应

的折射率迅速增大。由于吸收边在加压时红移^[8], 因此用光干涉法可以测到折射率值的波段也随之移向长波。由于 R 456 光电倍增管波长灵敏度的限制, 可以测到的最长波长约在 900nm, 因此对更远波段的折射率未能测到。

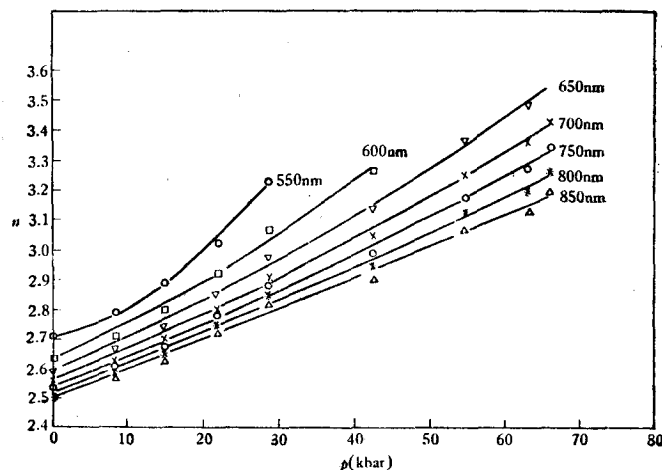


图 5

2) 当波长不变时, 折射率与压力的关系

将图 4 改画成对某一定波长下折射率对压力的关系 (见图 5)。我们可以看到 $n-p$ 的关系都不是线性的, 即 dn/dp 都不是常数, 它与压力有关。当波长为 850nm 时, $n-p$ 关系接近于直线, 但波长越短, $n-p$ 曲线的曲率就越大。另外, $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的折射率是随压力增加而增加的, 即 dn/dp 是正值, 这正是硫属玻璃这种含有 VI 族元素的双重配位 (twofold coordination) 材料 (也称孤对半导体 lone-pair semiconductor) 的性质; 对四面体结构的半导体而言, 折射率是随压力增加而减少的, 即 dn/dp 是负值^[4]。 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的折射率随压力的增加是很快的, 为了要估价这种变化的大小, 只要指出 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 在 $p=0$ 时的折射率的峰值 (对应于光子能量为 3.3 eV) 小于 3.1。而从图 5 可以看到, 当 p 大于 63 kbar 时, 在我们所测量的波长范围内, n 都超过 3.1; $p=66\text{kbar}$ 时波长为 800 nm 的 n 值 (3.26) 与 $p=0$ 时的 $n(0)$ 值 (2.52) 相比, 增加了约 30%。折射率随压力变化快也是硫属玻璃与四面体结构半导体不同的特征之一, 后者的变化要小得多^[4]。

根据图 5 的数据, 我们通过计算机用最小二乘法对它进行了拟合, 求得了在一定的波长下, $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的折射率与压力关系的经验公式为

$$n(p) = n(0) + Ap + Bp^2. \quad (16)$$

这里 $n(p)$ 和 $n(0)$ 分别为压力 p 和常压下的折射率, A 和 B 是与压力无关而与波长有关的系数。在作数据处理时, 我们曾假定了, $n(p) = n(0) + Ap + Bp^2 + Cp^3$ 的形式。处理的结果表明用这一公式比用 (16) 式求得的 $n(p)$ 与实验值的拟合程度几乎没有多少增加。可以认为用 (16) 式来作为 $n(p)$ 与 p 的经验公式是足够精确的。

对不同波长求得的常数 A 和 B 由表 5 给出。 A 和 B 与波长之间的关系由图 6 给出。从图 6 可以看出, 系数 A 和 B 明显随波长而变, 特别是在 600—500nm 范围内变化很快。这些结果与 Weinstein 等人 1980 年公布的^[1] 在 0—50 kbar 范围内, 光子能量为 1.45 eV

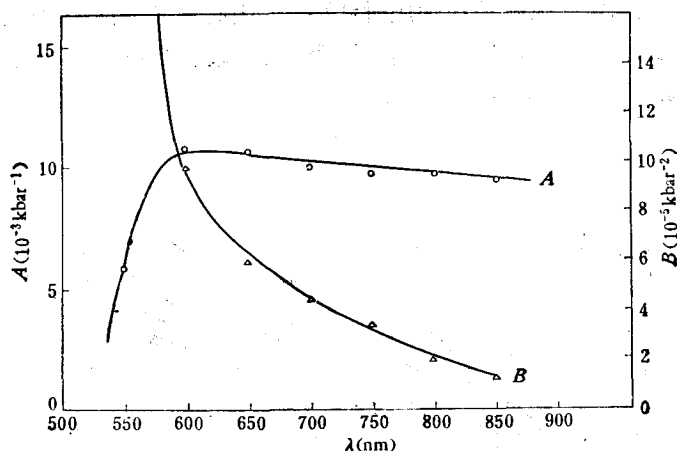


图 6

(855nm) 时, a-As₂S₃ 折射率与压力是线性关系, 且 $dn/dp = 1.5 \times 10^{-2} \text{ kbar}^{-1}$ 的结果是

表 5 在不同波长上 a-As₂S₃ 折射率与压力
关系式 (16) 中的系数 A 和 B

波长 (nm)	$A(10^{-3} \text{ kbar}^{-1})$	$B(10^{-5} \text{ kbar}^{-2})$
850	9.396	1.222
800	9.615	2.073
750	9.598	3.450
700	9.915	4.611
650	10.549	5.958
600	10.810	9.850
550	5.909	42.276

不同的. 这种差异可能的原因是: 1. 由于在 $\lambda = 850 \text{ nm}$ 时, B 值相对很小(见表 5), 所以 (16) 式可近似于 $n(p) = n(0) + Ap$, 从图 5 也可以看到, 在 $\lambda = 850 \text{ nm}$ 时, $n-p$ 关系可以近似看成直线. 不过这时我们测得 dn/dp 约为 $1.02 \times 10^{-2} \text{ kbar}^{-1}$ 比 Weinstein 等人的数值小. 2. 上述结果的差别可能来源于 a-As₂S₃ 的样品不同. 他们的 a-As₂S₃ 样品是由体熔融-淬火材料抛光研磨制成, 我们的 a-As₂S₃ 样品是在玻璃

基底上蒸发而成. 由于样品不是晶体, 而是非晶体, 这种差异是可能存在的.

我们的结果与 Galkiewicz 等人在 1972 年公布的 a-As₂S₃ 结果^[5] 也不同, 他们在 0—3.5 kbar 范围内做了波长为 $1.15 \mu\text{m}$ 和 $0.633 \mu\text{m}$ 处的 $n-p$ 关系, 结果是线性的, dn/dp 分别为 1.70×10^{-2} 和 $1.94 \times 10^{-2} \text{ kbar}^{-1}$. 由于他们的压力范围做得小, 在此压力范围内把 dn/dp 看成是线性的是可以的. 但是随着压力范围的扩大, 非线性就明显起来. Galkiewicz 做的 dn/dp ($p = 0$ 时) 的结果比 Weinstein 的大 10—20%^[1], 比我们的结果则大得更多.

最后可以指出, 由于在真空中光速为 $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$, 在媒质中光的相速为 $v = 1/\sqrt{\epsilon \mu}$, 这里 ϵ , ϵ_0 和 μ , μ_0 分别为在媒质和真空中的介电常数和磁导率, ϵ_0 和 μ_0 是常数, 且对于 a-As₂S₃ 样品可以认为它的 $\mu \approx \mu_0$, 因此它的折射率 $n = c/v = \sqrt{\epsilon \mu / \epsilon_0 \mu_0} \approx \sqrt{\epsilon / \epsilon_0}$, 从而有 $\epsilon = n^2 \epsilon_0$. 根据这一关系, 可以从上面已经得到的折射率 n 与压力 p 以及波长 λ 的关系, 进一步推出 a-As₂S₃ 的介电常数 ϵ 与压力 p 以及波长 λ 的关系.

四、结 论

1. 我们用金刚石对顶砧高压显微光谱系统在 0—66 kbar 的流体静压力范围内, 光谱

波段为 400—900nm 内用透射光干涉谱法测量 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的光学折射率 n 随压力 p 和波长 λ 的变化关系,发现在所有波长上折射率随压力增加而迅速增加.在计算机上用最小二乘法对实验点进行拟合的结果得到对于某一定波长 λ 来说,遵循如下经验公式:

$$n(p) = n(0) + Ap + Bp^2,$$

其中 $n(0)$ 是常压下的折射率, A 和 B 是和波长有关的系数.

2. 我们得到的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的光学折射率与压力的二次方项有关的结论和以前 Weinstein 及 Galkiewicz 等人公布的仅与一次方项有关的结果不同. 这种不同可能与 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 的样品不同有关.

3. 用透射光干涉谱法可以测量厚度为几个微米的平行透明薄膜的厚度,准确度可达 $0.01\mu\text{m}$ 左右.

本工作是在钱临照教授的关心和直接指导下进行的,孙宗阳同志和我们进行了有益的讨论,我们表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] B. A. Weinstein, R. Zallen and M. L. Slade, *J. Non-Crystalline Solids*, **35** and **36**(1980), 1255.
- [2] P. A. Young, *J. Phys. C*, **4**(1971), 93.
- [3] W. S. Rodney, I. H. Malitson and T. A. King, *J. Opt. Soc. Am.*, **48**(1958), 633.
- [4] M. Kasten, *Phys. Rev. B*, **6**(1972), 2273.
- [5] R. K. Galkiewicz and J. Tauc, *Solid State Commun.*, **10**(1972), 1261.
- [6] 查长生, 金刚石对顶砧高压显微光谱系统, “物理”杂志, 待发表.
- [7] 张干城等, 硅酸盐学报, **7**(1979), 11.
- [8] 查长生、郭常新, 物理学报, **31**(1982), 1564.
- [9] J. P. De Neufville, S. C. Moss and S. R. Ovshinsky, *J. Non-Crystalline Solids*, **13**(1973/74), 191—223.
- [10] D. Gerlich, E. Litov and O. L. Anderson, *Phys. Rev.*, **20**(1979), 2529.

STUDYING THE LAWS OF DEPENDENCE OF REFRACTIVE INDICES OF AMORPHOUS As_2S_3 ON HYDROSTATIC PRESSURE USING HIGH-PRESSURE MICROSCPECTROSCOPIC SYSTEM

GUO CHANG-XIN ZHA CHANG-SHENG

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The pressure and wavelength dependence of refractive indices of amorphous As_2S_3 have been studied by means of observing transmission light interference spectrum under room temperature with the high-pressure microspectroscopic system in conjunction with the gasketed diamond anvil cell, in which methanol-ethanol mixture was used as pressure liquid with hydrostatic pressure up to 66kbar and wavelength between 400—900 nm. The pressure was monitored by ruby R-line shift. Amorphous As_2S_3 thin film samples a few micrometers in thickness were prepared by vacuum evaporation. Under our experimental conditions, neither the light of 441.6 nm He-Cd laser used for excitation of the ruby gauge, nor that of the Br-W lamp for measurement of light transmission, showed any detectable influence on the optical properties of the sample.

By observing the interference maxima at energies below the absorption threshold and using the results of Gerlich et al. of the pressure dependence of volume of a- As_2S_3 , the pressure dependence of refractive index between 500—850 nm have been determined. The refractive index of amorphous As_2S_3 is significantly pressure-sensitive, increasing by 35% at 650 nm with pressure change of 66 kbar. Analysis of experimental data by least-square method on the computer gives the coefficients of the nonlinear formula

$$n(p) = n(0) + Ap + Bp^2,$$

where $n(p)$ and $n(0)$ are refractive indices at pressure p and 1 bar, respectively; coefficients A and B are relative to wavelength, for example

$$\begin{cases} A = 9.62 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}, \\ B = 2.07 \times 10^{-5} \text{ kbar}^{-2}, \end{cases} \text{ for wavelength } \lambda = 800\text{nm}$$

and other values were given in the paper. This relationship is different from the results of Weinstein et al. and Galkiewicz et al., where linear relationship between n and p at fixed wavelength in infra-red regime was reported. The difference, however, may be attributed to the different method of sample preparation etc.