

非晶态 As_2S_8 半导体薄膜的光致结构变化效应研究*

邹林儿¹, 陈抱雪², 杜丽萍², 袁一方², 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 东京 184-8584)

(4 日本东京农工大学 化工系, 日本 东京 184-8588)

摘 要: 实验研究了非晶态 As_2S_8 半导体薄膜在光照、退火-光照和退火-光照-退火-光照-退火-光照关连作用下的光折变效应及淀积态与退火态两种膜系光致体积变化现象. 采用棱镜耦合技术、Raman 光谱和 X 线衍射测试技术, 确认了 As_2S_8 薄膜经紫外光辐照后薄膜密度增高、折射率增大的现象. 实验表明, 淀积态 As_2S_8 薄膜经紫外光照后, 折射率变化的最大增量可达到 0.06, 而退火态 As_2S_8 薄膜经紫外光照射后, 其折射率最大变化比前者要小一个数量级, 约为 0.0057. 淀积态和退火态两种膜系紫外光照后, 体积缩小, 这与 As_2S_3 非晶态薄膜的情况不同, 体积变化率分别为 -3.5% 和 -2.1%. 实验还显示, 退火态的 As_2S_8 薄膜存在折射率完全可逆现象.

关键词: 非晶态半导体; As_2S_8 半导体薄膜; 光折变效应; 光致体积变化

中图分类号: TN304.8/.99; TN252 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4213(2008)05-1001-5

0 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^[1-3], 作为一种长波长非线性光学介质倍受关注^[4-6], 特别适合于制作近远红外波段的光学功能器件. 从上世纪 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. 上世纪 70 年代, 日本 K. Tanaka^[7] 等人研究了不同摩尔数比例组分的 As_xS_{100-x} 非晶态材料的光子和电子效应. 硫系化合物在光子作用下可以发生诸如光致折射率变化、光致体积变化等效应, 这类效应在光存储、光波导等方面具有广阔的应用前景^[8-11]. 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, As_2S_3 经光照后折射率增大 ~0.1^[12], 体积变化率约为 0.5%^[13]. 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 Van Der Waals 力相互作用, 结合力弱, 是一种软玻璃态半导体^[14-15]. 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. 真空淀积的 As_2S_8 薄膜由于含有大量过剩 S 元素, 结构比 As_2S_3 淀积薄膜要复杂, 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, 引起微元体结构形变, 导致出现了一些与 As_2S_3 不同的光致结构变化效应^[16]. 与

As_2S_3 不同, As_2S_8 非晶态结构具有独特的光阻断效应^[17], 利用这个效应可以期待开发一些新的光光效应器件. 为了构造 As_2S_8 光波导, 需要掌握折射率控制方法. 本文实验考察了非晶态 As_2S_8 半导体薄膜在光照、退火-光照和退火-光照-退火-光照关连作用下光诱导折射率的变化情况, 实验观察到淀积态 As_2S_8 薄膜的折射率变化高于退火态的, 两种膜系的体积变化都缩小. 实验进一步表明, 退火态 As_2S_8 薄膜的折射率变化存在完全可逆情况.

1 样品制备和实验方法

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℃ 熔融并保温 10 h, 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. 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℃ 以下. 实验分别采用了两种辐照光源, 一种是强度为 170 mW/cm² 的 He-Cd 激光, 波长为 441.6 nm, 光子能量约为 2.8 eV, 与 As_2S_8 的禁带宽度基本一致. 另一种是光子能量更大的紫外汞灯光源, 其强度是 58 mW/cm², 波长范围是 300~436 nm. 退火处理在退火炉进行, 退火氛围是氮气, 退火时间约为 1 h. 光辐照前后的 As_2S_8 薄膜的折射率采用棱镜薄膜耦合技术测试, 测试波长是

*国家自然科学基金(60677032)、江西省自然科学基金(2007JZW2048)和江西省教育厅科技计划项目(GJJ08065)资助

Tel: 0791-3969238 Email: zle-zy@yahoo.com.cn

收稿日期: 2006-12-13

632.8 nm 的 He-Ne 激光,功率不大于 1.5 mW. 膜厚采用台阶法测量,测量准确度是 $(0.1 \sim 46) \mu\text{m} \pm (2 \sim 5) \% \mu\text{m}$.

2 As₂S₈ 薄膜的光折变效应

2.1 As₂S₈ 薄膜在光照下的光折变效应

图 1 分别给出了真空淀积得到的 As₂S₈ 薄膜(以下称:淀积态)在强度 170 mW/cm²、波长 441.6 nm 的 He-Cd 激光(a)和强度 58 mW/cm²、波长范围 300~436 nm 的紫外汞灯(b)辐照后的折射率变化的实验数据. 图 1(a)显示,5 min 内折射率变化与辐照时间呈线性关系,辐照 18 min 后开始进入饱和,最后饱和值约为 2.327 9,增量为 0.05. 类似的现象在紫外光辐照时同样被观察到,辐照 70 min 后到达始饱和状态,折射率的饱和值约在 2.338 4 附近,增量为 0.06. 从图 1 看出,光强度大的光辐照引起的折射率到达饱和时间要短些;波长短的光辐照引起折射率变化幅度要大些. 这可能说明了,短波长比长波长的光折变灵敏度高. 因为光子能量高于禁带宽度,价带的电子就可能通过带际跃迁到达导带,电子和空穴都将参与光折变过程,它可以引起更强的光折变效应.

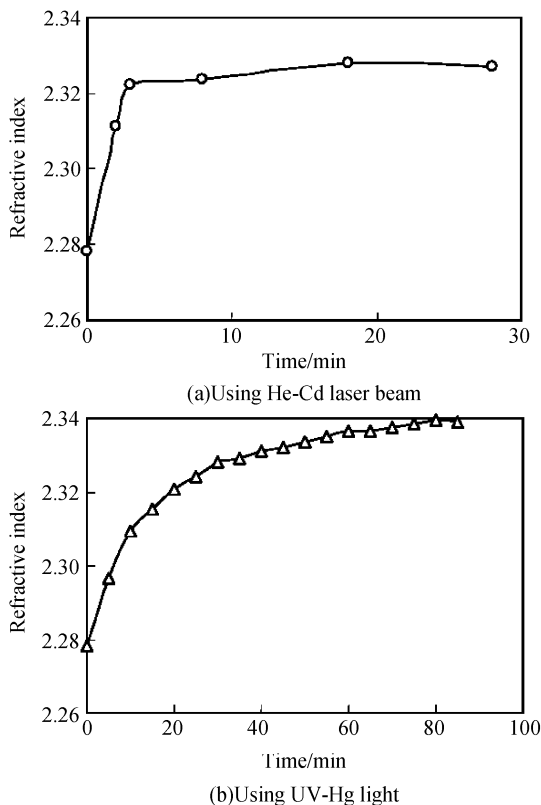


图 1 淀积态 As₂S₈ 薄膜折射率变化与 He-Cd 激光束和紫外汞灯辐照时间的关系

Fig. 1 Time dependence of photoinduced refractive index changes of the deposited As₂S₈ film using He-Cd laser beam and UV-Hg light irradiation

2.2 As₂S₈ 薄膜在退火-光照下的光折变效应

真空淀积的 As₂S₈ 薄膜在玻璃转化温度($T_g \approx 130^\circ\text{C}$)下退火 1 h 的样品(以下称:退火态),经紫外光照射饱和后,得到的折射率与光照时间的关系示于图 2. 实验显示退火态的折射率为 2.320,在 15 min 内,折射率增加与辐照时间呈线性关系,辐照 30 min 后开始出现饱和,大约在 40 min 时达到饱和状态,折射率增大 0.005 7 左右.

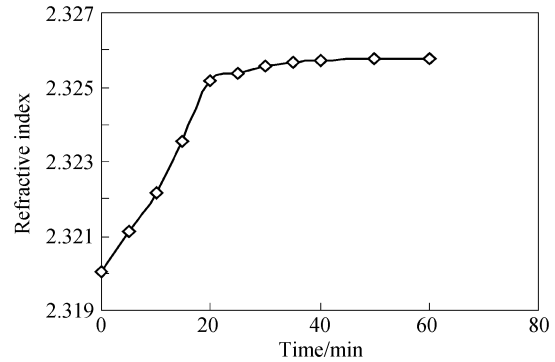


图 2 退火态的 As₂S₈ 薄膜折射率与紫外光辐照时间的关系
Fig. 2 Time dependence of photoinduced refractive index changes of the annealed As₂S₈ film using UV-Hg light irradiation

图 3 显示了退火态 As₂S₈ 薄膜与上小节的淀积态 As₂S₈ 薄膜在紫外光照射下,这两种膜系的折射率变化幅度和变化速率不同. 从图 3 可以看出,淀积态的 As₂S₈ 薄膜光致折射率变化幅度最大高达 0.06,而退火态的光致折射率变化最大幅度是 0.005 7,比前者的最大变化幅度约小了一个数量级. 淀积态 As₂S₈ 薄膜折射率变化速率是 $\Delta n/t = 0.06/70 \text{ min} = 8.57 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,而退火态 As₂S₈ 薄膜折射率变化速率是 $\Delta n/t = 0.0057/40 \text{ min} = 1.43 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

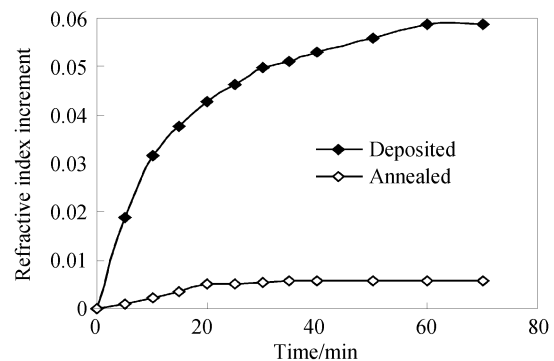


图 3 淀积态和退火态 As₂S₈ 薄膜在紫外光照射下折射率变化曲线

Fig. 3 Time dependence of photoinduced refractive index changes of the deposited and annealed As₂S₈ film using UV-Hg light irradiation

2.3 As₂S₈ 薄膜在退火-光照-退火-光照下的光折变效应

淀积态 As₂S₈ 薄膜在玻璃转化温度下退火 1 h,

经紫外光光照饱和后,再重复退火和光照的过程,两次过程得到的折射率与光照时间的关系示于图 4. 实验显示,第一次退火时的折射率为 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,表明退火态 As_2S_8 薄膜的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,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,导致薄膜结构发生变化. 经过再退火处理后,薄膜又会弛豫到原来的稳定状态,导致退火态 As_2S_8 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.

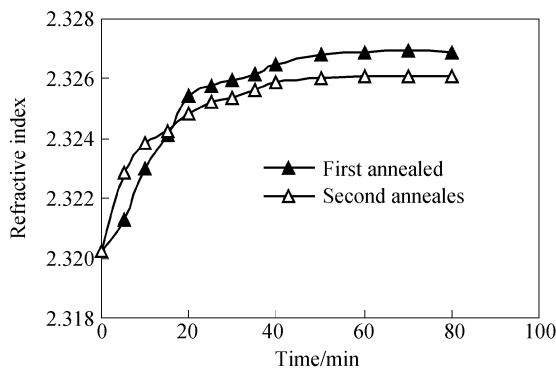


图 4 退火态 As_2S_8 薄膜的折射率在退火-光照-退火-光照下变化情况

Fig. 4 Time dependence of photoinduced refractive index changes of the annealed As_2S_8 film under annealing-illuminating-annealing-illuminating

3 As_2S_8 薄膜的光致体积变化

淀积态和退火态 As_2S_8 薄膜经紫外光辐照后,都出现膜厚变薄的现象,辐照时间与由膜厚变化换算的体积变化率之间的关系示于图 5. 辐照 35min 后,体积变化开始缓慢,趋于一个稳定值,两种膜系的体积最大变化率分别是 -3.5% 和 -2.1% . 淀积态的非晶态硫化物薄膜经光照后,一般都出现膜厚变薄的现象,但退火态的硫化物薄膜视材料而不同,例如 As_2S_3 退火态薄膜经光照后体积增大率约为 0.5% ^[13]. 有报道^[18]认为这跟硫化物材料的结构秩序(structure-order)有关,一般呈正增长的幅度越大,表明材料越有序或趋向有序,体积变化呈负增长,则表明材料呈无序状态或趋向无序. As_2S_8 材料的配位数比较低,过剩的硫元素导致结构更无序,即使经过退火处理后,仍不能消除无序的结构. 图 6 显示淀积态 As_2S_8 薄膜在退火前和退火后(退火态)的拉曼光谱图,低波数段($110 \sim 220 \text{ cm}^{-1}$)存在 As_4S_4 、 As_4S_3 和 S_n 等分子碎片^[19-20],经退火处理后,通过热聚合和硫系网络交叉连接可以降低分子

碎片的浓度,但由于存在丰富的硫元素,仍不足以消除结构上的无序现象.

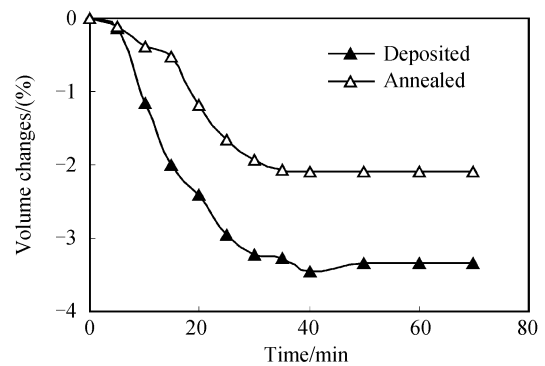


图 5 淀积态和退火态 As_2S_8 薄膜的体积变化率与紫外光辐照时间的关系

Fig. 5 Time dependence of the volume changes of the deposited and annealed As_2S_8 film using UV-Hg light irradiation

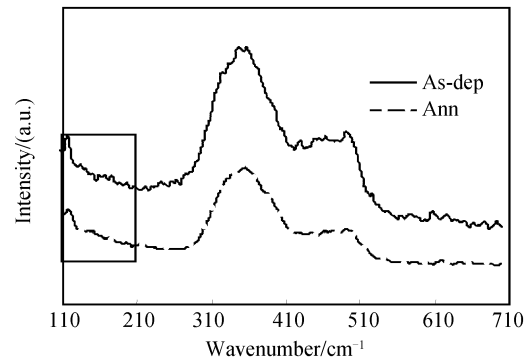


图 6 淀积态 As_2S_8 薄膜退火前后的 Raman 光谱. 画方框表示在低波数光谱的差异

Fig. 6 Raman spectra of the deposited As_2S_8 film before and after annealing. Boxes have been drawn to highlight the differences between the spectra at low wavenumbers

图 7 是 As_2S_8 薄膜样品在紫外光辐射前后的 X 射线衍射谱,由于厚膜有利于吸收谱的测试,样品厚度控制在 $3 \mu\text{m}$ 左右,光照时间是 3 h,光照强度是 $58 \text{ mW}/\text{cm}^2$. 图 7 显示很宽的 X 衍射光晕,它不是“峰”,而是个“包”,确认了样品薄膜在紫外光辐射前后都是玻璃状态. 紫外光辐照前的峰值衍射角是 16.800° ,对应的分子直径为 0.5273 nm ,紫外光辐照后,峰值衍射角增大至 17.100° ,对应的分子直径为 0.5181 nm ,体积变化率 $(0.5181 - 0.5293)/0.5273 = -1.7\%$. 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_8 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 Van Der Waals 键断裂,导致塌陷,使得结构紧密,致密度提高. 根据 Lorenz-Lorentz 关系,折射率与材料密度成正比, As_2S_8 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.

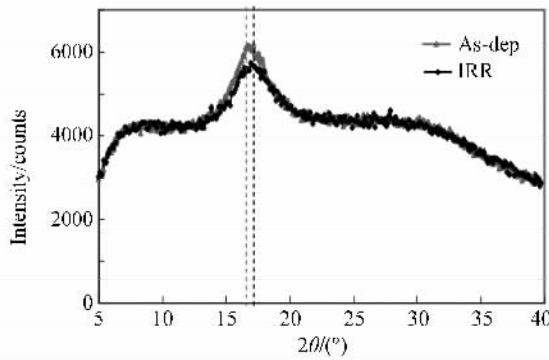


图7 As_2S_8 薄膜样品在紫外光辐照前后的 X 射线衍射谱
Fig. 7 X-ray diffraction spectra of As_2S_8 film sample before and after using UV-Hg light irradiation

4 结论

实验研究了非晶态 As_2S_8 半导体薄膜在光照、退火-光照和退火-光照-退火-光照关连作用下的光折变效应. 在紫外光照射下, As_2S_8 薄膜的折射率增大, 而且淀积态 As_2S_8 薄膜的折射率变化幅度比退火态的约高一个数量级, 最大增量分别是 0.06 和 0.005 7. 在紫外光辐照下, 两种膜系的体积缩小, 与化学性质比较稳定的非晶态 As_2S_3 不同. 退火态的 As_2S_8 薄膜, 存在折射率完全可逆现象.

参考文献

- [1] SHI Chun-zheng, LIAO Yan-biao, LAI Shu-rong. Nonlinear properties of chalcogenide fibers and their application to all-optical switching[J]. *Laser J*, 2001, **22**(5):1-4.
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[J]. 激光杂志, 2001, **22**(5):1-4.
- [2] SHI Chun-zheng, LI Min, LIAO Yan-biao, et al. Dispersion measurement of As_2S_3 fiber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(5):535-538.
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.
- [3] LIU Qi-ming, ZHAO Xiu-jian, GAN Fu-xi. Second harmonic generation in the system $\text{Ge}_2\text{As}_2\text{S}$ and analysis of the poling mechanism[J]. *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**(9):1726-1730.
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[J]. 物理学报, 2000, **49**(9):1726-1730.
- [4] KANBARA H, FUJIWARA S, TANAKA K. Third-order nonlinear optical properties of chalcogenide glasses[J]. *Appl Phys Lett*, 1997, **70**(8): 925-927.
- [5] LI Min, LIAO Yan-biao, SHI Chun-zheng. Dispersion characteristics of single mode As_2S_3 fiber[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(2):171-173.
黎敏, 廖延彪, 施纯峥. 单模硫系光纤色散特性分析[J]. 光子学报, 2000, **29**(2):171-173.
- [6] YU Bao-long, GU Yu-zong, MAO Yan-li, et al. Third nonlinearoptical properties of semiconductor PbS nanoparticles [J]. *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**(2): 324-327.
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[J]. 物理学报, 2000, **49**(2):324-327.
- [7] TANAKA K. Photo-induced dynamical changes in refractive index in Amorphous As-S films[J]. *Solid State Commun*, 1978, **28**(7):541-545.
- [8] XU Xiang-yan, NIU Han-ben, KUO Xiao-mei, et al. Photoelectric conversion properties of amorphous selenium to X-rays[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(11):1028-1034.
徐向晏, 牛憨笨, 阔晓梅, 等. 非晶硒对 X 射线光电转换特性的研究[J]. 光子学报, 2000, **29**(11): 1028-1034.
- [9] STRONSKI A V, VLCEK M, SKLENAR A, et al. Application of $\text{As}_{40}\text{S}_{60}\text{Se}$ layers for high-efficiency grating production[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, **266-269**:973-978.
- [10] BALAN V, VIGREUX C, PRADEL A, et al. Chalcogenide glass-based rib ARROW waveguide[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, **326&327**: 455-459.
- [11] XU Xiang-yan, NIU Han-ben, WANG Yun-cheng. Transport properties of amorphous selenium alloy film[J]. *Acta Photonic Sinica*, 1999, **28**(10):895-900.
徐向晏, 牛憨笨, 王云程. 非晶硒合金膜载流子特性研究[J]. 光子学报, 1999, **28**(10):895-900.
- [12] TANAKA K, OHTSUKA Y. Composition dependence of photo-induced refractive index changes in amorphous As-S films[J]. *Thin Solid Films*, 1979, **57**:59-64.
- [13] MIKHAILOV M D, KARPOVA E A, CIMPL Z, et al. Photo and thermally induced change in the volume of thin chalcogenide films[J]. *Phys Status Solidi A*, 1990, **117**:467-471.
- [14] LYUBIN V M, TIKHOMIROV V K. Novel photoinduced effects in chalcogenide glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1991, **135**(1):37-48.
- [15] GUPTA P K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1996, **195**(1):158-164.
- [16] LIU Qi-ming, Gan Fu-xi. Changes of properties and structure in amorphous As_2S_3 semiconductor Films induced by light illumination[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2002, **29**(10):925-928.
刘启明, 干福熹. 非晶 As_2S_3 半导体薄膜在激光作用下的性能及结构研究[J]. 中国激光, 2002, **29**(10):925-928.
- [17] LIANG Dong-bo, CHEN Bao-xue, YUAN Yi-fang, et al. Study on the phenomenon of optical stopping effect on guided light in As_2S_8 amorphous thin films [J]. *Optoelectronic Technology & Information*, 2002, **15**(5):19-22.
梁东波, 陈抱雪, 袁一方, 等. As_2S_8 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.
- [18] TANAKA K. Photoexpansion in As_2S_3 glass[J]. *Phys Rev B*, 1998, **57**(9):5163-5167.
- [19] 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]. *J Non-Cryst Solids*, 1998, **227-230**:752-756.
- [20] 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]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, **266-269**: 964-968.

Study on Photoinduced Structural Changes Effect of Amorphous Semiconductor As_2S_8 Film

ZOU Lin-er¹, CHEN Bao-xue², DU Li-ping², YUAN Yi-fang², HAMANAKA Hiromi³, ISO Mamoru⁴

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

(2 College of Optics and Electron 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)

Received date: 2006-12-13

Abstract: The undergo changes in the refractive index and the photoexpansion of amorphous semiconductor As_2S_8 film under illuminating, annealing-illuminating and annealing-illuminating-annealing-illuminating are studied experimentally. The increase in refractive index and density for As_2S_8 film after ultraviolet illumination is found through application of a prism coupler technique, X-ray diffraction spectra and Raman spectra. The results demonstrate that the refractive index changes after illumination for a deposited As_2S_8 film is one order of magnitude greater than for an annealed As_2S_8 film, and they are ~ 0.06 and ~ 0.0057 , respectively. The photoexpansions of the deposited and annealed As_2S_8 film are distinct with the As_2S_8 film decreased, -3.5% and -2.1% , respectively. The experimental data shows that the full reversible photorefractive phenomenon is found in an annealed As_2S_8 film.

Key words: Amorphous semiconductor; As_2S_8 chalcogenide semiconductor film; Photorefractive effect; Photoinduced volume changes



ZOU Lin-er was born in 1971. He received his Ph. D Degree from University of Shanghai for Science and Technology in 2006. Now he works at Department of Physics, Nanchang University. His research interests include integrated optics, optical communications device and optoelectronic technique.