

非晶态 As-S 系薄膜光学性质的光致变化

盛连根 陈学贤 肖家宁 陈菊芳

(中国科学院上海硅酸盐所)

提要: 本文研究了不同组成 As-S 系薄膜在 Ar^+ 激光光照下光学性质的变化过程。实验结果表明, As_2S_3 膜具有最大的光学性质光致变化, 且显现出是体效应, 并讨论了它的结构变化动力学。本文还研究了新鲜 As_2S_3 膜在退火-照光循环中折射率的变化行为, 可逆的折射率变化约为 0.03, 不可逆的折射率变化约为 0.1。

Photo-induced changes of optical properties in non-crystalline As-S system films

Sheng Liangen, Chen Xuexian, Xiao Jianing, Chen Jufang

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract: The change process of optical properties in As-S films with different compositions during exposure to Ar^+ laser light is studied. The experimental results show that photo-induced change of the optical properties of As_2S_3 film is the largest, and is a volume effect. The kinetics of the structure change is discussed. The change behaviour of the refractive index in newly deposited As_2S_3 film under the cycles of annealing-exposure is also studied, reversible change of refractive index is about 0.03, and the irreversible about 0.1.

一、引 言

近十年来, 硫系非晶薄膜的光存贮效应引起了人们的广泛兴趣。这种光存贮效应被归结为膜光学性质的光致变化。已经发现许多硫系非晶薄膜的光学性质(光吸收限与折射率)随光照而变^[1~11], 非晶态 As_2S_3 膜是具有这种特性的典型代表。已经研究了 As_2S_3 膜在光照前后光学性质的变化^[1~5]、化学性质的变化^[12]、几何性质的变化^[13, 14]、吸收限光致变化的过程^[1], 以及用作全息光存贮记

录介质的若干技术特性^[7, 15, 16]。已经认为, As_2S_3 膜光学性质的光致变化直接与它的光致结构变化有关^[1~3]。由此看来, 研究氩激光作用下硫系非晶态薄膜光学性质的动态变化过程将有助于了解它的光致结构变化过程, 又可对它用作全息光存贮记录介质的某些主要技术特性(如灵敏度、写入能量、写入时间、动态范围与衍射效率等)作出初步的判断。近来, 我们研究了动态测定 As_2S_3 膜光学厚度光致变化与热致变化的实验方法^[17], 并应用这种方法研究 As_2S_3 膜的结构

收稿日期: 1981年5月22日。

弛豫^[9]、热历史的影响^[20], 本文将应用该方法研究 As-S 系薄膜的光致变化过程以及探讨它的可逆性问题。

二、实验方法

干涉法动态测定非晶态 As-S 系膜光学厚度光致变化 (Δnd) 的实验装置如图 1(a) 所示。1 为氩离子激光器(作为激发光源), 2 为输出稳定的氩-氟激光器(作为测试光源), 经分束器 3 各分出一束光以监视激光器的输出稳定性。4 为全反镜, 5 为硫砷膜试样, 6 为接收器, 7 为函数记录仪。氩-氟激光垂直照射试样, 功率的波动被控制在 $\pm 1\%$ 以内。氩激光光束的直径约为 3 毫米, 功率波动较大, 仅能控制在 $\pm 10\%$ 左右。

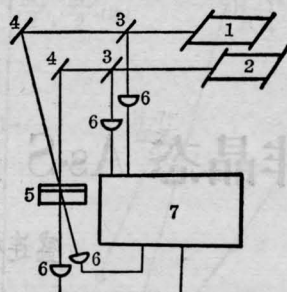
当稳定输出的氩-氟激光垂直透过薄膜时(图 1(b)), 发生干涉效应, 相干后的光强由下式给定:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \quad (1)$$

式中 I_1 与 I_2 分别为直接透过膜的透射光强与先后经过膜的后、前两面反射后的光强(见图 1(b)); δ 为光束 I_1 与 I_2 的位相差, 并由下式给定:

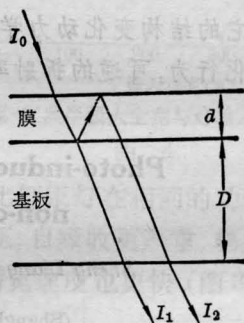
$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} nd \quad (2)$$

式中 n 、 d 分别为膜的折射率与厚度; λ 为氩-氟激光波长。若 λ 在膜的高透区, 可忽略膜的反射率随光照的微小变化。在氩激光作用下 As-S 系膜光学厚度的变化 $\Delta(nd)$ 可根据 $\Delta\delta$ 值按(2)式计算得到, 而 $\Delta\delta$ 可根据函数记录仪上所得到的光强余弦型的变化轨迹按(1)式求得。作为一个典型的例子, 图 1(c) 列出了 2.4 微米厚的 As_2S_3 膜在 9 毫瓦氩激光照射下膜对氩-氟光的透射光强随氩激光照射时间的变化, 同一膜不同测点的 4 次实验记录可以换算成几乎同一的 $\frac{\Delta(nd)}{d} \sim t$ 关系(图 1(d))。



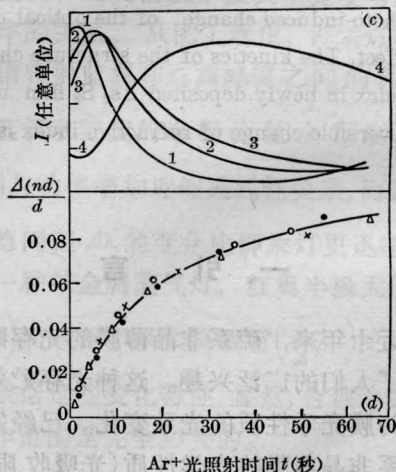
(a)

(a) 非晶态 As_2S_3 膜光致过程变化动态测定装置示意图



(b)

(b) 光线透过膜的传播



(c) 在氩激光作用下, As_2S_3 膜对氩-氟光的透射光强的变化

1~4 分别表示同一膜上的四次实验记录曲线

(d) 由(c)的四条曲线换算成的 $\frac{\Delta(nd)}{d} \sim t$ 关系

▲—1; ×—2; ○—3; ●—4

图 1

测定了不同厚度(0.66~2.5微米)新鲜 As_2S_3 膜在不同功率(1~8毫瓦)氩激光照射下透过率的变化与光学厚度的变化过程,以及不同组成的硫砷膜在7毫瓦氩激光作用下的光学厚度的变化。光照后 As_2S_3 膜在退火过程中光学厚度的变化过程也可用与上类似的方法^[7]测定,此时不用氩激光照,将样品置于适当的小炉子中即可。

三、实验结果与讨论

1. 在氩激光作用下新鲜 As_2S_3 膜光学性质的变化

图2~5列出不同厚度(0.66~2.5微米)新鲜 As_2S_3 膜在不同功率(1~8毫瓦)氩激光辐照下透过率的变化与光学厚度(对 $\lambda=6328$ 埃光而言,以下同)的变化过程。在氩激光照射下, As_2S_3 膜对488毫微米的透过率逐步降低,降低速度与氩激光束的光强有关(图2)。与此同时,膜的光学厚度也随光照而增加,光愈强, $\Delta\delta$ 或 $\Delta(nd)$ 的变化愈快(图3)。但照光饱和时的平衡值 $\Delta\delta_e$ 或 $\Delta(nd)_e$ 与照光光强无关(图4),仅依赖于膜厚 d 。 $\Delta\delta_e$ 或 $\Delta(nd)_e$ 与膜厚 d 的关系在膜厚 $d < 2.5$ 微米范围内遵循线性关系(图5)。这一实验结果表明,非晶态 As_2S_3 膜的光致结构变化是体效应。若把 As_2S_3 膜光学厚度

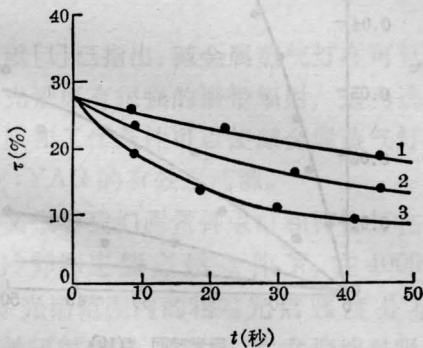


图2 在不同功率氩激光作用下,新鲜 As_2S_3 膜488毫微米透过率的变化
膜厚1.7微米; 1—1.1毫瓦; 2—2.2毫瓦; 3—4.7毫瓦

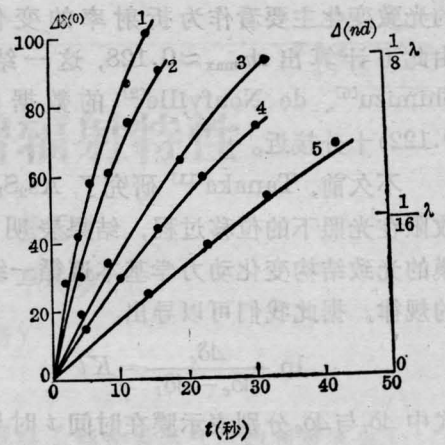


图3 在不同功率氩激光作用下,新鲜 As_2S_3 膜 $\Delta\delta$ 与 $\Delta(nd)$ 的变化
膜厚1.7微米; 1—6毫瓦; 2—4.6毫瓦; 3—3毫瓦; 4—2.2毫瓦; 5—1.1毫瓦

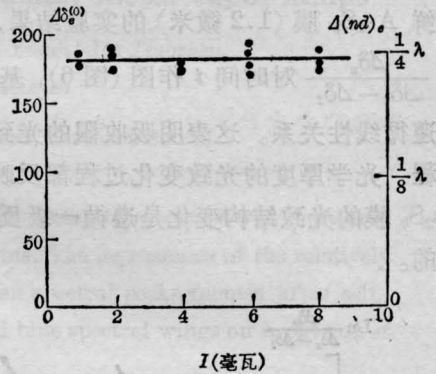


图4 在不同功率氩激光作用下,新鲜 As_2S_3 膜的 $\Delta\delta_e$ 、 $\Delta(nd)_e$ 与激光照光光强的关系
膜厚1.2微米

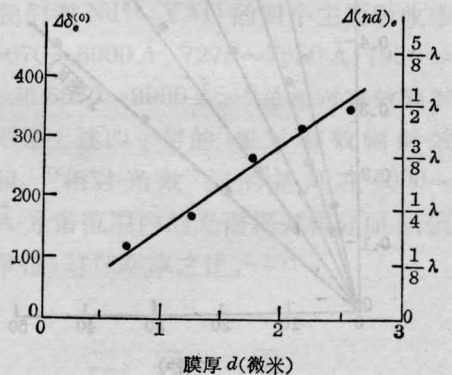


图5 As_2S_3 膜经氩激光照射至饱和时, $\Delta\delta_e$ 、 $\Delta(nd)_e$ 与膜厚 d 的关系
光辐照功率6毫瓦

的光致变化主要看作为折射率的变化, 则由此可计算出 $\Delta n_{\max} \approx 0.128$, 这一结果与 Shimizu^[6]、de Neufville^[2] 的数据 ($\Delta n = 0.122$) 十分接近。

不久前, Tanaka^[11] 研究了 As_2S_3 膜吸收限在光照下的位移过程, 结果表明 As_2S_3 膜的光致结构变化动力学基本遵循一级反应的规律。据此我们可以导出:

$$\ln \frac{\Delta\delta_e}{\Delta\delta_e - \Delta\delta_t} = Kt \quad (3)$$

式中 $\Delta\delta_t$ 与 $\Delta\delta_e$ 分别表示膜在时间 t 时与光照饱和平衡时位相差的变化值; K 为常数, 与光致结构变化速度常数、激发光强、波长以及环境温度等因素有关。

分析上述实验中以不同氩激光强辐照新鲜 As_2S_3 膜 (1.2 微米) 的实验结果, 并以 $\ln \frac{\Delta\delta_e}{\Delta\delta_e - \Delta\delta_t}$ 对时间 t 作图 (图 6), 基本上是遵循线性关系。这表明吸收限的光致位移过程、光学厚度的光致变化过程都反映新鲜 As_2S_3 膜的光致结构变化是遵循一级反应规律的。

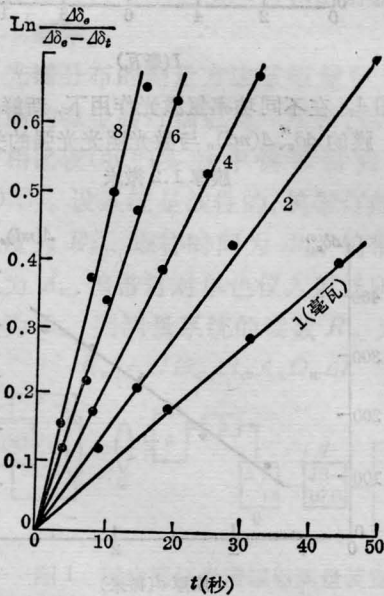


图 6 新鲜 As_2S_3 膜在不同功率氩激光照射下 $\Delta\delta$ 的动态变化
膜厚 1.2 微米

2. $As-S$ 系薄膜光致光学性质变化与其组成的关系

研究了不同组份 $As-S$ 系薄膜在氩激光作用下 $\frac{\Delta(nd)}{d}$ 的变化, 实验结果列于图 7、8, 各种膜的设计成份与 X-射线荧光分析成份的对比列于表 1。

表 1 不同组份 $As-S$ 膜的设计成分与分析成分

	设计成分 As 原子 %	分析成份 As 原子 %
A-1	40	42
A-2	30	31
A-3	20	24
A-4	15	19

所有 $As-S$ 膜在 7 毫瓦氩激光作用下都发生光学厚度的光致变化, 如图 7 所示。 As_2S_3 膜的光致变化最大, 随着砷含量减少, 膜光致 $\frac{\Delta(nd)}{d}$ 显著减少。图 8 表示在 7 毫瓦氩激光照射 50 秒时, 各种组成膜的 $\frac{\Delta(nd)}{d}$ 与砷含量(分析)的关系。一般说来, 膜的光致光学厚度变化愈大, 用它制成的全息记录介质衍射效率愈高, 图象愈亮; 膜达到一定的

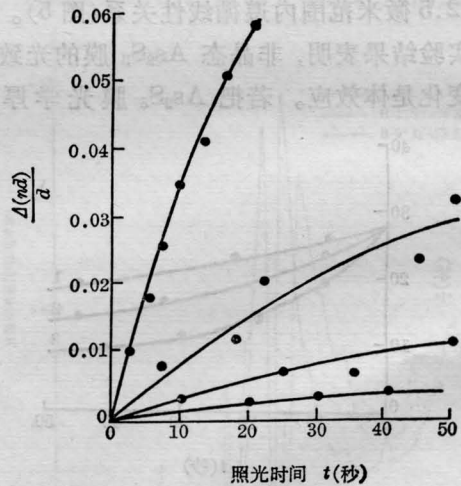


图 7 不同组成砷硫非晶态膜在 7 毫瓦氩激光作用下 $\frac{\Delta(nd)}{d}$ 的变化
曲线从上至下分别为 A-1, A-2, A-3, A-4

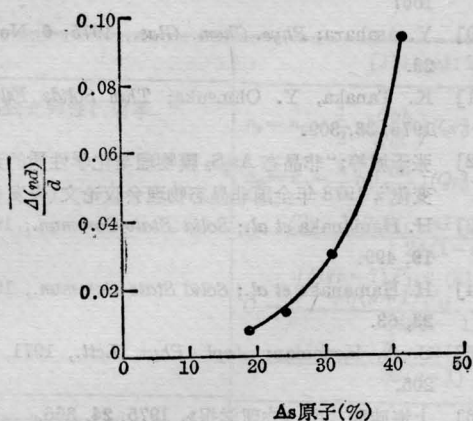


图8 7毫瓦氩激光照射50秒后膜 $\frac{\Delta(nd)}{d}$ 的变化与组成的关系

光致光学厚度变化所需的光强愈小, 则用它制成的全息记录介质灵敏度愈高。由图7、8判断, As_2S_3 膜将具有最佳的全息光存贮特性, 如较高的衍射效率与灵敏度、较小的写入功率与较短的写入时间等。

de Neufville、Moss 与 Ovshinsky 所提出的 DMO 模型认为^[2], 新鲜 As_2S_3 膜实际上是由 As_4S_6 分子所组成的所谓“分子玻璃”, 加热或照光使这些分子连结成类似块体玻璃的网络, 从而引起光学性质的热致变化与光致变化。按照这种模型, A-1 膜具有最多的 As_4S_6 分子浓度, 从而具有最大的光致光学性质变化。

3. 关于光学性质光致变化的可逆性问题

Tanaka 观察了在退火、照光、退火循环过程中 As_2S_3 膜吸收限的变化行为^[1]。认为新鲜 As_2S_3 膜的光致结构变化是部份可逆而部份不可逆的。可逆的光致结构变化在研制可反复擦写的全息记录介质中引起人们的兴趣。 As_2S_3 膜作为一种位相型的全息记录介质, 其折射率的光致变化行为较吸收限的光致变化更为重要。然而在退火、照光、再退火循环中 As_2S_3 膜折射率的变化行为还未作过研究。我们观察了新鲜 As_2S_3 膜在退火(加热至 180°C 后冷却)、氩激光照、再退火、

再光照多次循环中 $\frac{\Delta(nd)}{d}$ 的变化行为, 实验结果列于图9。图9清楚地显示出 $\frac{\Delta(nd)}{d}$ 变化的可逆部份与不可逆部份。若把光学厚度的变化主要看作折射率的变化, 则新鲜 As_2S_3 经退火后的折射率变化是不可逆的, 其数值约为 0.1; 退火膜照光后的折射率变化约为 0.03, 这部份是可逆的, 也就是说退火膜照光后的 0.03 折射率增加可通过再退火而消去。由此可以得到启示, 在 As_2S_3 记录介质上的全景点热擦除后还有可能进行再写入, 但衍射效率将显著降低, 而后的再擦除再写入将基本保持第二次写入时的数值。

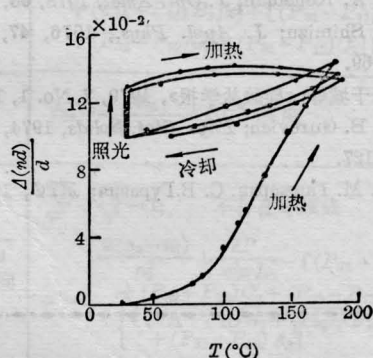


图9 新鲜 As_2S_3 膜在退火、照光、再退火、再光照循环过程中 $\frac{\Delta(nd)}{d}$ 的变化行为(膜厚 2.5 微米)

四、结 论

1. 研究了新鲜 As_2S_3 膜在氩激光照射下光学厚度的动态变化过程, 得出结论: As_2S_3 膜的光致结构变化是体效应, 初期基本遵循一级反应的规律。

2. 研究了光致光学性质变化与 As-S 系膜组成的依从关系。实验表明, 新鲜 As_2S_3 膜光学性质光致变化最大, $\Delta n_{max} \approx 0.128$ 。随砷含量的减少, 光致变化数值减少, 变化速度减慢。

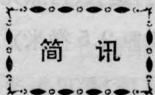
3. 研究了新鲜 As_2S_3 膜退火、照光循环中折射率的变化行为, 可逆的折射率变化约为 0.03, 不可逆的折射率变化约为 0.1。

本工作得到闵嗣桂先生的指导;吴道怀、张福珍、高兴华、朱亚娟、杨涵美等同志分别在测试技术与原料合成上作过帮助;吉昂、阮宁儿同志提供了薄膜分析数据,谨致谢忱。

参 考 文 献

[1] 田中一宜;“Structural Changes and Memory Phenomena in Amorphous Chalcogenides”, 电子技术总合研究所研究报告, 1977, 779 号。
 [2] J. P. de Neufville *et al.*; *J. Non-Cryst. Solids*, 1973/74, **13**, 191.
 [3] K. Tanaka; *Thin Solid Films*, 1978, **48**, 17.
 [4] S. A. Keneman; *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, No. 9, 4663.
 [5] S. A. Keneman; *J. Opt. Ame.*, 1978, **68**, 32.
 [6] I. Shimizu; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 7, 2969.
 [7] 张干城等;《硅酸盐学报》, 1979, **7**, No. 1, 11.
 [8] S. B. Gurevich; *Phys. Stat. Solids*, 1974, (a) **26**, K127.
 [9] H. M. Ганжерли, С. В. Гуревич; *ЖТФ*, 1976, **46**,

1567
 [10] Y. Asahara; *Phys. Chem. Glas.*, 1975, **6**, No. 2, 29.
 [11] K. Tanaka, Y. Ohmsuka; *Thin Solids Films*, 1976, **33**, 309.
 [12] 张干城等;“非晶态 As_2S_3 膜物理与化学性质的光致变化”, 1978 年全国非晶态物理会议论文(未发表).
 [13] H. Hamanaka *et al.*; *Solid State Commun.*, 1976, **19**, 499.
 [14] H. Hamanaka *et al.*; *Solid State Commun.*, 1977, **23**, 63.
 [15] S. A. Keneman; *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **19**, 205.
 [16] 上海硅酸盐所;《物理学报》, 1975, **24**, 366.
 [17] 陈学贤等;“非晶态 As_2S_3 膜光学性质的热致变化与光致变化”, (I) 研究方法, (未发表).
 [18] 陈学贤等;“非晶态 As_2S_3 膜光学性质的热致变化与光致变化”, (II) 热致变化, (未发表).
 [19] 陈学贤等;“非晶态 As_2S_3 膜的结构弛豫现象”《硅酸盐学报》(待发表).
 [20] 盛连根等;“热历史对非晶态 As_2S_3 膜光学性质光致变化的影响”, (待发表).
 [21] 陈菊芳;“大面积均匀非晶态 As_2S_3 膜的蒸发工艺”, (未发表).



本刊第三届编辑委员会第一次会议在 安徽屯溪举行

本刊第三届编辑委员会第一次全体会议于1982年5月6日在安徽省屯溪市举行, 出席这次会议的编委共33人。会议首先听取了本刊编辑部的工作汇报, 充分肯定了编辑部为办好刊物所作的种种努力。

这次会议确认第二届编委会所制定的办刊方针是正确的, 今后将继续坚持这一方针, 即:《激光》杂志旨在记录、反映和宣传中国激光科学技术在基础

研究和应用开发中所取得的新创造、新发现和新进展。会议进一步强调今后《激光》杂志应当准、严、新、快地反映我国激光领域的前沿动态和纵深发展。

会议建议, 根据我国的实际情况, 应使《激光》杂志的水平不断提高; 组织和建立雄厚的审稿力量, 为办好杂志把好质量关。会议责成编辑部制订相应的措施, 以确保杂志不断地往高里提。

(吉禾)