

文章编号: 0253-2239(2006)07-1043-5

# As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 玻璃条形波导的光激励法制备技术研究\*

邹林儿<sup>1</sup> 陈抱雪<sup>1</sup> 陈 林<sup>1</sup> 袁一方<sup>1</sup> 鄂书林<sup>2</sup> 浜中广见<sup>3</sup> 磯守<sup>4</sup>

1 上海理工大学 光电学院, 上海 200093  
2 中国科学院长春光机物理所应用光学国家重点实验室, 长春 130033  
3 日本法政大学 工学院物质化学系, 日本 东京 184-8584  
4 日本东京农工大学 工学院应用化学系, 日本 东京 184-8588

**摘要:** 为了在 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 薄膜中制备条形波导, 实验研究了 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 薄膜光致折射率变化和密度变化的现象, 采用棱镜耦合、X 线衍射和远红外反射光谱等测试技术, 确认了 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 薄膜经紫外光辐照后薄膜密度增高、折射率增大的现象。采用可见光吸收谱测试技术, 确认了经紫外光辐照的 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 薄膜不发生黑化现象。在归纳了实验规律的基础上, 提出并采用紫外光激励的方法试制了 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 条形波导, 采用自动调芯端面耦合的方法激励 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 条形波导的导模, 结果显示该波导具有良好的导波特性。

**关键词:** 集成光学; 光波导技术; As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 条形波导; 光致折射率变化

中图分类号: TN252 文献标识码: A

## Study on As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Glass Stripe Waveguide Fabrication using Illumination

Zou Lin'er<sup>1</sup> Chen Baoxue<sup>1</sup> Chen Lin<sup>1</sup> Yuan Yifang<sup>1</sup> E Shulin<sup>2</sup>  
Hiromi Hamanaka<sup>3</sup> Mamoru Iso<sup>4</sup>

1 College of Optics and Electronic Information Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093  
2 State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, the Chinese Academy of Science, Changchun 130033  
3 Department of Material Chemical Engineering, Tokyo Hosei University, Tokyo, Japan 184-8584  
4 Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo, Japan 184-8588

**Abstract:** In order to fabricate As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> stripe waveguide, experimental study on photo-induced refractive index and density changes in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film is reported. It is found that the refractive index, and density of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film are enhanced after UV illumination through testing techniques of prism coupling, X-ray diffraction spectrum and far-infrared spectra of reflection. The visible light absorption spectra of the As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film sample shows that photodarkening does not occur after UV light irradiation. Based on study of these phenomena, UV illumination technique is presented and applied to As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> stripe waveguide preparation. This stripe waveguide of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> displays nice characteristic of conducting beam using through guide mode excitation by means of automatic alignment and end-face coupling technique.

**Key words:** integrated optics; optical waveguide technique; As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> stripe waveguide; photo-induced refractive index changes

## 1 引 言

非晶态的硫系化合物半导体材料在红外带域吸收损耗小, 光学非线性效应<sup>[1]</sup>也比石英玻璃高出两个

数量级<sup>[2,3]</sup>, 因此作为一种长波长非线性光学介质<sup>[4]</sup>而受到关注。从 20 世纪 50 年代起前苏联科学家研究了硫系化合物非晶态材料的多种特性, 20 世纪 70

\* 国家自然科学基金(60177017)、上海市重点学科建设项目(T0501)和上海市教委第四期重点学科建设项目资助课题。

作者简介: 邹林儿(1971~), 男, 江西吉安人, 上海理工大学光电学院博士研究生, 主要从事超高速大容量光通信器件技术、集成光学及光电子技术的研究工作。E-mail: bxchen@online.sh.cn

收稿日期: 2005-05-12; 收到修改稿日期: 2005-08-18

年代,日本 K. Tanaka 等<sup>[5]</sup>研究了不同摩尔数比例组成的  $As_xS_{100-x}$  非晶态材料的光子和电子效应。其中  $As_2S_3$  非晶态的化学性质比较稳定,在  $As_2S_3$  玻璃光纤上实现光克尔效应开关<sup>[6]</sup>和光学非线性环路反射镜<sup>[7]</sup>等工作已有报道。与  $As_2S_3$  相比  $As_2S_8$  非晶态结构的共价键结合配位数低、含有键外的 S 分子,相互之间以范德瓦耳斯(Van Der Waals)力相互作用,结合力弱,是一种软玻璃态半导体<sup>[8,9]</sup>。这种构造上的长程无序使得  $As_2S_8$  的禁带内出现若干次能级。我们已经报告了在  $As_2S_8$  薄膜波导上实现光-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照射激励来完成<sup>[10,11]</sup>。这种现象在  $As_2S_3$  玻璃上观察不到。为了利用这个效应制备新功能的波导回路,有必要制备  $As_2S_8$  条状波导,试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 发生气化反应,后者是由于  $As_2S_8$  不耐碱。为了解决这个问题,我们实验考察了  $As_2S_8$  薄膜的光激励折射率变化现象。实验表明  $As_2S_8$  薄膜经带隙光或光子能量更大的紫外光的一定量的光辐照,光照区域的折射率发生明显的升高,这种变化经过长期的室温放置仍可维持。利用这个结果,成功地试制了  $As_2S_8$  条状波导,实现了导模传输。

## 2 $As_2S_8$ 薄膜折射率的光致变化特性

$As_2S_8$  蒸发源采用烧结方法制备。将 As 和 S 按摩尔数配平,放入桶式高温电炉中加温至 800 °C 熔融

并保温 10 h,自然冷却结成固块,充分捣碎后用作蒸发源。 $As_2S_8$  薄膜制备采用热蒸发真空镀膜技术,衬底基板采用石英玻璃。在玻璃基板表面蒸镀一层  $As_2S_8$  薄膜,形成平板光波导结构。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 80 °C 以下。膜厚通过两种方法控制,一种是称量法,通过调节蒸发源的质量控制膜厚;另一种是在一定的加热电流下通过调节蒸发时间控制膜厚。 $As_2S_8$  的禁带宽度约为 2.8 eV,与波长为 441.6 nm 的 He-Cd 激光的光子能量基本一致。实验分别采用了两种辐照光源,一种是 441.6 nm 的 He-Cd 激光,另一种是光子能量更大的汞灯光源,波长范围是 300~436 nm。光辐照前后的  $As_2S_8$  薄膜的折射率和膜厚采用棱镜薄膜耦合技术<sup>[12]</sup>测试,测试波长是 632.8 nm。

图 1(a) 给出了 441.6 nm 波长的 He-Cd 激光辐照时间与  $As_2S_8$  薄膜折射率增量之间关系的实验数据,He-Cd 激光的强度为 170 mW/cm<sup>2</sup>。3 min 内折射率增量与辐照时间呈线性关系,辐照 5 min 后开始出现饱和现象。类似的现象在紫外光辐照时同样被观察到,图 1(b) 是紫外汞灯辐照时间与  $As_2S_8$  薄膜折射率增量之间的关系,汞灯强度为 58 mW/cm<sup>2</sup>,折射率增量的饱和值约在 0.06 附近。虽然使用的汞灯的光功率密度比 He-Cd 激光小,但紫外光的光子能量比 He-Cd 激光的大,样品经紫外光充分照射后,饱和折射率增量也更大。另外,两种光源辐照后的样品在室温条件下放置 3 个月后,再度测试显示折射率至小数点后第三位维持不变。

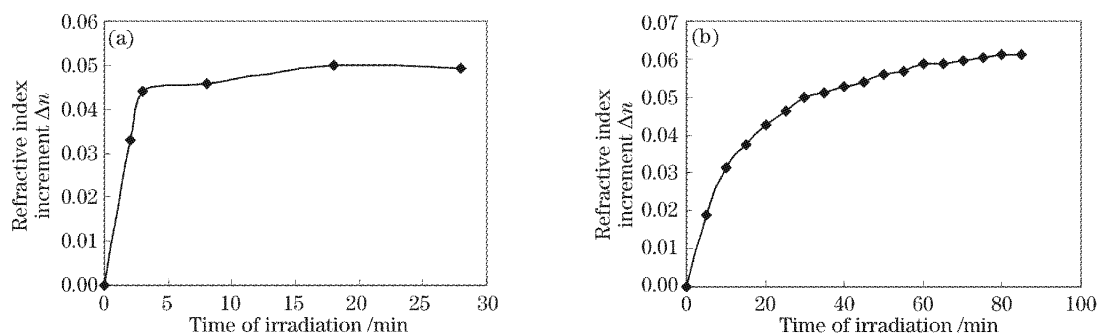


图 1 (a) He-Cd 激光辐照时间与  $As_2S_8$  薄膜折射率增量之间的关系, (b) 紫外汞灯辐照时间与  $As_2S_8$  薄膜折射率增量之间的关系

Fig. 1 (a) Time dependence of photo induced refractive index increment of  $As_2S_8$  film using He-Cd laser beam irradiation, (b) time dependence of photo induced refractive index increment of  $As_2S_8$  film using UV-Hg light irradiation

测量  $As_2S_8$  薄膜折射率变化的同时,考察了薄膜厚度的变化,发现其膜厚随着辐射时间的增加而变薄,最后达到一个稳定值。图 2(a) 是实测 He-Cd 激光辐照时间与  $As_2S_8$  薄膜厚度变化之间的数据关系,

辐射 5 min 后,膜厚变化微小,趋于一个稳定值,最大变化量为  $-0.009 \mu\text{m}$ 。紫外汞灯辐射时,也存在类似的现象,图 2(b) 是紫外汞灯辐照时间与  $As_2S_8$  薄膜厚度变化的曲线,其最大增量为  $-0.030 \mu\text{m}$ 。

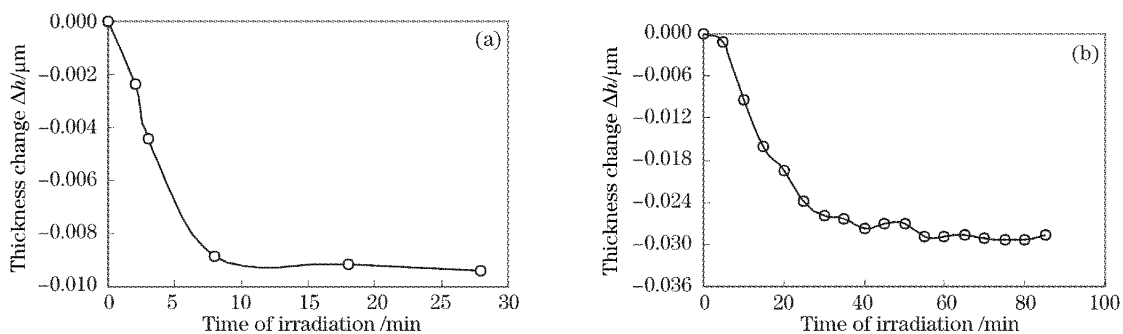


图 2 (a) He-Cd 激光辐照时间与  $As_2S_3$  薄膜厚度变化之间的关系, (b) 紫外汞灯辐照时间与  $As_2S_3$  薄膜厚度之间的关系  
Fig. 2 (a) Time dependence of thickness changes of  $As_2S_3$  film using He-Cd laser irradiation, (b) time dependence of thickness changes of  $As_2S_3$  film using UV-Hg light irradiation

为了把握现象本质,对样品进行了 X 射线衍射测试、远红外反射光谱测试和可见光吸收谱的测试。样品采用石英基板,由于厚膜有利于吸收谱的测试,  $As_2S_3$  薄膜样品的厚度控制在  $3 \mu m$  左右。图 3 是紫外光辐照前后的 X 线衍射谱,光照时间是 3 h,光照强度是  $58 mW/cm^2$ 。紫外光辐照前的峰值衍射角是  $16.800^\circ$ ,对应的分子直径为  $0.5293 nm$ ,紫外光辐照后,峰值衍射角增大至  $17.100^\circ$ ,对应的分子直径为  $0.5181 nm$ ,体积变化率  $(0.5181 - 0.5293)/0.5293 = -2.1\%$ ,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。这种现象也许可以解释为,  $As_2S_3$  薄膜在紫外光或带隙光辐照下,部分光子的能量转化为分子振动能,由于薄膜分子间的某些范德瓦耳斯键断裂,导致塌陷,使得结构紧密,致密度提高。  $As_2S_3$  薄膜的折射率  $n$  与材料密度有关,符合洛伦兹-洛伦茨(Lorenz-Lorentz)公式:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho R}{M}, \quad (1a)$$

$$R = \frac{4\pi}{3} N \alpha, \quad (1b)$$

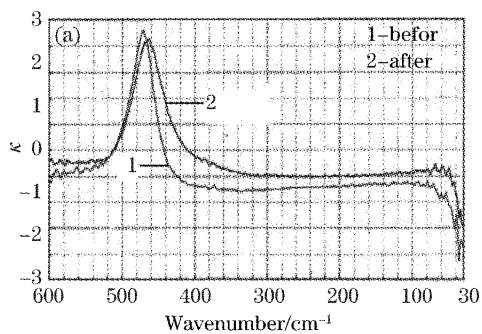


图 4 紫外光辐照前后  $As_2S_3$  薄膜的远红外反射谱。(a) 消光系数  $\kappa$  的克拉默斯-克勒尼希变换值, (b) 折射率  $n$  的克拉默斯-克勒尼希变换谱

Fig. 4 Far-infrared spectrum of reflection before and after using UV-Hg light irradiation. (a) Kramers-Kronig transformation spectrum of extinction coefficient  $\kappa$ , (b) Kramers-Kronig transformation spectrum of refractive index  $n$

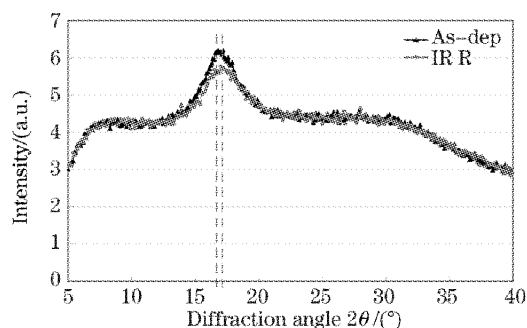
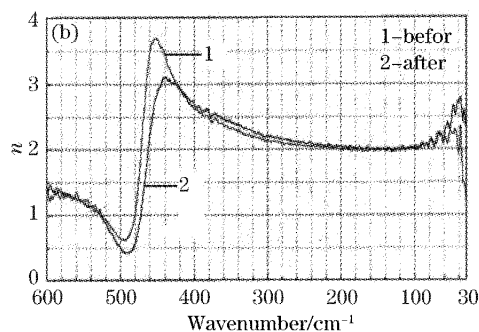


图 3  $As_2S_3$  薄膜样品在紫外光辐照前后的 X 线衍射谱  
Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of  $As_2S_3$  film sample before and after using UV-Hg light irradiation

式中  $\rho$  是密度,  $M$  是分子量,  $N$  是阿伏伽德罗常量,  $R$  称为分子折射率,  $\alpha$  是物质的极化率。显然折射率  $n$  与  $\rho$  成正比,薄膜折射率增加主要源于薄膜密度的提高。

图 4 是紫外光辐照前后的  $As_2S_3$  薄膜样品的远红外反射谱的测试曲线,经克拉默斯-克勒尼(Kramers-Kronig, KK)变换得到的消光系数  $\kappa$  和折射率  $n$  的谱线分别示于图 4(a) 和图 4(b),紫外光辐



照前后出现了明显的差别,表明  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜的物理性质经紫外光辐照后确实发生了变化。

通常硫化砷材料经可见光照射后,出现吸收带红移、对可见光吸收增大的所谓黑化现象。采用紫外光辐照的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜样品的情况与此明显不同。图 5 给出了紫外光辐照前后的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜样品的可见光吸收谱,与黑化现象相反,吸收带向短波长方向发生了 0.001 nm 的移动,这个特征意味着采用紫外光激励制备的波导不会构成对 632.8 nm 波长或近红外波长导模的额外吸收损耗。

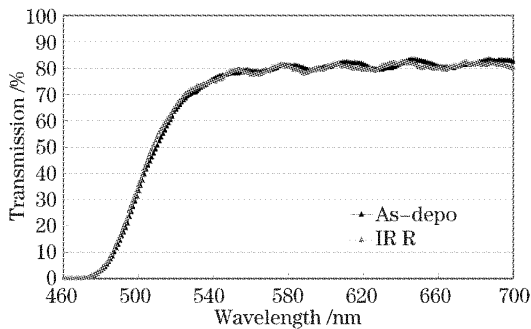


图 5 紫外光辐照前后的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜样品的可见光吸收谱  
Fig. 5 Visible light absorption spectrum of  $\text{As}_2\text{S}_3$  film-sample before and after using UV-Hg light irradiation

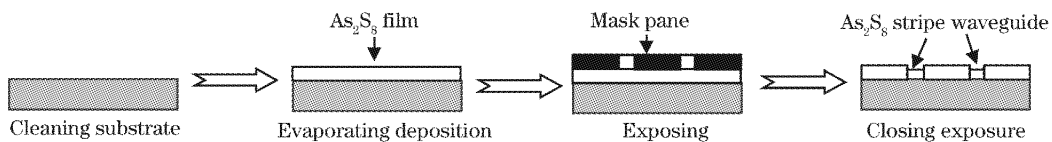


图 6 光激励法制备  $\text{As}_2\text{S}_3$  条形波导功工艺程序

Fig. 6 Technologic procedure of preparing  $\text{As}_2\text{S}_3$  stripe waveguide by light illumination method

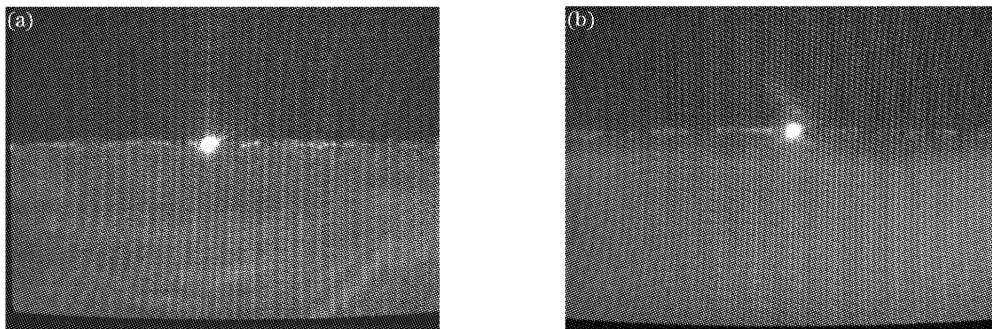


图 7  $\text{As}_2\text{S}_3$  条形波导中(a)632.8 nm,(b) 1310 nm 波长导模的输出近场照片

Fig. 7 Photos of output near-field distribution in  $\text{As}_2\text{S}_3$  stripe waveguide using two different guide modes excitation, wavelength 632.8 nm (a) and 1310 nm (b), respectively

### 3 光激励法制备 $\text{As}_2\text{S}_3$ 条波导

上述实验表明,采用紫外光辐照不仅可以增大  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜的折射率,而且被辐照的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜不发生黑化现象,因此采用选择性紫外光激励的方法制备  $\text{As}_2\text{S}_3$  条形光波导具备可行性。在上述实验基础上,我们用光激励法试制了  $\text{As}_2\text{S}_3$  条形波导,工艺过程如图 6 所示。长度为 10 mm 的石英光学研磨玻璃基板经两端抛光,其上采用真空镀膜工艺制备了  $0.3 \mu\text{m}$  厚的  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜。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 40 min。直条窗口下的  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃经紫外辐照后折射率提高,形成条形波导,由于折射率差异,在显微镜下可以清晰地看到条形波导。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<sup>[13,14]</sup>。在波导输出端,采用红外 CCD 摄像观察导模的模场分布。图 7(a)和图 7(b)分别是 632.8 nm 和 1310 nm 波长导模的输出近场照片,显示出良好的导光特性。对于 1310 nm 波长,波导呈现单模特性,对于 632.8 nm 波长,模场分布中有次峰存在,该波导是多模的,由于条形波导的棱镜耦合十分困难,具体模数未能测定。

### 4 结 论

实验研究了  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜光致折射率变化和光致密度变化的现象,把握了实验规律。在此基础上,提

出了光激励法制备  $\text{As}_2\text{S}_3$  条形波导的新工艺。采用该工艺成功试制了  $\text{As}_2\text{S}_3$  条形波导,并实现了 632.8 nm 和 1310 nm 波长的导模传输。

## 参 考 文 献

- 1 Liu Qiming, Zhao Xiujian, Gan Fuxi. Second order nonlinear optical effect in  $\text{Ge}_2\text{As}_2\text{S}$  system under the electron beam irradiation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(6): 683~686 (in Chinese)  
刘启明, 赵修建, 干福熹. 电子束辐射下  $\text{Ge}_2\text{As}_2\text{S}$  硫系玻璃的二阶非线性光学效应[J]. *光学学报*, 2001, **21**(6): 683~686
- 2 Shi Chunzheng, Liao Yanbiao. Nonlinear properties of chalcogenide fibers and their application to all-optical switching [J]. *Laser Journal*, 2001, **22**(5): 1~4 (in Chinese)  
施纯峥, 廖延彪. 硫系光纤的非线性特性及其在全光开关上的应用[J]. *激光杂志*, 2001, **22**(5): 1~4
- 3 Shi Chunzheng, Li Min, Liao Yanbiao *et al.*. Dispersion measurement of  $\text{As}_2\text{S}_3$  fiber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(5): 535~538 (in Chinese)  
施纯峥, 黎敏, 廖延彪等. 硫系光纤的色散测量[J]. *光学学报*, 2002, **22**(5): 535~538
- 4 Hirohisa Kanbara, Seiji Fujiwara, Koichiro Tanaka. Third-order nonlinear optical properties of chalcogenide glasses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(8): 925~927
- 5 K. Tanaka. Photo-induced dynamical changes in refractive index in amorphous As-S films[J]. *Solid State Commun.*, 1978, **28**(7): 541~545
- 6 M. Asobe, T. Kanamori, K. Kubodera. Ultrafast all-optical switching using highly nonlinear chalcogenide glass fiber [J]. *Photo. Technol. Lett.*, 1992, **4**(4): 362~365
- 7 M. Asobe, H. Itoh, T. Miyazawa *et al.*. Efficient and ultrafast all-optical switching using high  $\Delta n$ , small core chalcogenide glass fibre[J]. *Electron. Lett.*, 1993, **29**(22): 1966~1968
- 8 Lyubin V M, Tikhomirov V K. Novel photoinduced effects in chalcogenide glasses[J]. *J. Non. Crystalline Solids*, 1991, **135**(1): 37~48
- 9 Gupta P K. Non-crystalline solids, glasses and amorphous solids [J]. *J. Non. Crystalline Solids*, 1996, **195**(1): 158~164
- 10 Liang Dongbo, Hiromi Hamanaka, Chen Baoxue *et al.*. Study on the phenomenon of optical stopping effect on guided light in  $\text{As}_2\text{S}_3$  amorphous thin films[J]. *Optoelectronic Technology & Information*, 2002, **15**(5): 19~22 (in Chinese)  
梁东波, 浜中广见, 陈抱雪等.  $\text{As}_2\text{S}_3$  非晶态薄膜波导光学截止效应研究[J]. *光电子技术与信息*, 2002, **15**(5): 19~22
- 11 Fan Wenhui, Wang Yongchang, Liu Ying *et al.*. Microstructure and luminescent studies of electron-trapping thin film[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(5): 591~595 (in Chinese)  
范文慧, 王永昌, 刘英等. 电子俘获型薄膜材料的结构与光学性能[J]. *光学学报*, 1998, **18**(5): 591~595
- 12 R. Ulrich, R. Torge. Measurement of thin film parameters with a prism coupler[J]. *Appl. Opt.*, 1973, **12**(12): 2901~2908
- 13 Long Caihua, Chen Baoxue, Zhao Dexin *et al.*. Development of auto-aligning instrument for waveguide end coupling [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2002, **23**(5): 333~337 (in Chinese)  
龙彩华, 陈抱雪, 赵德欣等. 光波导端面耦合自动调芯仪研究[J]. *半导体光电*, 2002, **23**(5): 333~337
- 14 Long Caihua, Chen Baoxue, Sha Huijun *et al.*. Study on fiber-waveguide automatic alignment system[J]. *Acta Optical Sinica*, 2004, **24**(4): 442~447 (in Chinese)  
龙彩华, 陈抱雪, 沙慧军等. 光波导-光纤自动调芯系统研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(4): 442~447