



低損失 As-S 薄膜光導波路の形成とマイクロ グレーティングへの応用

日良 康夫・佐藤 秀己・金田 愛三

(株)日立製作所生産技術研究所 〒244 横浜市戸塚区吉田町 292

(1987年2月10日受理)

Preparation of the Low Loss As-S Thin Film Waveguides and Its Application to Micrograting

Yasuo HIRA, Hidemi SATO and Aizo KANEDA

Production Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd.,
292, Yoshida, Totsuka-ku, Yokohama 244

The preparation of low loss As-S glass thin film waveguides and its application to the micrograting fabricated by electron beam-induced refractive index change are presented. It is observed the compositions of evaporated As-S films are poorer about 8 mol% in arsenic than the bulk glasses. Low loss waveguides are obtained by evaporation of As-S bulk glass whose content of sulfur are higher than the stoichiometric composition i. e. As_2S_3 . The films which content of sulfur are less than As_2S_3 indicate large propagation loss, on account of light scattering by heterogeneous components, As_4S_4 , As, As_2O_3 produced in the films during evaporation. The richer sulfur content of the film, the larger refractive index increments due to electron beam irradiation are obtained. The micrograting fabricated by electron beam direct writing exhibited high diffraction efficiency of about 80%, and the diffraction angle agreed with the theoretical value, 15 deg.

1. ま え が き

カルコゲナイドガラス薄膜に電子線あるいは、吸収端近傍の波長のレーザー光を照射することにより生じるアモルファス構造の変化は、光学特性とくに屈折率の変化を伴うため、これを利用した導波路型光学素子の検討がなされている¹⁻⁴⁾。とくに電子ビーム直接描画法による屈折率分布型光素子の形成法は、機械加工、ホトリソグラフィ法、あるいはイオン交換法による光素子の形成法に比較して、製造プロセスが簡単でしかも微細なパターンが得られることから、グレーティング⁵⁻⁷⁾、導波路型レンズ⁸⁾等への応用が検討されている。

カルコゲナイドガラスのうち As_2S_3 は、光吸収端波長が約 600 nm と短波長であり、 $1\mu\text{m}$ 以上の光に対する透過率が高いことから光通信用デバイスに用いる光導波路材料として優れている。しかし As_2S_3 は真空蒸着

時に生成する As-S クラスターが再結合し、 As_4S_4 , S などの不均一成分が生成しやすく、低損失の光導波路が得られにくいという欠点がある。

本研究では、As と S の組成比の異なる As-S バルクガラスを蒸着源として硫化ヒ素薄膜を形成し、均一性、光透過性に優れた光導波路が得られる条件を検討するとともに、電子ビーム照射による屈折率変化を定量化し、これに基づいて反射型マイクログレーティングの試作を行なった。この結果、化学量論組成すなわち、 As_2S_3 に比較して S 含有率を大にすることにより均一性、光透過性に優れた光導波路が得られることを明らかにした。また上記薄膜に電子ビーム直接描画法で形成した格子間隔 $1.0\mu\text{m}$ のグレーティングに He-Ne レーザー光($\lambda=0.6328\mu\text{m}$)を入射したところ、理論値通りの回折角となり、高効率のマイクログレーティングの形成が確認された。

2. 試料の作製および実験方法

2.1 As-S バルクガラスおよび薄膜の作製

As-S ガラス (4種) は高純度 As (5N) と S (5N) を所定のモル比 (As: 2 に対して, S: 2.8, 3.0, 3.3, 3.56) に秤量し, パイレックスのアンブルに 6×10^{-4} Pa の真空度で封入し, 650°C で 10 時間溶融攪拌させた後, アンブルを水冷することにより得た. このインゴットは, $\text{As}_2\text{S}_{2.8}$ および $\text{As}_2\text{S}_{3.0}$ が赤色透明, $\text{As}_2\text{S}_{3.3}$ と $\text{As}_2\text{S}_{3.56}$ が淡橙色透明であり, 全体が均一なガラスであることを X 線回折がハローパターンのみしか示さないこと, 破断面がガラス状であることより確認した.

As-S ガラス薄膜光導波路は, $0.5 \mu\text{m}$ 厚の熱酸化膜 (SiO_2) のクラッド層を形成した Si 基板上に, 上記 4 種の As-S バルクガラスを蒸着源とし, 抵抗加熱方式の真空蒸着装置を用いて形成した. 条件はいずれも真空度 3×10^{-3} Pa, 蒸着速度 1.5 nm/s , 基板温度 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ で行なった.

2.2 As-S 薄膜の分析方法

As-S ガラス薄膜の As と S の組成比は, EDAX (energy dispersive analysis of X rays, Philips, EDAX 707 B) を用いて測定した. 組成を定量化するに当たり, 標準試料として As_4S_4 , $\text{As}_2\text{S}_{2.8}$, $\text{As}_2\text{S}_{3.0}$, $\text{As}_2\text{S}_{3.3}$, $\text{As}_2\text{S}_{3.5}$ および $\text{As}_2\text{S}_{5.0}$ のバルクガラスを用いた. As は X 線エネルギー 1.282 keV の $\text{L}\alpha$ 線, S は 2.307 keV の $\text{K}\alpha$ 線に着目し, 上記特性 X 線の強度比 ($S_{\text{K}\alpha}/\text{As}_{\text{L}\alpha}$) と S/As 元素の重量濃度の関係を検討した. $S_{\text{K}\alpha}/\text{As}_{\text{L}\alpha}$ と S/As 重量濃度は $\text{As}_2\text{S}_{2.5}$ で直線関係にあり, 得られた薄膜の $S_{\text{K}\alpha}/\text{As}_{\text{L}\alpha}$ 測定値より As と S の組成比を求めた.

薄膜中の不純物, 不均一成成分に関しては, レーザーラマン分光分析装置 (試作装置, レーザー光: 676.4 nm (Kr^+), 出力: 40 mW , 後方散乱配置), X 線回折装置 (Philips, victron 660, PW-1050/1390 型, 40 kV) を用いて分析した.

2.3 電子ビーム照射法

ベクタースキャン方式の電子ビーム描画装置 (エリオニクス, ERE 301 型) を用いた. 照射条件は, 加速電圧 15 kV , 電子線電流 $1 \times 10^{-9} \text{ A}$, 電子ビーム径 $0.25 \mu\text{m}$ 照射電荷量 $7 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$ とした.

3. 結果および検討

3.1 成膜時の組成変化と得られた薄膜の光透過性

As と S の組成比が異なる 4 種の As-S バルクガラスを用いて真空蒸着法により光導波路を形成した. 原料

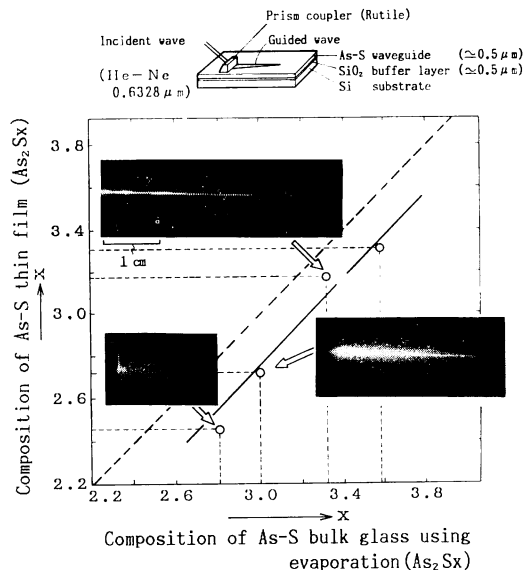


Fig. 1 Relationship between the composition of bulk glass and evaporated thin films for As-S.

組成と得られた薄膜の組成の関係を Fig. 1 に示す. 両者はほぼ直線関係にあり, S 含有率の大きな As-S ガラスを用いるほど得られた薄膜の S 含有率も大となる. ただし薄膜の As と S の組成比と, 原料ガラスの組成比間でもかなりのずれがあり, 薄膜組成のほうが原料ガラスの組成よりもいずれの場合もモル比で約 8% S 含有率が小さい.

蒸着時の組成変化に関する検討結果は次節で詳しく述べる.

得られた As-S 薄膜にプリズム (ルチル) カップリング法により He-Ne レーザー光 ($\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ TE₀ モード) を導波し, 光透過性を検討した. Fig. 1 に示した導波光の写真において, ストリークが長くのびている膜ほど均一性, 光透過性の良い導波路である. 蒸着膜 (1) (組成: $\text{As}_2\text{S}_{2.45}$) のように As 含有率の高い膜の場合, プリズムでのカップリング効率が低く, また導波された光の散乱が多く伝播損失はきわめて大きい. これに対して S 含有率の大きな膜は散乱が少なく光透過性が良く, とくに硫化ヒ素ガラスの化学量論組成である As_2S_3 より S 含有率の高い蒸着膜 (3) (4) (組成: $\text{As}_2\text{S}_{3.17}$, $\text{As}_2\text{S}_{3.32}$) は, いずれも良好な光透過性を示した.

Fig. 2 は光学ギャップ近傍の吸収係数 α を示したものである. 光学ギャップは, S 含有率の高い膜ほど大きく, 薄膜 (1) (2) (3) (4) はそれぞれ 2.27, 2.32, 2.38, 2.42 eV であった.

プリズムカップリング法により導波した光の伝播距離

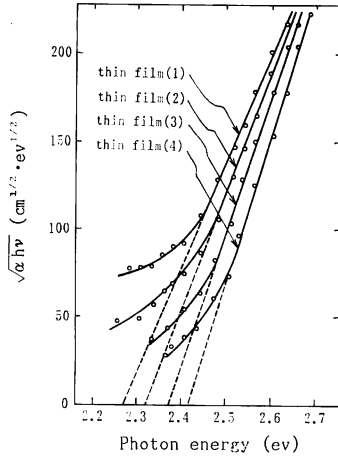


Fig. 2 Optical absorption coefficient vs photon energy of amorphous As-S thin films.

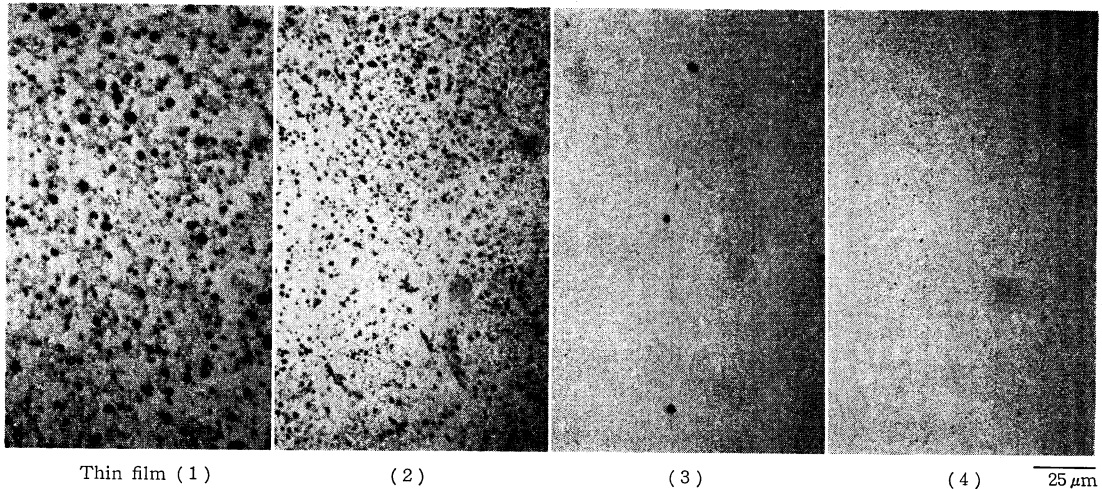
に対するストリーク光の減衰を測定することにより、伝播損失を測定した結果、蒸着膜(3)(4)はそれぞれ 3.5, 3.0 dB/cm, 蒸着膜(2) (組成: $As_2S_{2.72}$) は約 10 dB/cm, 蒸着膜(1) (組成: $As_2S_{2.45}$) は 20 dB/cm 以上であった。ここで $As_2S_{3.0}$ バルクガラスの伝播損失は、吸収係数の測定値 ($\alpha=0.56$) から算出すると 2.4 dB/cm である。今回得られた薄膜は、いずれもこれに大きな伝播損失であるが、S含有率を高くすることにより(蒸着膜

(3)(4)) バルクガラスに近い低損失の光導波路が得られることがわかった。

3.2 As-S 蒸着膜の光透過性低下原因

Fig. 3 に As-S 蒸着膜の光学顕微鏡写真を示した。薄膜中には不均一成分の生成がみられ、その量は As 含有率の高い膜ほど多い。黒色グレインの数は、蒸着膜(1)の場合約 20,000 個/mm² であるのに対し、蒸着膜(4)の場合 200 個/mm² 程度である。黒色グレインの周囲に針状結晶がみられた (Fig. 6)。伝播損失と薄膜の不均一性とはよく対応しており、不均一な膜ほど伝播損失が大きい。

Fig. 4 に蒸着膜とバルクガラスのX線回折パターンを示した。 As_2S_3 , As_2S_5 バルクガラスの回折パターンは、アモルファス構造に起因するハローパターン (ピーク値, $2\theta=18^\circ, 32^\circ$) のみである。これに対して S 含有率の低い蒸着膜(1)(2)の場合、上記ハローパターン以外に As_2O_3 ($2\theta=13.8^\circ, 27.8^\circ$), As ($2\theta=33^\circ$), As_4S_4 ($2\theta=13^\circ, 15\sim23^\circ, 27\sim40^\circ$) に対応する回折ピークがみられ、これらの結晶が薄膜の不均一成分を形成していると考えられる。一方蒸着膜(3), (4)のようにS含有率の高い膜の場合、 As_2O_3 は存在するものの As および As_4S_4 に起因する回折ピークは検出されず、薄膜中の結晶の量は少ない。



	Thin film			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Composition of film	$As_2S_{2.45}$	$As_2S_{2.72}$	$As_2S_{3.17}$	$As_2S_{3.32}$
Composition of bulk glass using evaporation	$As_2S_{2.8}$	$As_2S_{3.0}$	$As_2S_{3.3}$	$As_2S_{3.6}$

Fig. 3 Optical micrographs of As-S thin films.

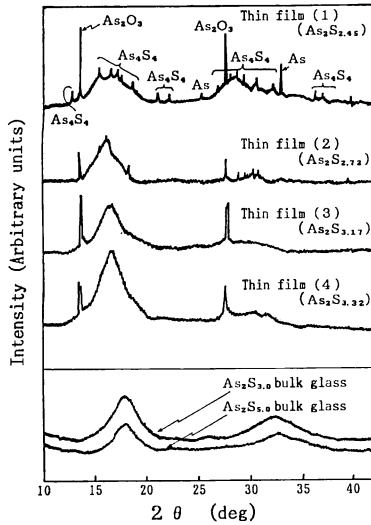


Fig. 4 X-ray diffraction profiles of evaporated As-S thin films and bulk glass (Cu Kα).

Fig. 5, 6 は薄膜および As_2S_3 , As_2S_6 , As_4S_4 のラマンスペクトルを示したものである。 As_2S_3 バルクガラスの場合、 $340, 485\text{ cm}^{-1}$ 付近に As-S ボンドに対応するブロードなピークがみられるのみである⁹⁾ のに対し、蒸着膜の場合、 $100\sim 250\text{ cm}^{-1}$ に鋭いピーク群がみられた。これらのピークのうち 230 cm^{-1} 付近の二つのピークは As-As ボンドに対応すること¹⁰⁾、また As_4S_4 のスペクトルと蒸着膜 (1) (2) のスペクトルがよく一致することから、不均一成分中には As_4S_4 が存在していることが

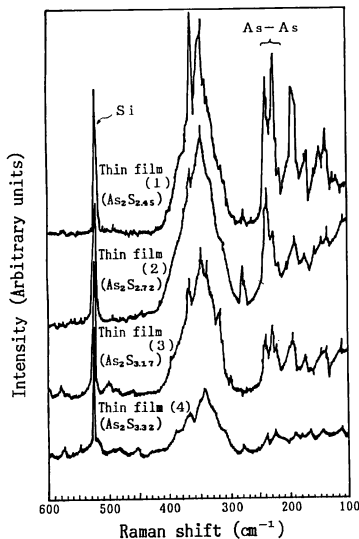


Fig. 5 Raman spectra of evaporated As-S thin films on Si substrate.

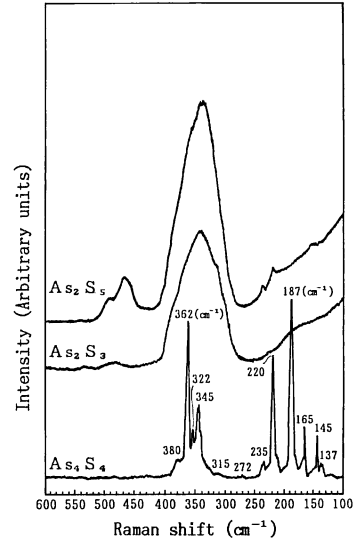
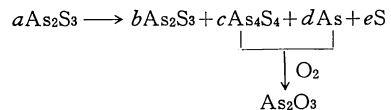


Fig. 6 Raman spectra of As-S bulk glass and crystal.

わかる。

Fig. 7 は As_2S_3 バルクガラスを真空蒸着したときの構造変化のモデルを示したものである。化学量論組成の As_2S_3 ガラスは、As-S 共有結合により結ばれており、これが 12 員環を構成している¹¹⁾。蒸着時に、As-S 結合が切断し、 $-As\cdot, -S\cdot$ といったダングリングボンドをもった $\{As-S\}_n$ クラスタが生成し、これが再結合する過程でその一部が As_4S_4 結晶あるいは As 結晶となり、上記 As-S ネットワーク中に不均一成分として残留するものと考えられる。Fig. 7 の顕微鏡写真は $As_2S_2.72$ 薄膜中のグレインの拡大写真であり、As-S ネットワーク中に As_4S_4 結晶あるいは As 結晶が存在し、これを核として成長したとみられる針状結晶が観察される。この針状結晶は X線回折の結果から考えて、蒸着膜を大気中に取り出したときに As_4S_4 または As が酸化してできた As_2O_3 と考えられる。これらのことを化学反応式にまとめると次のようになる。



なおこのうち S は、蒸着後の含有率が蒸着源より小であることから、蒸気圧が高いために再蒸発し、排気系に放出されるものと推定している。

以上述べたように As-S ガラスを蒸着した場合、薄膜中にある As あるいは As_4S_4 等の As リッチな結晶あるいはその酸化物が生成し、これらの不均一成分が光導波路の伝播損失を増大させる原因となっているものと考

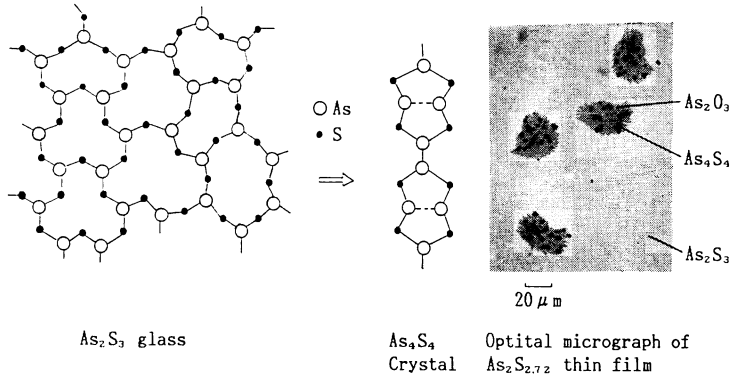


Fig. 7 Illustrative model of compositional change for As_2S_3 during evaporation.

えられる。これに対して低損失の As-S 薄膜を得るには、蒸着源として化学量論組成よりも S 含有率の高いガラスを用いて結晶生成の原因となる As-S 結合の生成を抑制することが有効であることがわかった。

3.3 電子ビーム照射による As-S 薄膜の屈折率変化

タリステップにより求めた膜厚と、マイケルソン干渉顕微鏡を用いて、伝播損失の比較的小な蒸着膜(2)(3)(4)の屈折率 n_0 および電子ビーム照射に伴う屈折率上昇 Δn を測定した。測定波長は $0.5461 \mu m$ である。 n_0 は $As_2S_{2.72}$: 2.84, $As_2S_{3.17}$: 2.72, $As_2S_{3.32}$: 2.68 であった。Fig. 8 は干渉顕微鏡写真の一例であり、干渉縞のずれは電子ビーム照射に伴う屈折率上昇によるものである。

As-S 薄膜に電子ビーム照射したときの電子の飛程 R

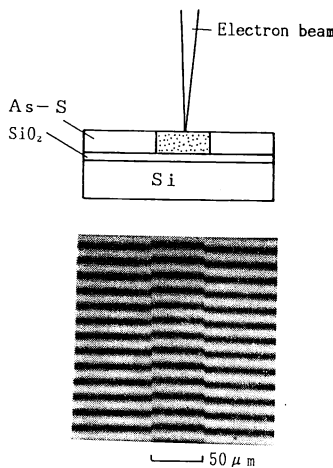


Fig. 8 An example of the observed fringe pattern. The displacement of the fringes shows the refractive-index increment by electron-beam irradiation.

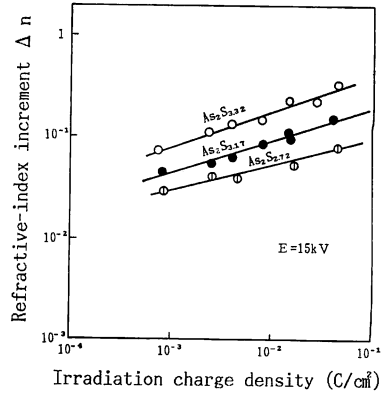


Fig. 9 Refractive-index increment irradiation charge density (Thickness of As-S thin films: $1.5 \mu m$).

と加速電圧 E の関係は、次式のようになることが報告されている⁵⁾。

$$R = 0.021 \times E^{1.6} \mu m \quad (3 \leq E \leq 25 \text{ kV}, \rho = 3.2)$$

Fig. 9 は膜厚 $1.5 \mu m$ の薄膜に $E = 15 \text{ kV}$ で電子ビームを照射したときの照射電荷量 Q と Δn の関係を示したものである。 $E = 15 \text{ kV}$ のときの R は約 $1.6 \mu m$ であり、Fig. 9 の結果は、 R とほぼ等しい膜厚の結果である。 Q が大であるほど Δn は大となり、両者の関係は両対数プロットで直線関係にある。膜の組成により Δn は異なり、S 含有率が大きい膜ほど大きな屈折率上昇がみられた。

Fig. 10 は、 $E = 15 \text{ kV}$, $Q = 1.7 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$ における Δn の膜厚依存性を示したものである。いずれの膜も、電子の飛程以下の膜厚では、 Δn はほぼ一定値となり、これ以上の膜厚になると Δn は減少する。これは飛程以上の場合膜の表層部のみが屈折率上昇し、これが平均化されるためと考えられる。Fig. 10 の結果を概原ら

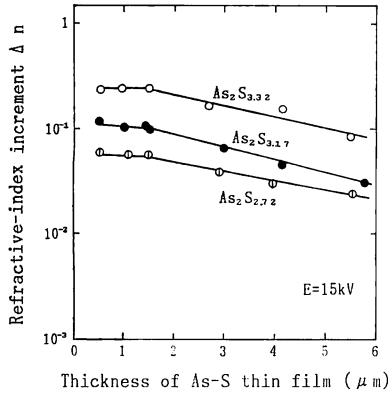


Fig. 10 Refractive-index increment vs thickness of As-S thin films (Irradiation charge density: $1.7 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$).

が報告している結果⁵⁾ (膜厚 $5.8 \mu\text{m}$, $E=15 \text{ kV}$, $Q=1.7 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$) と比較すると, $\text{As}_2\text{S}_{2.72}$ ではこれと同程度, $\text{As}_2\text{S}_{3.17}$ は 1.5 倍, $\text{As}_2\text{S}_{3.32}$ の場合約 3.5 倍の屈折率上昇となる。

屈折率上昇のメカニズムの詳細は不明であるが, (1) 電子ビーム照射に伴い光吸収端がレッドシフトすること, (2) 新たな結晶化は起こっていないこと, また (3) 180°C , 3 時間程度のアニールにより Δn は著しく減少すること, (4) 上記アニールによって屈折率の上昇およびレッドシフトが認められること, (5) アニール後の膜に電子ビームを照射した場合, Δn はきわめて小となることなどから考えて, 電子ビーム照射はアニールと同等であり, Δn は局所的なアニールに伴うアモルファス状

態の構造変化によるものと考えている。

3.4 マイクログレーティングの試作結果

カルコゲナイドガラス導波路に電子ビームを照射し, 屈折率を周期的に変化させた屈折率変調型マイクログレーティングの形態には, 透過型と反射型がある。Fig. 11 は上記グレーティングのモデルおよび As_2S 薄膜に形成したグレーティングの干渉顕微鏡写真を示したものである。高回折効率のマイクログレーティングの設計は, Kogelnick の 2 波結合論¹²⁾ により行なうことができ, ブラッグ条件下で回折効率 (η) は近似的に (1), (2) 式を用いて表わすことができる。ブラッグ角 (θ_B) はそれぞれ (3), (4) 式となる。ここで (イ) 入射波, 回折波はシングルモード (TE_0 波) の平面波, (ロ) グレーティングの厚さ (T) は格子間隔 (Λ) に比べて十分大きい ($2\pi\lambda T/n_0\Lambda^2 \gg 1$), (ハ) 導波路は無損失でかつ電子ビーム照射による吸光係数の変化はない, (ニ) グレーティングの幅 (L) は入射ビーム幅 (W) に比較して十分大きいとした。

$$\eta = \sin^2(\pi \Delta n T / 2\lambda \cos \theta_B) \quad (\text{透過型}) \quad (1)$$

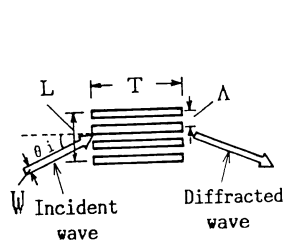
$$\eta = \tan^2 h(\pi \Delta n T / 2\lambda \cos \theta_B) \quad (\text{反射型}) \quad (2)$$

$$\theta_B = \sin^{-1} \{ \lambda / 2\Lambda (n_0 + \Delta n / 2) \} \quad (\text{透過型}) \quad (3)$$

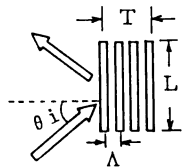
$$\theta_B = \cos^{-1} \{ \lambda / 2\Lambda (n_0 + \Delta n / 2) \} \quad (\text{反射型}) \quad (4)$$

n_0 : 導波路の実効屈折率, Δn : 屈折率変化, λ : 導波光の真空中の波長

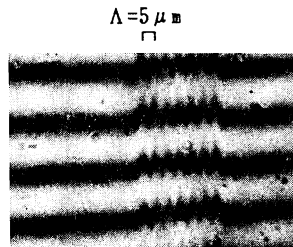
As_2S 薄膜の屈折率変化は電子ビーム照射によるものである, その分布はガウシアンと考えられるが, 計算式を簡単にするため, 正弦波的に変化しているものと



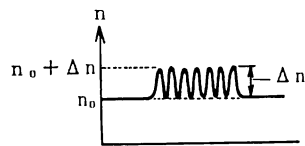
(a) Transmission type



(b) Reflection type



An interferogram of micrograting fabricated in $\text{As}_2\text{S}_{3.17}$ film



Transverse distribution of the refractive index increment

Fig. 11 Schematic models of micrograting.

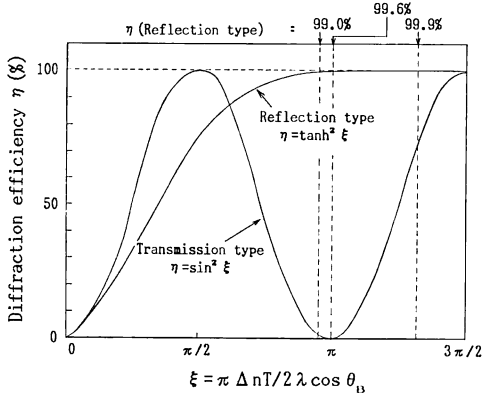


Fig. 12 Diffraction efficiency of reflection transmission type microgratings.

し(5)式で表わした.

$$n(x) = n_0 + (\Delta n/2)(1 + \sin x) \quad (5)$$

x: グレーティング端からグレーティングベクトルにそった距離

Fig. 12 に(1), (2)式から求めた η の計算結果を示す. 透過型マイクログレーティングの η が $\xi (= \pi \Delta n T / 2 \lambda \cos \theta_B)$ に対して正弦的に変化するのに対し, 反射型の場合 $\xi = \pi$ 以上であればほぼ 100% の効率となる. 高効率のマイクログレーティングを高歩どまりで生産する上で Δn のばらつきが問題となると予想される. この点を考慮すると, 反射型の場合は格子本数 $n(T/\Lambda)$ を多くすることにより ξ が大となり, Δn が変動しても η を大にすることができるため透過型に比べ量産性に優れたグレーティングといえることができる.

この結果をもとに反射型マイクログレーティングを試作した. Si 基板上に熱酸化により SiO_2 を形成し (0.5 μm 厚), この上に As-S 薄膜 (蒸着膜 (3), As_2S_3) を 0.5 μm 蒸着し, 電子ビームを照射した. 電子ビーム照射条件は, 加速電圧 15 kV, 電子ビーム照射電荷量 $3 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ とした. $\lambda = 0.5461 \mu\text{m}$ における光導波路の n_0 は 2.72, Δn は 0.07 であった. $\Lambda = 1 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$, $n = 100$ 本のマイクログレーティングを試作し, Fig. 13 に示すようにプリズムカップラを介して $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ の TE_0 波を 82.5° で入射したところ, 入射波が約 15° で回折されることが確認された. (2), (4)式から求めた θ_B は 82.6° , η は 99.9% であり, 計算値 14.8° にほぼ一致する回折角が得られた. η の測定値 (1次回折光と非回折光の割合) は, 約 80% でありこの種のデバイスとしては高い値が得られた.

なお As-S 膜は熱的安定性の良い材料とはいえない. とくに As_2S_3 の場合, ガラス転移温度が 186°C と

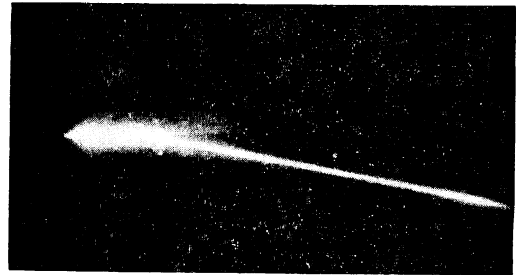
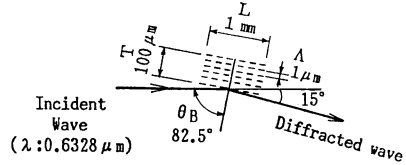


Fig. 13 Photograph of the light diffraction by fabricated reflection type micrograting.

低く, 電子ビーム照射による Δn は, ガラス転移温度以上でアニールした場合, 著しく減少する傾向がみられた. したがって実用上この点の配慮が必要と考えられる.

4. ま と め

As-S の組成比の異なる 4 種のバルクガラスを用いて真空蒸着法により As-S 薄膜光導波路を形成した結果, 得られた薄膜組成のほうが原料ガラスの組成よりも S 含有率が約 8 mol% 小さくなる傾向がみられた. 化学量論組成すなわち As_2S_3 より S 含有率の大きな膜 (As_2S_3 , 1.7 , As_2S_3 , 3.2) は均一性が高く, $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ における伝播損失はそれぞれ 3.5, 3.0 dB/cm であった. 一方 S 含有率が As_2S_3 よりも小さな膜 (As_2S_2 , 4.5 , As_2S_2 , 7.2) は不均一で, 光透過性が悪い. 光透過性の低下は, 薄膜中に生成した As_4S_4 , As 結晶およびこれらの酸化物である As_2O_3 等の不均一成分による導波光の散乱が原因と考えられる.

上記薄膜に電子ビームを照射したときの屈折率変化を測定した結果, 照射電荷量と屈折率上昇は, 両対数プロットで直線関係にあり, S 含有率が大きな膜ほど大きな屈折率上昇が得られた.

SiO_2 バッファ層を介した Si 基板上に形成した As_2S_3 , 1.7 光導波路に電子ビーム描画法により, $\Lambda = 1 \mu\text{m}$ の反射型マイクログレーティングを形成し, これに He-Ne レーザー光 ($\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$, TE_0 モード) を入射した. その結果, 理論と一致する回折角 (15°) の 1 次回折光が得られた. 回折効率は約 80% であった.

本研究を進めるに当たり, ご指導, ご討論いただいた

大阪大学工学部電子工学科西原浩教授、栖原敏明助手に感謝いたします。

文 献

- 1) S.K. Keneman: "Evaporated films of arsenic trisulfide, Dependence of optical properties on light exposure and heat cycling," *J. Opt. Soc. Am.*, **68** (1978) 32-38.
- 2) T. Suhara, H. Nishihara and J. Koyama: "Electron-beam-induced refractive-index change of amorphous semiconductors," *J. Appl. Phys.*, **14** (1975) 1079-1080.
- 3) K. Tanaka: *Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*, ed. F. Yonezawa (Springer Verlag, Berlin, 1981) p. 104.
- 4) S. Zembuts and S. Fukunishi: "Waveguiding properties of (Se, S)-based chalcogenide glass films and some application to optical waveguide devices," *Appl. Opt.*, **18** (1979) 393-399.
- 5) N. Nishihara, Y. Handa, T. Suhara and J. Koyama: "Direct writing of optical gratings using a scanning electron microscope," *Appl. Opt.*, **17** (1978) 2342-2345.
- 6) Y. Handa, T. Suhara, H. Nishihara and J. Koyama: "Scanning-electron-microscope-writing gratings in chalcogenide films for optical integrated circuits," *Appl. Opt.*, **18** (1979) 248-252.
- 7) Y. Handa, T. Suhara, H. Nishihara and J. Koyama: "Microgratings for high-efficiency guided-beam deflection fabricated by electron-beam direct-writing techniques," *Appl. Opt.*, **19** (1980) 2842-2847.
- 8) T. Suhara, K. Kobayashi, H. Nishihara and J. Koyama: "Graded-index Fresnel lenses for integrated optics," *Appl. Opt.*, **21** (1982) 1966-1971.
- 9) P. J. S. Ewen and A. E. Owen: "Resonance raman scattering in As-S glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **35/36** (1980) 1191-1194.
- 10) M. Frumar, A. P. Firth and A. E. Owen: "Reversible photodarkening and structural change in As₂S₃ thin films," *Philos. Mag. B*, **50** (1984) 463-467.
- 11) S. Tsuchihashi: "Properties of structure of glass in the system As-S," *J. Non-Cryst. Solids*, **5** (1971) 286-289.
- 12) H. Kogelnik: "Coupled wave theory for thick hologram grating," *Bell Syst. Tech. J.*, **48** (1969) 2909-2947.