

非晶态 As_2S_8 半导体薄膜波导的热处理效应*

邹林儿^{1,†} 陈抱雪² 杜丽萍² 刘小青¹ 浜中广见³ 矾 守⁴

(1 南昌大学物理系, 南昌 330031)

(2 上海理工大学光学与电子信息工程学院, 上海 200093)

(3 日本法政大学材料化学系, 日本 184-8584)

(4 日本东京农工大学化工系, 日本 184-8588)

摘要: 研究了非晶态 As_2S_8 半导体薄膜在热作用下的结构变化效应. 采用棱镜耦合技术、喇曼光谱测试技术, 确认了 As_2S_8 薄膜经热处理后, 薄膜密度增高和折射率增大的现象. 实验表明, 淀积态非晶 As_2S_8 半导体薄膜经紫外光饱和照射后, 再经退火处理, 当光折变在退火温度不低于 160°C 时, 出现不完全可逆现象, 可逆程度跟退火温度有关. 实验显示, 退火态非晶 As_2S_8 半导体薄膜在玻璃转化温度 130°C 时退火处理, 光折变存在完全可逆现象. 光传输实验显示, 热处理后的非晶态 As_2S_8 半导体薄膜波导, 其传输损耗减小了约 $4\text{dB}/\text{cm}$.

关键词: 硫系非晶态半导体; As_2S_8 薄膜波导; 热处理效应; 光传输

PACC: 7280N; 7865M; 4282

中图分类号: TN304.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)08-1307-05

1 引言

硫系玻璃在红外区域吸收损耗小, 光学非线性效应也比石英玻璃高出两个数量级^[1,2], 其作为一种长波长非线性光学介质受到关注^[3~7]. 自上世纪50年代起, 前苏联科学家就研究了硫系化合物非晶态材料的多种特性. 上世纪70年代, 日本 Tanaka 等人^[8]研究了不同摩尔数比例组分的 $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ 非晶态材料的光子和电子效应. 硫系化合物的诸多效应显示出广阔的应用前景^[9,10], 其中 As_2S_3 非晶态的化学性质比较稳定, 相关的研究报告比较多. 与 As_2S_3 相比, 非晶态 As_2S_8 是一种软玻璃态半导体^[11,12], 其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 Van Der Waals 力相互作用, 结合力弱. 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. 由于这些次能级间的能带宽度不尽相同, 有构成多组波长之间抽运效应的可能. 次能级构造与 As-S 系化合物的共价键结合配位数有关, As_2S_3 的平均配位数高, 约为 2.45, 微小体元之间的能态差别不显著. 而 As_2S_8 的平均配位数为 2.2, 比较低, 过剩的 S 元素提高了微小体元之间的结合态自由度, 使次能级状态增加, 光学抽运效应明显. 这导致与 As_2S_3 不同, As_2S_8 非晶态结构具有独特的光阻断效应^[13], 可以期待利用此效应开发出

一些新的光-光效应器件. 制备质量更好的薄膜波导, 有利于构造 As_2S_8 光波导. 为此, 实验考察了非晶态 As_2S_8 半导体薄膜在热处理下折射率和膜厚的变化情况, 观察到淀积态 As_2S_8 薄膜的折射率和膜厚变化与退火温度有关, 而退火态非晶 As_2S_8 半导体薄膜光折变存在完全可逆现象. 光传输实验表明, 非晶态 As_2S_8 半导体薄膜波导经热处理后, 显示出良好的导光性.

2 样品制备与实验方法

采用烧结方法制备 As_2S_8 蒸发源, 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 10h, 桶式高温电炉具有可摆动结构, 保温期间通过微幅摆动促使 As_2S_8 溶液充分混合. 之后, 溶液自然冷却结成固块, 充分捣碎后用作蒸发源. 采用热蒸发真空镀膜技术制备 As_2S_8 薄膜, 衬底基板采用石英玻璃, 清洗玻璃基板之后, 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. 热处理是在退火炉中进行的, 退火氛围为 N_2 , 退火时间为 1h. 采用棱镜耦合技术测量 As_2S_8 薄膜波导的折射率, 测试波长采用 632.8nm 的 He-Ne 激光, 功率不大于 1.5mW ; 膜厚采用台阶法测量, 测量精度是 $(0.1\sim 46)\mu\text{m} \pm (2\sim 5)\% \mu\text{m}$.

* 国家自然科学基金(批准号:60677032)和上海市重点学科建设基金(批准号:T0501)资助项目

† 通信作者. Email: zle_jy@yahoo.com.cn

2007-02-02 收到, 2007-03-20 定稿

3 实验结果与分析

3.1 As₂S₈ 薄膜热处理引起的折射率变化

实验考察了真空蒸发淀积态 As₂S₈ 薄膜在热处理下引起的折射率变化现象. 表 1 是样品在退火温度为 130, 160 和 170℃, 退火时间均为 1h 的情况下, 热处理后测量的折射率变化数据.

表 1 As₂S₈ 薄膜样品在退火后的折射率变化数据

Table 1 Refractive index changes of As₂S₈ film after annealing

退火温度/℃	蒸发淀积态 n_v	退火后 n_a	平均增量 $\Delta \bar{n}$
130	2.2781	2.3202	0.0420
	2.2781	2.3200	
160	2.2780	2.3221	0.0440
	2.2781	2.3220	
170	2.2781	2.3304	0.0524
	2.2781	2.3306	

表 1 中数据显示, 样品经过退火处理后, 薄膜折射率增大; 不同的退火温度, 折射率增量不一样; 随着退火温度升高, 折射率变化呈现增大的趋势. 退火温度为 130℃ 时, 折射率平均增加了 0.0420; 退火温度为 160℃ 时, 折射率平均增量是 0.0440; 退火温度升高到 170℃ 时, 折射率平均增量在这三者中最大, 为 0.0524.

淀积态 As₂S₈ 薄膜经紫外光(波长范围是 300~436nm, 强度是 58mW/cm²) 饱和辐照后, 折射率增大到饱和状态, 再进行退火处理后, 光折变出现不完全可逆现象, 可逆程度跟退火温度有关. 图 1 是光照饱和态 As₂S₈ 薄膜折射率在不同退火温度下的实测数据, 退火温度升高到 160℃ 以上, 折射率开始出现显著的恢复倾向.

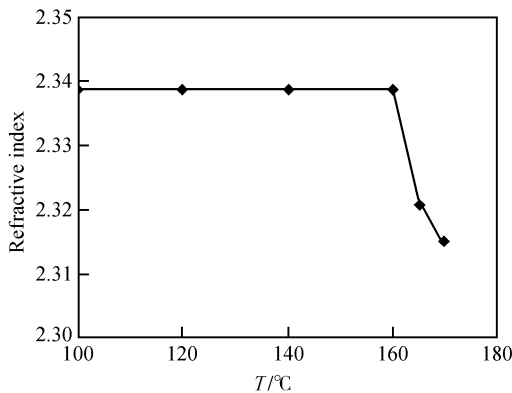


图 1 光照饱和态 As₂S₈ 薄膜在不同退火温度下的折射率实测数据

Fig.1 Temperature dependence of the refractive index in the well-illuminated As₂S₈ film

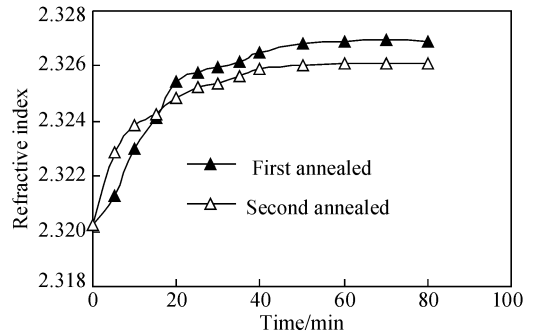


图 2 退火态 As₂S₈ 薄膜的折射率可逆现象

Fig.2 Reversible phenomenon in refractive index of the annealed As₂S₈ film under annealing

淀积态 As₂S₈ 薄膜在玻璃转化温度 ($T_g \approx 130^\circ\text{C}$) 下退火 1h 的样品(以下称:退火态), 经紫外光光照饱和后, 再重复退火、光照的过程, 两次过程得到的折射率与光照时间的关系示于图 2. 实验显示, 退火态 As₂S₈ 薄膜的折射率为 2.320, 经光照饱和后为 2.327, 折射率增大 0.007. 第二次退火后, 折射率恢复到退火态的值, 表明其折射率存在完全可逆现象. 这是因为薄膜经过退火处理后处于稳定状态, 但光照时, 由于一定能量的光子与薄膜材料的原子结构中电子相互作用, 引起一些价键发生变化, 如同性键 S—S 和 As—As 向异性键 As—S 转变, 从而导致薄膜结构发生变化. 经过再次退火处理后, 由于热作用, 缩短空间电荷的暗弛豫时间, 将增加的折射率擦除掉, 是个“漂白”过程, 这使得 As₂S₈ 薄膜的折射率由光照饱和时的 2.327 又减小到 2.320. 由于薄膜又会弛豫到原来的稳定状态, 导致退火态 As₂S₈ 薄膜的折射率存在可逆情况. 反复退火后的光折变现象的趋势基本不变.

3.2 As₂S₈ 薄膜热处理引起的膜厚变化

表 2 是样品在退火温度为 130, 160 和 170℃, 退火时间均为 1h 的情况下, 进行热处理后测到的膜厚变化数据. 数据表明, 样品经过热处理后, 薄膜厚度变薄, 体积收缩. 退火温度为 130℃ 时, 膜厚平均变化率为 -1.7%; 退火温度是 160℃ 时, 膜厚平

表 2 As₂S₈ 薄膜样品在退火后的膜厚变化数据

Table 2 Film thickness changes of As₂S₈ film after annealing

退火温度/℃	淀积态 $d_v/\mu\text{m}$	退火后 $d_a/\mu\text{m}$	平均变化率/% $\bar{\eta} = \Delta d/d_v$
130	1.0591	1.0418	-1.7
	1.1756	1.1540	
160	1.1260	1.0972	-2.4
	1.1912	1.1634	
170	0.3959	0.3708	-6.2
	0.3694	0.3470	

均变化率为 -2.4% ; 退火温度为 170°C 时, 膜厚平均变化率是这三者中最大的, 为 -6.2% 。

3.3 As_2S_8 薄膜热处理效应的机理分析

蒸发淀积态 As_2S_8 非晶态半导体薄膜经过热处理, 引起折射率的增加和膜厚的减小, 这两者的变化是有关联的. 文献[14]通过分析 $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ ($x = 20\%, 30\%, 40\%, 60\%$) 薄膜热处理前后的 X 射线衍射光谱图和喇曼光谱图, 认为非晶硫系薄膜热处理后折射率的增加和膜厚的减小, 主要是由于薄膜致密度提高; 而致密度的提高, 是因为有些分子碎片聚合, 嵌入了硫系网络矩阵中, 引起组成材料的微小体元塌陷, 使得结构更紧密.

图3是蒸镀薄膜 As_2S_8 热处理前后的喇曼光谱, As_2S_8 是由富硫成分组成的材料, 除了有高浓度的 As—S 键构建的 $\text{As}(\text{S})_3$ 分子结构(喇曼谱线特征峰在 $345\sim 390\text{cm}^{-1}$) 之外, 还存在低波数段 ($110\sim 230\text{cm}^{-1}$) 的分子碎片. 诸如: 有较高浓度的 S—S 键组建的 S_n 分子结构; 以及在蒸镀过程中, 还会掺杂少量的其他分子碎片, 像由 As—As 键桥连接的 As_4S_4 和 As_4S_3 分子^[15]. 图3显示蒸镀薄膜 As_2S_8 在玻璃转化温度下退火处理后, 低波数段的 As_4S_4 , As_4S_3 和 S_n 之类分子碎片减少, 浓度降低(图中方框显示, 这段曲线变得比热处理前平滑些), 但由于存在丰富的 S 元素, 薄膜结构仍然处于无序状态. 这些处于低波数段分子的存在, 造成结构层之间的黏结困难, 增加了材料中的自由体积. 在热处理中, 这些分子是不稳定的, 通过聚合和硫系网络交叉连接, 将降低它们的浓度, 提高异性键的浓度, 例如在 As_4S_4 , As_4S_3 分子中断裂 As—As 键, 在环状或链状结构分子 S_n 中断裂 S—S 键. 因为异性键能比同性

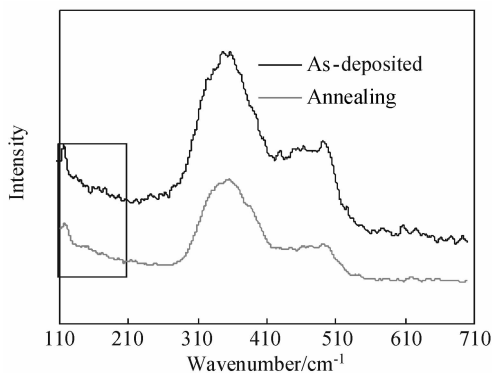


图3 淀积态 As_2S_8 薄膜退火前后的喇曼光谱 方框表示在低波数下光谱的差异.

Fig. 3 Raman spectra of the deposited As_2S_8 film before and after annealing Box has been drawn to highlight the differences between the spectra at low wavenumbers.

键能低 (As—S, 379.5kJ/mol ; As—As, 382.0kJ/mol ; S—S, 425.3kJ/mol), 重新结合成 As—S 键. 通过相邻层分子间化合键作用, 增强了结构层间相互作用, 使得热致松弛的 S 系薄膜材料的结构和密度, 接近于体材料的结构和密度. 而且, 蒸发淀积态的 As_2S_8 薄膜热处理后, 折射率增加和薄膜厚度变薄, 体积缩小, 与致密度提高有关, 符合 Lorentz-Lorenz 公式.

一般具有玻璃转化温度是非晶态材料的一个明显的热力现象. 在玻璃转化温度 T_g 处, 材料的粘度降低, 这标志着微体元之间的相互作用开始, 中程序和长程序的调整开始, 是序化的标志. 但 T_g 的数值与冷却或升温过程的热历史有关, 随着热历史不同, T_g 在一个温度范围内变化. As_2S_8 的 T_g 比较难确定, 因为它是一种软玻璃体, 其 T_g 只能是一个大致范围. 完全配平的、有较稳定结构的 As_2S_3 的 T_g 约为 $185\sim 190^\circ\text{C}$. 而 As_2S_8 的结构远比 As_2S_3 复杂的多, 分子中除了有较稳定的金字塔 As—S 键, 还有大量过剩的 S 原子 (S 元素的熔点大约为 113°C), 但 S 原子渗透到结构层网络中, 与其他分子的结合又是十分复杂的, 导致整个 As_2S_8 分子的熔化温度升高. 实验观测到 As_2S_8 的 T_g 大致在 $130\pm 15^\circ\text{C}$ 之间, As_2S_8 玻璃熔化温度大约为 400°C .

As_2S_8 薄膜在玻璃转化温度 T_g 下退火, 基本保持材料组分比例不变. 当退火温度高于玻璃转化温度 T_g 时, 可能引起 S 连环的扭曲或断裂, 造成 As_2S_8 分子构造发生变化. 当退火温度更高时 ($> 170^\circ\text{C}$), 材料组分比例变化, 特别是富余且不稳定的 S 元素容易升华, 导致薄膜折射率增加接近于 As_2S_3 的值, 由于 S 元素散失, 使薄膜厚度越来越小.

4 光传输实验

图4是采用棱镜耦合技术实现 As_2S_8 非晶态半导体薄膜波导光传输的照片, 导波光波长是 632.8nm . 图4(a)是淀积态 As_2S_8 非晶半导体薄膜波导热处理前的导波光, 在 As_2S_8 薄膜波导中传输的照片, 传输路径约为 3cm , 光传输损耗较大, 估算波导传输损耗 9dB/cm 左右. 图4(b)显示, 淀积态 As_2S_8 非晶半导体薄膜波导热处理后, 导波光传输距离增长, 约为 5.5cm , 估算传输损耗为 $\sim 4.9\text{dB/cm}$, 比热处理前降低了约 4dB/cm . 这是因为淀积态 As_2S_8 薄膜内部存在着大量的微观结构缺陷和应力, 通过热处理使得结构弛豫, 以消除应力, 薄膜结构因老化而稳定, 以至于光传输损耗降低.

5 结论

本文通过实验研究了非晶态 As_2S_8 半导体薄膜

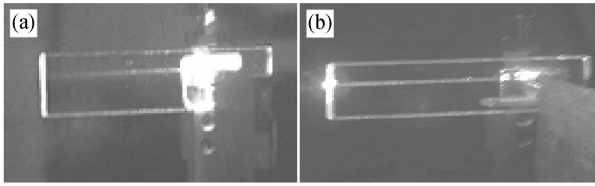


图 4 As_2S_8 非晶态半导体薄膜波导的光传输照片 (a) 热处理前;(b) 热处理后

Fig. 4 Optical transmission photos of the amorphous semiconductor As_2S_8 film before (a) and after (b) annealing

在退火作用下折射率和膜厚的变化情况,认为薄膜致密度的提高导致折射率的增大. 淀积态 As_2S_8 非晶半导体薄膜经退火处理后,光折变出现不完全的可逆现象,且可逆程度跟退火温度有关. 退火态 As_2S_8 非晶半导体薄膜,在玻璃转化温度下退火处理,光折变存在完全可逆现象. 经热处理后的非晶态 As_2S_8 半导体薄膜波导,传输损耗明显减小,具有良好的导光性.

参考文献

- [1] Shi Chunzheng, Liao Yanbiao, Lai Shurong. Nonlinear properties of chalcogenide fibers and their application to all-optical switching. *Laser J*, 2001, 22(5): 1 (in Chinese) [施纯峥, 廖延彪, 赖淑蓉. 硫系光纤的非线性特性及其在全光开关上的应用. *激光杂志*, 2001, 22(5): 1]
- [2] Liu Qiming, Zhao Xiujian, Gan Fuxi. Second harmonic generation in the system $\text{Ge}_2\text{As}_2\text{S}$ and analysis of the poling mechanism. *Acta Physica Sinica*, 2000, 49(9): 1726 (in Chinese) [刘启明, 赵修建, 干福熹. $\text{Ge}_2\text{As}_2\text{S}$ 体系玻璃中光学二次谐波发生及其极化机理分析. *物理学报*, 2000, 49(9): 1726]
- [3] Kanbara H, Fujiwara S, Tanaka K. Third-order nonlinear optical properties of chalcogenide glasses. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(8): 925
- [4] Huang Shihua, Lu Fang. Ultrafast absorption spectra of nanocrystal ZnSe material. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(4): 717 (in Chinese) [黄仕华, 陆舫. ZnSe 纳米晶材料的超快吸收谱. *半导体学报*, 2006, 27(4): 717]
- [5] Yu Baolong, Gu Yuzong, Mao Yanli, et al. Third nonlinear-optical properties of semiconductor PbS nanoparticles. *Acta Physica Sinica*, 2000, 49(2): 324 (in Chinese) [余保龙, 顾玉宗, 毛艳丽, 等. 半导体 PbS 纳米微粒的三阶非线性光学特性. *物理学报*, 2000, 49(2): 324]
- [6] Wang Zhenwei, Wang Xuefeng, Liu Chunling, et al. Structure dependence of ultrafast third-order optical nonlinearity for Ge-Ga-Cd sulfide glasses. *Chinese Physics*, 2005, 14(3): 551
- [7] Zhang Lei, Hu Gujin, Dai Ning, et al. PPC effect and localization in Ge-doped ZnSe epilayer. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(6): 559 (in Chinese) [张雷, 胡古今, 戴宁, 等. 掺 Ge ZnSe 的稳恒光电导及其局域性效应. *半导体学报*, 2000, 21(6): 559]
- [8] Tanaka K. Photo-induced dynamical changes in refractive index in amorphous As-S films. *Solid State Commun*, 1978, 28(7): 541
- [9] Stronski A V, Vlcek M, Sklenar A, et al. Application of $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ Se layers for high-efficiency grating production. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 266~269: 973
- [10] Zou Liner, Chen Baoxue, Chen Lin, et al. Study on As_2S_8 glass stripe waveguide fabrication using illumination. *Acta Optical Sinica*, 2006, 27(7): 1043 (in Chinese) [邹林儿, 陈抱雪, 陈林, 等. As_2S_8 玻璃条形波导的光激励法制备技术研究. *光学学报*, 2006, 27(7): 1043]
- [11] Lyubin V M, Tikhomirov V K. Novel photoinduced effects in chalcogenide glasses. *J Non-Cryst Solids*, 1991, 135(1): 37
- [12] Gupta P K. Non-crystalline solids; glasses and amorphous solids. *J Non-Cryst Solids*, 1996, 195(1): 158
- [13] Zou L E, Chen B X, Chen L, et al. Fabrication of an As_2S_8 stripe waveguide with optical stopping effect by exposure to ultraviolet irradiation. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 153510
- [14] Vlcek M, Stronski A V, Sklenar A, et al. Structure and imaging properties of $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 266~269: 964
- [15] Wagner T, Kasap S O, Vlcek M, et al. The structure of $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ glasses studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 227~230: 752

Effect of Annealing Temperature on Amorphous Semiconductor As_2S_8 Film Waveguide*

Zou Liner^{1,†}, Chen Baoxue², Du Liping², Liu Xiaoqing¹, Hamanaka H³, and Iso M⁴

(1 Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(2 College of Optics and Electronic Information Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(3 Department of Material Chemical Engineering, Tokyo Hosei University, Tokyo 184-8584, Japan)

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

Abstract: Amorphous semiconductor As_2S_8 film is shown to undergo structural transformations under thermal machining. Increases in the refractive index and density are found through the application of a prism coupler and Raman spectra. The experimental results demonstrate that the no-full reversible photorefractive phenomenon in the as-deposited and well-illuminated As_2S_8 film until the annealing temperature reaches 160°C is found, and depends on the annealing temperature. The full reversible photorefractive phenomenon is observed in annealed As_2S_8 film after annealing under the glass transition temperature of 130°C . An optical transmission experiment shows that the transmission loss of an amorphous semiconductor As_2S_8 film after annealing decreases by about 4dB/cm.

Key words: amorphous chalcogenide semiconductor; As_2S_8 film waveguide; thermal machining effect; optical transmission

PACC: 7280N; 7865M; 4282

Article ID: 0253-4177(2007)08-1307-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60677032) and the Foundation of Priority Academic Discipline of Shanghai, China (No. T0501)

† Corresponding author. Email: zle_jy@yahoo.com.cn

Received 2 February 2007, revised manuscript received 20 March 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics