

掺锡 As_2S_8 薄膜光折变效应及其 在条波导制备中的应用研究^{*}

孙 蓓¹⁾ 陈抱雪^{1)†} 隋国荣¹⁾ 王关德¹⁾ 邹林儿²⁾ 浜中广见³⁾ 矾 守⁴⁾

1) 上海理工大学光电学院, 上海 200093)

2) 南昌大学物理系, 南昌 330031)

3) 日本法政大学工学院物质化学系, 日本 184-8584)

4) 日本东京农工大学工学院应用化学系, 日本 184-8588)

(2008 年 9 月 30 日收到, 2008 年 10 月 16 日收到修改稿)

实验研究了 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 非晶态半导体薄膜的光折变效应及其膜厚变化的现象, 归纳了沉积态样品、退火态样品和光饱和态样品的实验规律, 提出和采用紫外光激励的方法试制了 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 条形波导, 632.8 nm 波长导模激励显示该波导具有良好的导波特性和光折变特性.

关键词: 光波导技术, 硫属化合物玻璃, 光阻断效应, 光折变效应

PACC: 4282, 4280L, 4270Y

1. 引言

非晶态硫族多元化合物半导体作为一种长波长非线性光学介质被用来制备红外透镜、红外生化传感器、 CO_2 激光传输光纤、高速光开关、功率限制器、光克尔效应斩波器和光学非线性环镜等^[1-7]. 与熟知的 As_2S_3 不同, As_2S_8 的平均配位数较低, 反常电子组态构成的化学键缺陷密度较高, 能隙内存在若干次能级^[8]. 我们报告了唯有在 As_2S_8 波导上可以看到的光-光效应的光阻断试验, 其原理是利用了次能级电子跃迁过程对信号光的吸收, 向次能级抽运电子的工作由带隙光激励来完成^[9-13]. 光阻断效应有 ms 量级的切断响应, 由于极化子自陷势阱对受激电子的重复俘获, 恢复响应是一个较慢的 s 量级过程. 为改善恢复响应, 我们试验了在 As_2S_8 中低浓度掺 Sn 的实验, 利用 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 独有的配价键抗键态能级提供的浅能级退激通道, 不仅使光阻断的恢复响应提升到了 ms 量级, 还具有减少残留损耗的效果^[14]. 要利用这个效应制备新功能的波导器件, 制

备 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 条状波导是必须的, 实验表明常规的反应离子蚀刻工艺或湿法蚀刻工艺不能适用, 前者不能使 As 发生气态反应, 后者是由于 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 不耐碱, 过不了多道工序中碱性溶液的关. 为了解决这个问题, 实验考察了 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的光折变效应. 实验表明沉积态和退火态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜经一定剂量的紫外辐照, 光照区域的折射率发生明显的升高, 这种变化经过半年室温放置仍可维持. 利用这个结果, 成功试制了退火态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 条状波导, 实现了导模传输.

2. $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的光折变特性

$\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜样品采用真空镀膜技术制备, 将组分材料 Sn, As 和 S 按莫尔数配平, 真空加温至 800°C 熔融, 搅拌保温 10 h, 自然冷却后磨成粉末用作蒸发源. 基板采用光学级抛光石英玻璃平板. 为了防止镀膜过程中薄膜的成分配比变动, 基板温度控制在 60°C 以下. 膜厚控制采用称量法, 通过调节蒸发源的质量控制膜厚. 图 1 是 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 的可见光光

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60677032), 教育部博士学科点专项基金(批准号: 20060252005), 上海市重点学科建设项目(批准号: T0501)和江西省自然科学基金(批准号: 2007JZW2048)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: bxchen@online.sh.cn

谱短波吸收边在 450 nm 附近,能隙宽度约为 2.81 eV.实验采用的辐照光源是紫外汞灯,波长范围是 300—436 nm.光辐照前后的 $Sn_1As_{20}S_{79}$ 薄膜的折射率和膜厚采用棱镜薄膜耦合技术测试^[15],测试波长是 632.8 nm.

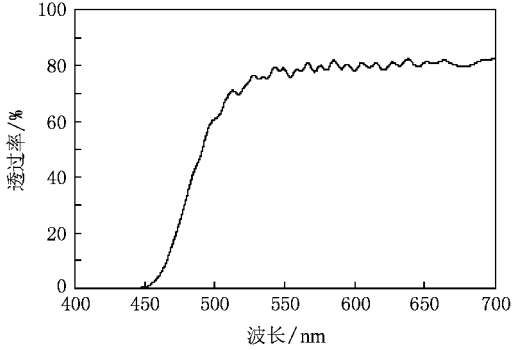


图 1 $Sn_1As_{20}S_{79}$ 的可见光光谱

2.1. 沉积态 $Sn_1As_{20}S_{79}$ 薄膜的光致折射率变化

未经退火处理的沉积态 $Sn_1As_{20}S_{79}$ 薄膜的折射率增量与紫外辐照时间之间的关系示于图 2,紫外汞灯强度为 58 mW/cm^2 ,辐照前的薄膜折射率 $n_0 = 2.2988$. 15 min 内折射率增量与辐照时间呈线性关系,70 min 后开始出现饱和现象,折射率增量的饱和值约在 0.045 附近.图 2 还给出了相应的膜厚变化的实测曲线,膜厚随辐射时间的增加而变薄,辐射 70 min 后,膜厚变化减小,趋于一个稳定值,最大变化量约为 $-0.018 \mu\text{m}$.图 3 是紫外光辐射前以及辐照 80 min 后的样品的 $\text{Cu-K}\alpha\text{-X}$ 射线 ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) 衍射图,显示很宽的衍射光晕,表明样品在紫外光辐照前后都是玻璃态.紫外光辐照前的主峰值衍射角 2θ 是 8.20° ,对应的平均分子直径为 1.0784 nm,紫外光辐照后,主峰值衍射角增大至 8.50° ,对应的平均分子直径为 1.0404 nm,变化率 $(1.0404 - 1.0784) / 1.0784 = -3.52\%$,显示薄膜在紫外光辐照后体积缩小,这与实验得到的膜厚变薄的现象一致.在 $2\theta = 16.4^\circ$ 附近还可以观察到一个小的次峰,这是 As_2S_3 的典型衍射峰,表明 $Sn_1As_{20}S_{79}$ 玻璃样品中含有少量 As_2S_3 成分.紫外光辐照后,主峰的衍射强度相对增加而次峰的相对降低,意味着 As_2S_3 的比例进一步减小.这种光致体积缩小的现象在 As_2S_3 沉积态薄膜中也被观察到, As_2S_3 的平均配位数为 2.4,非常接近临界配位数 2.45,具有比较稳定的化

学结构,真空沉积得到的 As_2S_3 薄膜的构造接近于 As_2S_3 分子的简单堆积,是一种分子玻璃,分子之间的化学相关性很低,主要以 van der Waals 力相互作用. As_2S_3 沉积薄膜经带隙光辐照后, As_2S_3 分子中的键合电子吸收光子能量后被激发,分子的化学活性增加,使得薄膜中通过化学键联相互作用的 As_2S_3 分子数增加,形成了“高分子”玻璃,结果是提高了薄膜密度,相对变化率为 -0.8% ^[16,17]. $Sn_1As_{20}S_{79}$ 的平均配位数为 2.19,沉积态薄膜含有大量过剩 S 元素,结构比 As_2S_3 薄膜要复杂,紫外光辐照下部分光子的能量通过激发外壳电子的能级跃迁转化为分子的化学活性能,薄膜分子间的力学构造发生了包括塌陷和应力释放在内的新的平衡重构,结构更趋稳定,致密度提高.根据 Lorenz-Lorentz 关系,折射率与材料密度成正比, $Sn_1As_{20}S_{79}$ 薄膜折射率的增加主要源于紫外光辐照后薄膜密度的提高.

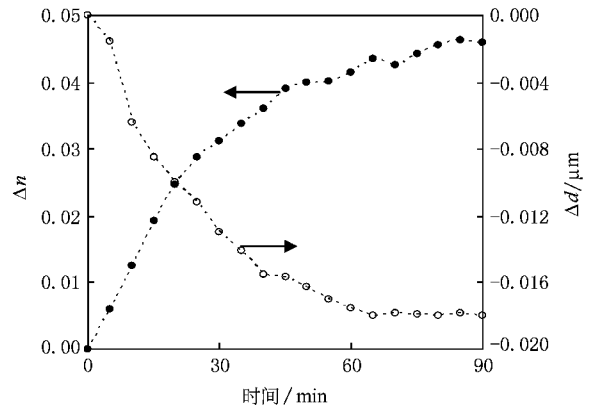


图 2 沉积态 $Sn_1As_{20}S_{79}$ 薄膜的折射率和膜厚变化与紫外辐照时间的关系

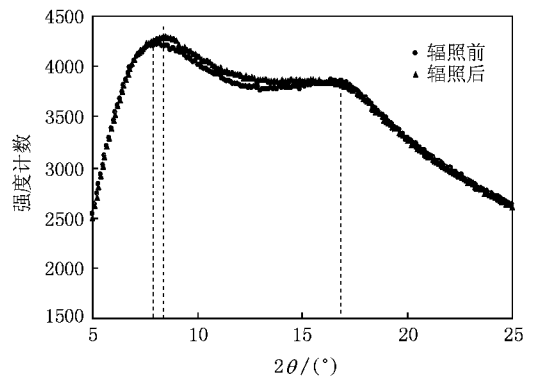


图 3 $Sn_1As_{20}S_{79}$ 薄膜样品在紫外光辐照前后的 X 线衍射谱

2.2. 退火态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的光致折射率变化

退火有助于改善薄膜与基板的附着力、薄膜致密性以及薄膜物理特性的稳定性,是制备高品质光波导的一个重要工艺环节。 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 的玻璃化温度 T_g 在 130°C 左右,退火温度低于 T_g 不会明显影响薄膜的组分.退火实验在 110°C — 130°C 之间的空气氛围中进行,恒温时间为 1 h,在室温中冷却.图 4 给出了退火温度与折射率增量之间关系,在低温范围,折射率增量与退火温度大致成线性关系,在 124°C 附近有最大值 $\Delta n_{\max} \approx 0.04$,退火温度接近 T_g 时,折射率增量出现下降趋势.图 4 还给出了相应的膜厚变化与退火温度的关系,在 124°C 之前膜厚随退火温度的增加递减,接近 T_g 时,膜厚开始反弹.由于 T_g 以下的退火温度不影响薄膜质量,膜厚变化与折射率增量的实验数据依然反映 Lorenz-Lorentz 关系.

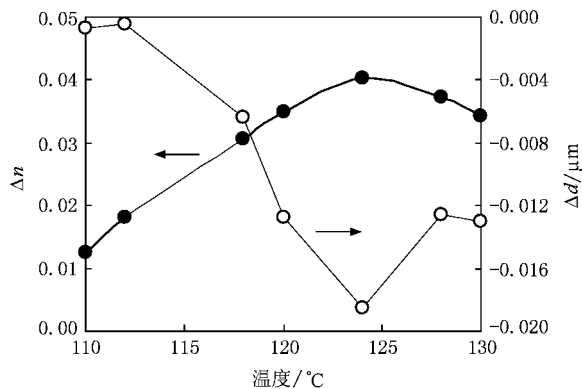


图 4 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的折射率和膜厚变化与退火温度的关系

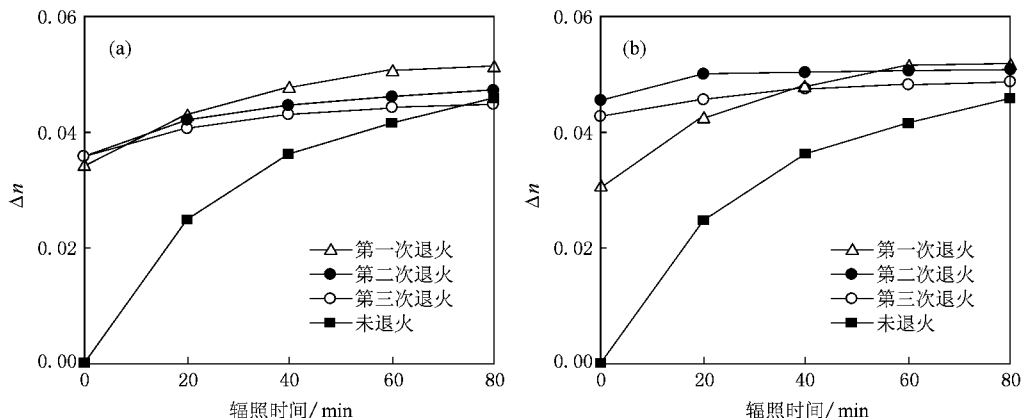


图 5 退火态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的光折变效应与退火履历的关系 (a) 130°C 退火 (b) 118°C 退火

退火态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的光折变效应示于图 5, 图 5(a) 和 (b) 的退火温度分别是 130°C 和 118°C , 退火时间均为 1 h, 辐照光源是上述 $58 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外汞灯. 可以发现退火态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的折射率虽然也随辐照剂量的增加而递增, 但光折变效应与退火履历有关, 图 5(a) 的实验结果显示两个重要特点, 一个是履经两次以上“ $130^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ 退火 - 80 min 辐照”的过程, 折射率增量与辐照时间的关系曲线趋于稳定, 折射率增量饱和值与沉积态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的光折变饱和值趋于一致; 另一个重要特点是, $130^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ 退火态样品的光致折射率增量可以通过退火来擦除. 退火和紫外辐照的作用提供了近乎完全的可逆过程. 这些特点不仅为制备条波导指出了可靠的折射率控制方法, 还预示 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜作为一种可热擦除的记录介质的可能性. 值得指出的是, 这种完全可逆过程只有在退火温度接近 T_g 时才能看到, 对于明显低于 T_g 的退火态样品, 履经两次以上退火-辐照过程后, 光折变效应变得不明显, 图 5(b) 给出了 118°C 退火态样品的例子, 反复退火后光折变效应明显退化. 图 6 给出了履经两次以上“ 130°C 或 $118^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ 退火 - 80 min 辐照”过程的 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜样品的 X 射线衍射谱, 为了比较, 图中还给出了沉积态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜经 80 min 紫外辐照样品的 X 射线衍射谱, 三者的主峰值衍射角近乎一致, 这与图 5 显示的三者的折射率增量十分接近的现象相符合. 另外, 经过热处理的样品的衍射光晕更加平坦, 似乎更具玻璃化特征.

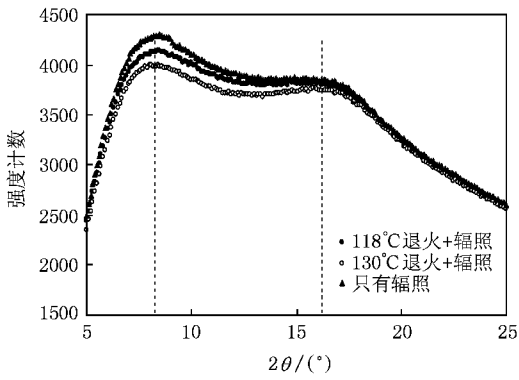


图6 退火态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜样品在紫外光辐照后的 X 射线衍射谱

2.3. 光饱和态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的退火效应

上述实验表明,紫外光辐照和热退火都可以改变 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的折射率,不同的退火履历还会引起完全可逆过程或部分擦除现象.沉积态样品经紫外辐照达到折射率增量饱和值的光饱和态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的退火实验是观察光辐照和热退火关系的另一个重要视角.图7给出了光饱和态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜的折射率增量与退火温度的关系,退火时间均为 1 h,纵坐标 Δn 是退火后样品与光饱和态样品的折射率差.一个十分有用的结论是,在 115°C 附近退火,不会明显改变光饱和态薄膜的折射率,退火温度取其左右可以调节折射率的大小.

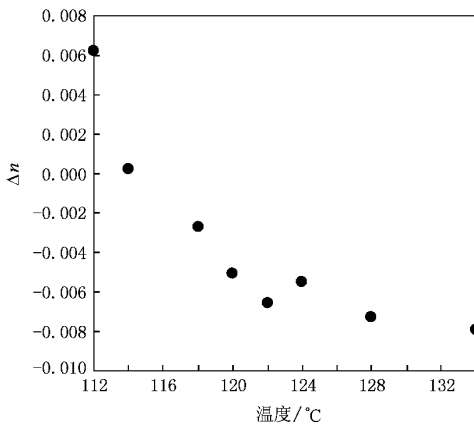


图7 光饱和态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜折射率增量与退火温度的关系

3. $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 条波导试制及其导波实验

沉积态和退火态 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜经紫外辐照后

的样品、以及光饱和态经退火后的样品在干燥室温条件下分别放置 6 个月和近 4 个月后,再度测试均显示折射率至小数点后第三位维持不变,表明采用光折变技术制备 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 条波导是一种可以期待的工艺.长度为 10 mm 的光学研磨石英基板经两端抛光,其上采用真空镀膜工艺制备了 $1\ \mu\text{m}$ 厚的 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜,130°C/1 h 退火后,再经历一次 80 min 辐照 - 130°C/1 h 退火的过程.然后利用光刻设备对样品做选择性紫外曝光,掩模板直条开窗的宽度为 $5\ \mu\text{m}$,曝光持续时间是 100 min.直条窗口下的 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 薄膜经紫外辐照后折射率提高,形成条形波导.导模激励采用端面耦合技术,输入端与单模光纤对接,对准调节采用了自动调芯方法^[18,19].在波导输出端,采用 CCD 摄像观察导模的模场分布.图 8 是 632.8 nm 波长导模的输出近场照片,显示了良好的导光特性.

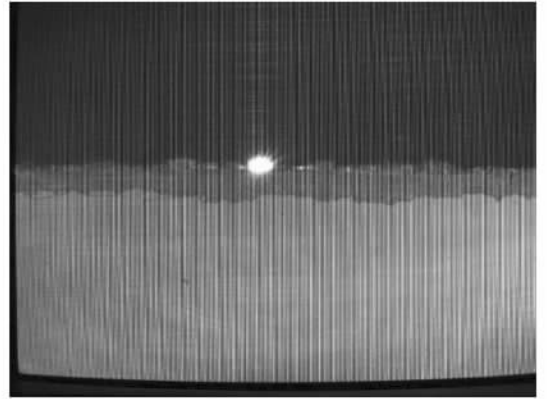


图8 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 条波导中 632.8 nm 波长导模的输出近场照片

4. 结 论

用真空镀膜工艺制备了 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 非晶态半导体薄膜,实验研究了样品薄膜在紫外光辐照后的光折变以及膜厚变化的现象,总结了包括沉积态样品、退火态样品和光饱和态样品的实验规律,初步分析了光折变机理.利用实验掌握的效应,用光激励方法试制了 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 条波导,采用自动调芯端面耦合技术激励了 632.8 nm 波长传输导模,观察了导模的近场分布,结果显示用这种技术制备的 $\text{Sn}_1\text{As}_{20}\text{S}_{79}$ 条波导具有良好的导波特性.



- [1] Bureau B ,Zhang X H ,Smektala F ,Adam J L ,Troles J ,Ma H L , Boussard P C ,Lucas J ,Lucas P ,Lecoq D ,Riley M ,Simmons J H 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **345** & **346** 276
- [2] Hocde S ,Boussard P C ,Fonteneau G ,Lecoq D ,Ma H L ,Lucas J 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **274** 17
- [3] Nishii J ,Morimoto S ,Inagawa I ,Iizuka R ,Yamashita T ,Yamagishi T 1992 *J. Non-Cryst. Solids* **140** 199
- [4] Asobe M ,Kanamori T ,Naganuma K ,Itoh H ,Kaino T 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 5518
- [5] Troles J ,Smektala F ,Boudebs G ,Monteil A ,Bureau B ,Lucas J 2004 *Opt. Mater* **25** 231
- [6] Asobe M ,Kobayashi H ,Itoh H ,Kanamori T 1993 *Opt. Lett.* **18** 1056
- [7] Asobe M ,Ohara T ,Yokohama I ,Kaino T 1996 *Electron. Lett.* **32** 1396
- [8] Adler D 1980 *J. Non-Cryst. Solids* **35** & **36** 819
- [9] Zou L E ,Chen B X ,Chen L ,Yuan Y F ,Hamanaka H ,Iso M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 153510-1
- [10] Zou L E ,Chen B X ,Chen L ,Yuan Y F ,Hamanaka H ,Iso M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1868 (in Chinese) [邹林儿、陈抱雪、陈林、袁一方、浜中广见、矾 守 2006 物理学报 **55** 1868]
- [11] Zou L E ,Chen B X ,Chen L ,Yuan Y F ,Hamanaka H ,Iso M 2006 *Acta Opt. Sin.* **26** 1043 (in Chinese) [邹林儿、陈抱雪、陈林、袁一方、浜中广见、矾 守 2006 光学学报 **26** 1043]
- [12] Zou L E ,Chen B X ,Chen L ,Yuan Y F ,Hamanaka H ,Iso M 2007 *Optical Technique* **33** 44 (in Chinese) [邹林儿、陈抱雪、陈林、袁一方、浜中广见、矾 守 2007 光学技术 **33** 44]
- [13] Zou L E ,Chen B X ,Hamanaka H ,Iso M 2008 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **41** 1
- [14] Du L P ,Chen B X ,Sun B ,Chen Z ,Zou L E ,Hamanaka H ,Iso M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3593 (in Chinese) [杜丽萍、陈抱雪、孙 蓓、陈 直、邹林儿、浜中广见、矾 守 2008 物理学报 **57** 3593]
- [15] Ulrich R ,Torge R 1973 *Appl. Opt.* **12** 2901
- [16] Tanaka K 1987 *Solid Physics* **22** 445 (in Japanese)
- [17] Tanaka K ,Ohtsuka Y 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 6132
- [18] Sui G R ,Chen B X ,Zhang X W ,Zhou J Z ,Fu C S ,Iso M 2007 *Appl. Opt.* **46** 7452
- [19] Sui G R ,Chen B X ,Zhou J Z ,Fu C S ,Iso M 2008 *Optics Communications* **281** 1515

Photoinduced refractive index change effect of amorphous Sn-doped As_2S_8 film and its application in stripe waveguide fabrication *

Sun Bei¹⁾ Chen Bao-Xue^{1)†} Sui Guo-Rong¹⁾ Wang Guan-De¹⁾ Zou Lin-Er²⁾ Hiromi Hamanaka³⁾ Mamoru Iso⁴⁾

1) *College of Optics and Electron Information Engineering ,University of Shanghai for Science and Technology ,Shanghai 200093 ,China)*

2) *Department of Physics ,Nanchang University ,Nanchang 330031 ,China)*

3) *Faculty of Engineering ,Hosei University ,Tokyo 184-8584 ,Japan)*

4) *Department of Chemical Engineering ,Tokyo University of Agriculture and Technology ,Tokyo 184-8588 ,Japan)*

(Received 30 September 2008 ; revised manuscript received 16 October 2008)

Abstract

Photoinduced changes in refractive index and film thickness of amorphous $Sn_1As_{20}S_{79}$ semiconductor film are studied experimentally. The empirical rules in as-evaporated ,annealed and well-illuminated states are obtained respectively. An ultraviolet irradiation technique is presented and employed successfully to fabricate a $Sn_1As_{20}S_{79}$ stripe waveguide , which shows good characteristics of a waveguide under the 632.8nm guided mode excitation.

Keywords : optical waveguide technique , chalcogenide glass , optical stopping effect , photoinduced refractive index change effect

PACC : 4282 , 4280L , 4270Y

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60677032) ,the Doctoral Fund of Ministry of Education of China (Grant No. 20060252005) ,the Shanghai Leading Academic Discipline Project (Grant No. T0501) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province ,China (Grant No. 2007JZW2048).

† Corresponding author. E-mail : bxchen@online.sh.cn