封盖层对锑$_2$硫$_3$基可重构光子器件的影响

Ting Yu Teo[1,2]*、Nanxi Li[2]*、Landobasa Y. M. Tobing[2]，、Amy S. K. Tong[2]，、Doris K. T. Ng[2]，、Zhihao Ren[3]，、Chengkuo Lee[3]，、Lennon Y. T. Lee[2]，和 Robert Edward Simpson[4]*

[1] 新加坡科技设计大学，新加坡 Somapah Road 8号，邮编 487372，新加坡[2] 微电子研究院（IME），新加坡科技研究局（A*STAR），新加坡 Fusionopolis Way 2号，Innovis #08-02，邮编 138634，新加坡[3] 智能传感器与微机电系统中心，电气与计算机工程系，新加坡国立大学，新加坡 Engineering Drive 3 4号，邮编 117583，新加坡[4] 工程学院，伯明翰大学，埃德巴斯顿，伯明翰 B15 2TT，英国 通讯作者：tingyu_teo@mymail.sutd.edu.sg，linx1@ime.a-star.edu.sg，r.e.simpson.1@bham.ac.uk

摘要

封装层对于保护用于非易失性光子技术的相变材料至关重要。本研究展示了（ZnS）$_{0.8}$–（SiO_2）$_{0.2}$ 盖层如何显著影响基于 Sb_2S_3 和银掺杂 Sb_2S_3 的集成光子器件性能。我们发现，至少需要 30 纳米的封盖材料才能保护材料免受硫损失。然而，添加该盖层会以不同方式影响两种相变材料的结晶温度。Sb_2S_3 和银掺杂 Sb_2S_3 的结晶温度分别升高和降低，这归因于界面能差异。我们制备并测量了带盖层和无盖层的银掺杂 Sb_2S_3 微环谐振器（微环谐振器）器件，以了解盖层如何影响器件性能。出乎意料的是，对于带盖层的相变材料，微环谐振器的谐振频率在结晶过程中表现出更大的红移。这一效应是由于盖层增加了与相变材料层的模式重叠。因此，盖层可用于提供单位长度更大的光学相移，从而减小这些可编程器件的总体占地面积。总体而言，我们得出结论：相变材料上的盖层不仅有助于稳定相变材料层，还可用于调节相变材料的结晶温度并减小器件占地面积。此外，还可以利用封盖层增强光与物质相互作用与相变材料元件之间的作用。

关键词：介电封盖材料、宽带隙硫族相变材料、可重构集成光子器件、光开关、微环谐振器

1）引言

可编程光子器件对于实现众多新一代光子集成电路（PIC）技术至关重要。目前的 PIC 技术大多针对特定应用，包含重复的简单电路设计 [1, 2]。此外，开发这些技术需要缓慢且成本高昂的迭代过程，从而阻碍了光子学创新 [1]。拥有可编程 PIC 组件，可高效地开发复杂的电路设计。短期内，可以开发更先进、更复杂的电路，这必将带来更多种类的新型光子器件，并增强光网络 [3，4] 和传感器 [5，6] 等特定应用系统。实际上，可编程 PIC 芯片将类似于电子现场可编程门阵列（FPGA）[7]。我们预计，光子 FPGA 将逐渐面向大众用户，为设计和制作新型光子系统原型提供一种经济高效的方式。

控制光的振幅和相位是可编程光子集成电路（PIC）的重要特性。为此，研究人员探索了多种调谐机制，例如热光 [8-10], 电光 [11, 12], 和自由载流子色散效应[13-15] 。然而，这些机制均具有易失性，需要持续供电才能维持光学状态。此外，折射率变化幅度较小，实现这些变化还需要占用较大的芯片面积[16]。由于当前PIC平台缺乏非易失性调谐器件，光子系统可能效率低下，且器件的可扩展性受到限制。例如，在特定应用的光学神经网络中，每个采用电光/热光调谐的权重组件都需要10 mW的电源来维持其光学状态 [17]。此外，为了使光子现场可编程门阵列（FPGA）达到与电学对应系统相当的性能，其可编程逻辑单元也必须包含非易失性存储器。因此，开发非易失性可编程光子器件是下一代PIC技术的关键设计标准之一。

近年来，相变材料（PCMs）因其非易失性开关特性而受到光子学界的关注 [18, 19]。将相变材料融入传统光子结构，可使我们更接近可编程光子集成电路（PIC）技术。通过标准互补金属氧化物半导体（CMOS）工艺，在波导上方沉积数十纳米厚的相变材料薄膜，即可轻松将相变材料集成到 PIC 器件中 [16]。随后，当相变材料在非晶态和晶态结构之间切换时，波导的模式折射率 n_{eff} 可得到有效调谐 [20-22]。

近年来，基于相变材料调谐的 PIC 器件已得到开发并受到广泛研究。这些研究涵盖了采用传统数据存储相变材料的传统光子结构的设计与制造 [20, 22-25] ，以及利用片上加热器实现复杂的相变材料开关操作 [26-29]。相变材料相较于其他调谐机制具有诸多显著优势，但常用的数据存储相变材料在可见光和近红外频段损耗较大。因此，近期有研究提出采用先进的相变材料调谐光子器件，使用 Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3, 等低损耗相变材料，作为数据存储相变材料 $Ge_2Sb_2Te_5$ [30, 31] 的更优替代方案。宽带隙相变材料的引入推动了低损耗相变材料光子器件的快速发展 [26, 27, 32-36]。

随着低损耗相变材料日益成为开发可调谐光子器件的热门选择，为了更好地集成器件，有必要进一步了解其性质和局限性。一项重要的研究内容是封盖层，它对于保护低损耗相变材料免受大气影响至关重要。尽管人们已深入研究封装层对 $Ag_4In_3Sb_{67}Te_{26}$ [37] 等知名相变材料，以及对 GeTe-Sb_2Te_3 准二元连接线上的相变材料 [38-43] 的影响，但关于封盖层如何影响低损耗相变材料的材料性质、结晶特性和光学性质，目前的研究仍处于起步阶段。因此，封盖层主要用于保护相变材料，人们采用了范围很广的封盖层厚度，以确保材料在结构相变加热过程中不会损耗 [26, 31, 32, 35, 44, 45]。厚度从 10 nm [26, 32] 到数百纳米不等 [31, 45]。封盖层厚度不足会影响光子器件的性能 [32]。此外，封盖层还会影响相变材料的结晶温度 [37-42] ，以及光子器件的 n_{eff} 。这些变化会影响相变材料的切换参数和光子器件的设计。

本文介绍了（ZnS）$_{0.8}$-（SiO_2）$_{0.2}$ 封装层对两种相关低损耗相变材料——Sb_2S_3 和掺银 Sb_2S_3——的结构相变和光学性质的影响。这些性质可以

影响器件设计和切换操作。我们选择重点研究 Sb_2S_3 ，因为在四种相变材料 $Ge_2Sb_2Te_5$, 、$Ge_2Sb_2Se_4Te_1$, 、Sb_2Se_3 和 Sb_2S_3 [36], 中，它表现出最低的光学损耗，因此对于调谐各种光子器件尤为重要 [19, 32, 34-36, 44, 46,47]。此前 [48, 49], 我们已表明，向 Sb_2S_3 中轻度掺入银可降低结晶温度并形成更小的晶粒。沿 Sb_2S_3 –Ag_2S 系线，轻度掺银的 Sb_2S_3（低于 12.5%）的熔点也更低 [50], ，这表明其非晶化温度可能更低。基于这些原因，我们认为掺银 Sb_2S_3 在可调谐光子器件中具有应用潜力。$(ZnS)_{0.8}$-$(SiO_2)_{0.2}$ 是一种广泛用于相变可重写器件的封盖材料，因此被选来封装低损耗相变材料。该材料能够承受高温相变过程 [31, 40, 41,51, 52] ，并且在可见光和近红外光谱范围内的光学损耗可以忽略不计 [53]。

设计和开发低损耗相变材料器件时，不应忽视封盖层。通过热重分析（TGA）和薄膜厚度测量，我们观察到加热过程中发生了材料损耗。需要采用厚度超过 30 纳米的封盖层，才能保留材料。带盖层的锑$_2$硫$_3$ 和掺银锑$_2$硫$_3$ 的结晶行为也发生了变化。封盖层-相变材料界面阻碍了晶体生长并改变了成核行为，进而分别使锑$_2$硫$_3$ 和掺银锑$_2$硫$_3$ 的结晶温度升高和降低。这一发现表明，采用不同封盖层的相变材料，其器件切换参数会有所不同。将掺银锑$_2$硫$_3$ 集成到微环谐振器（MRR）器件中后，我们发现，与无盖层器件相比，封盖层导致了更大的红移。与直觉相反，尽管封盖材料对近红外光透明，光学损耗仍然更大。红移增大、光学损耗升高，是因为模式从波导向相变材料层上移。相变材料层上的模式限制增强，表明可以减小整体器件占地面积，从而缓解低损耗相变材料器件因其较小的Δn_{eff} [31, 32, 36]而存在的占地面积过大问题。未来的低损耗相变材料器件设计应优化封盖层参数，以提升器件和系统性能。

2) 方法

相变材料热重分析测量

使用热重分析仪（TA-Instruments Q-50）对三种相变材料进行热重分析：Sb_2S_3,$(Ag)_{0.1}$-$(Sb_2S_3)_{0.9}$ 和 $Ge_2Sb_2Te_5$。通过刮取纯度为 99.99% 的溅射靶材表面，收集相变材料粉尘残留物。随后将粉尘转移至 Al_2O_3 坩埚中，在热重分析仪炉内加热。样品以 5 °C/min 的升温速率加热至 600 °C。为防止材料氧化，以 40 mL/min 的流量向加热腔通入 N_2 气。

薄膜沉积与表征

非晶态 Sb_2S_3, $Ag_{2.4}Sb_{42.2}S_{55.4}$ 和 $(ZnS)_{0.8}$-$(SiO_2)_{0.2}$ （在下文中简写为 ZnS-SiO_2 ）薄膜采用射频共焦磁控溅射系统 AJA Orion 5，在室温下沉积于 Si 衬底上。所有薄膜均使用直径为 50.8 mm、纯度为 99.99% 的市售靶材沉积。$Ag_{2.4}Sb_{42.2}S_{55.4}$ （在下文中简写为 Ag-SbS）薄膜采用 $(Ag)_{0.1}$-$(Sb_2S_3)_{0.9}$ 靶材制备。我们使用扫描电子显微镜-能量色散 X 射线（SEM-EDX）确认了薄膜成分。EDX 结果见补充信息文件正文中的表 S1。所有沉积均在 0.5 Pa 的工艺压力下进行，基底压力低于 6.7 x 10^{-5} Pa。Sb_2S_3, 、Ag-SbS 和 ZnS-SiO_2 的沉积功率分别为 30 W、40 W 和

分别为 100 W，相应的沉积速率分别为 0.69 Å/s、0.55 Å/s 和 0.76 Å/s。采用 Asylum Research MFP-3D Origin 原子力显微镜（AFM）进行轮廓扫描，以确认薄膜厚度。

为确定薄膜在热退火过程中厚度是否发生变化，研究人员还使用原子力显微镜（AFM）在结晶前后对薄膜进行了台阶轮廓测量。AFM扫描区域的宽度为40 μm乘40 μm，包含512条扫描线。AFM扫描及薄膜厚度推导示例见主补充信息文件图S1。薄膜厚度以晶圆样品七个不同区域的平均厚度表示。不同盖层厚度的Sb_2S_3 和Ag-SbS薄膜分别在加热炉（Linkam T95-HT）中以320 °C和280 °C结晶，升温速率为5 °C/min，随后在各自对应的结晶温度下保温，以确保相变材料完全结晶。保温时间通常为20至30分钟。为防止薄膜氧化，实验过程中以4 sccm的流量向炉腔内通入Ar气进行吹扫。

为比较带盖层和无盖层相变材料的结晶温度，样品还在 Linkam 加热炉中以 5 °C/min 的速率从室温加热至 350 °C。同样，腔室以 4 sccm 的流量通入 Ar 气体进行吹扫。Linkam 显微镜加热炉连接到显微镜-相机装置和一台光谱仪（Ocean Optics flame）。光谱仪用于测量光源（Olympus TH4 200）的光谱；加热过程中，光源发出的光经薄膜样品反射后进入光谱仪。光源的波长范围为 500 nm 至 700 nm。在该实验中，温度每升高 1 °C，便采集一张显微镜图像并测量薄膜的反射率。随后对光谱和图像进行分析，以确定薄膜的非等温结晶行为。

使用 Accurion EP4 系统对薄膜进行椭偏测量，以提取材料的光学常数。在 400 nm 至 900 nm 的光谱范围内测量 Delta、Δ 和 Psi， Ψ。随后使用 Tauc-Lorentz 模型和 Lorentz 振子模型对数据进行拟合 [36, 54]。通过曲线拟合，获得了 $400nm < \lambda < 1600nm$ 波长范围内的复折射率（n+ik）。基于拟合模型，对 900 nm 至 1600 nm 范围内的 n 和k 值进行了外推。此前在近红外波长范围内进行的椭偏测量表明，超过材料带隙波长后，拟合模型渐近收敛至单一的 n 和k 值；该带隙波长位于可见光波段 [32, 34, 36, 53]，因此这些外推结果是有效的。

波导模式仿真

采用 Lumerical MODE 中的有限差分本征模求解器 (FDE) [55] 求解麦克斯韦方程，以获得相变材料沉积波导模型中的电磁波分布。因此，可以获得波导结构的n_{eff} 和损耗值。在仿真模型中，低损耗相变材料和盖层的光学常数取自上述椭偏测量，而 Si_3N_4 和 SiO_2 的光学常数则取自文献 [56, 57]。

Ag-SbS调谐微环谐振器器件的制备与表征

微环谐振器器件由硅光子代工厂制造。这些器件由 Si_3N_4 波导构成，宽度为 1.5 μm，厚度为 200 纳米，并嵌入厚度为 2 μm 的 SiO_2 包层中。去除耦合区域的顶部 SiO_2包层，以暴露波导并进行相变材料沉积。去除过程包括将芯片浸入 10 % 氢氟酸溶液中 3 min，随后用去离子水终止反应

浴。去除顶部 SiO_2 包层后，使用无掩模光刻（Nanyte BEAM）在器件上制备相变材料贴片（40 μm × 40 μm）。随后按照上述方法沉积 Ag-SbS 和相应的 ZnS-SiO_2封盖材料，之后进行剥离工艺：先在丙酮中以低功率对芯片进行超声处理 20 s，再在异丙醇中进行同样处理 20 s。随后使用可调谐激光源-光电探测器系统（Keysight 8164B）对芯片进行测量，激光源连接至偏振控制器（Thorlabs FPC 562）。之后，使用 Linkam 炉使相变材料贴片晶化，以进行晶态相变材料微环谐振器器件的测量。对于带盖层和无盖层样品，退火过程包括分别以 5 °C/min 的速率将炉温升至 280 °C和 300 °C，并保持 30 min。腔室还通入流量为 4 sccm 的 Ar 气体进行吹扫，以防止薄膜氧化。

3）结果与讨论

研究发现，这两种低损耗相变材料的热稳定性低于 $Ge_2Sb_2Te_5$，，这凸显了封盖层在低损耗相变材料调谐光子器件中的重要性。图 1 中的热重分析测量结果显示，Sb_2S_3 和 $(Ag)_{0.1}$-$(Sb_2S_3)_{0.9}$ 的质量损失发生温度低于 $Ge_2Sb_2Te_5$。我们发现，Sb_2S_3 在 150 °C 至 270°C 之间累计损失了 4.5% 的质量，随后从 500 °C 开始快速失重，这一温度接近 Sb_2S_3 [50]的熔点。此前的文献也报道了类似趋势 [58]。150 °C 至 270 °C 之间累计损失的 4.5% 质量，是由于少量硫蒸发所致。500 °C 时的快速失重，则是由于 Sb_2S_3 熔化并蒸发所致。

在 Sb_2S_3 化合物中掺杂银有助于防止硫损失，从而提升其热稳定性。我们观察到，$(Ag)_{0.1}$-$(Sb_2S_3)_{0.9}$ 的初始峰值质量损耗温度从 260 °C升至更高的 450 °C。值得注意的是，由于掺杂后形成了 $AgSbS_2$, Sb_2S_3 和 Sb化合物[50]，其质量损耗也比纯 Sb_2S_3 更轻微。$AgSbS_2$ 的熔点为 450 °C，这解释了这一轻微的质量损耗。同样，该化合物在接近 Sb_2S_3, 熔点的温度下经历了快速的质量损耗，表明液态 Sb_2S_3 正在蒸发。残留的 Sb 未造成质量损耗，因为 Sb 的熔点高于 600 °C [50]。在其余研究中，银浓度约为 2 at.%，显著低于热重分析所研究的溅射靶材粉尘中的银浓度。我们推断，薄膜的热稳定性将优于 Sb_2S_3 ，但低于含 10% 银的掺杂靶材粉尘。因此，添加封盖层对于保持 Ag-SbS 薄膜至关重要。

精细调节 Ag 浓度对于优化 Ag-SbS 光子器件至关重要。在 Sb_2S_3 中引入 Ag 有助于通过形成 $AgSbS_2$, Sb_2S_3 和 Sb 化合物来防止硫挥发。残留的硫似乎会导致热稳定性较差，这可能是由于其熔点较低 [50]。Ag 似乎有助于提高 Sb_2S_3, 的热稳定性；然而，添加超过 8 at. % 的 Ag 会使 $AgSbS_2$ 和 Sb_2S_3 化合物在结晶时发生相分离 [48, 49]。此外，还会出现 Ag纳米颗粒，它们会强烈吸收光子，并通过局域等离激元共振大幅降低光强 [59, 60]。本研究采用的 2% Ag掺杂薄膜未显示出任何 Ag纳米颗粒析出的迹象。不过，未来我们将进一步优化 Ag 浓度，以精细调节结晶动力学和光学性质。

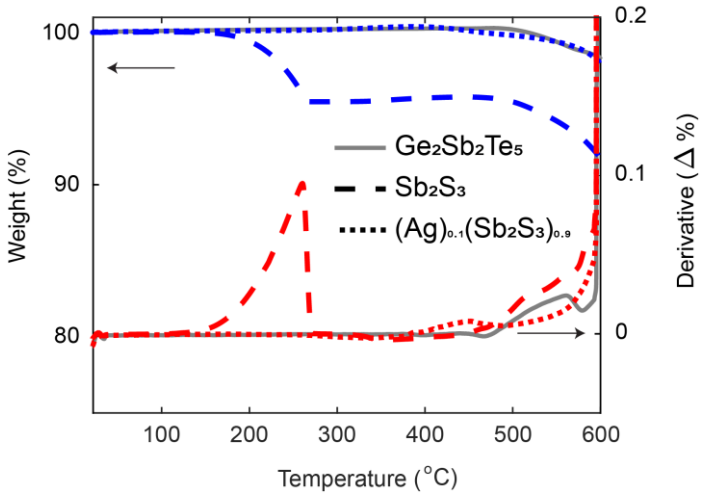


图1：Sb_2S_3, 10、掺银的 Sb_2S_3 以及 $Ge_2Sb_2Te_5$ 的热重分析测量。

在相变温度范围内发生硫损失的情况下，我们研究了两种低损耗相变材料的最佳封盖层厚度。使用原子力显微镜测量了不同封盖厚度的 Sb_2S_3 和 Ag-SbS 薄膜在结晶前后的情况。我们将相变材料薄膜整体厚度的变化归因于其结晶 [61, 62]。请注意，ZnS-SiO_2 在热退火后厚度变化极小 [63], ，本研究也验证了这一点。相应的 ZnS-SiO_2厚度变化测量结果见主补充信息文件表 S2。我们首先研究了 Sb_2S_3 和 Ag-SbS 相变材料层的热稳定性，如图 2a 所示，该图给出了热退火后不同封盖层厚度对应的相变材料厚度缩减量。Sb_2S_3 和 Ag-SbS 相变材料的厚度分别选为 33 纳米和 30 纳米，因为它们与用于调控光子器件的典型相变材料厚度相近 [21, 23, 26, 32, 34-36]。

对于最厚的封盖层，PCM层厚度缩减了约10%。事实上，如图2a所示，当封盖层厚度达到> 30 纳米时，厚度缩减效应趋于饱和。因此，我们得出结论，至少需要30 nm厚的ZnS-SiO_2，才能防止 Sb_2S_3 和Ag-SbS薄膜发生材料退化。这种10%的厚度变化意味着PCM在结晶后密度增加，这一点此前也有报道[61,62]。对于封装层薄于30 nm的薄膜，观察到更大的厚度变化。这种较大的变化可能是由于封盖层断裂，使两种PCM中的硫原子逸出。如图2b(i)和2b(iv)所示，我们观察到无盖层晶态薄膜的成核位点出现明显的深色圆环。在PCM薄膜上沉积盖层后，这些圆环在退火过程中消失，如图2b(iii)和2b(vi)所示。这些圆环可能是PCM发生退化的迹象。无盖层Sb_2S_3 的厚度减少了30%，此前关于无盖层薄膜的研究也有类似报道[30]。无盖层Ag-SbS薄膜的厚度减少幅度较小，这是因为硫挥发受到抑制。根据这些结果，我们建议使用至少30 nm厚的ZnS-SiO_2 ，以保护低损耗相变材料调谐光子器件。在本研究的其余部分中，我们使用以下带盖层样品进行分析：(1) Sb_2S_3：在33 nm厚的Sb_2S_3上覆盖55 nm厚的ZnS-SiO_2盖层；(2) Ag-SbS：在30 nm厚的Ag-SbS上覆盖60 nm厚的ZnS- SiO_2盖层。

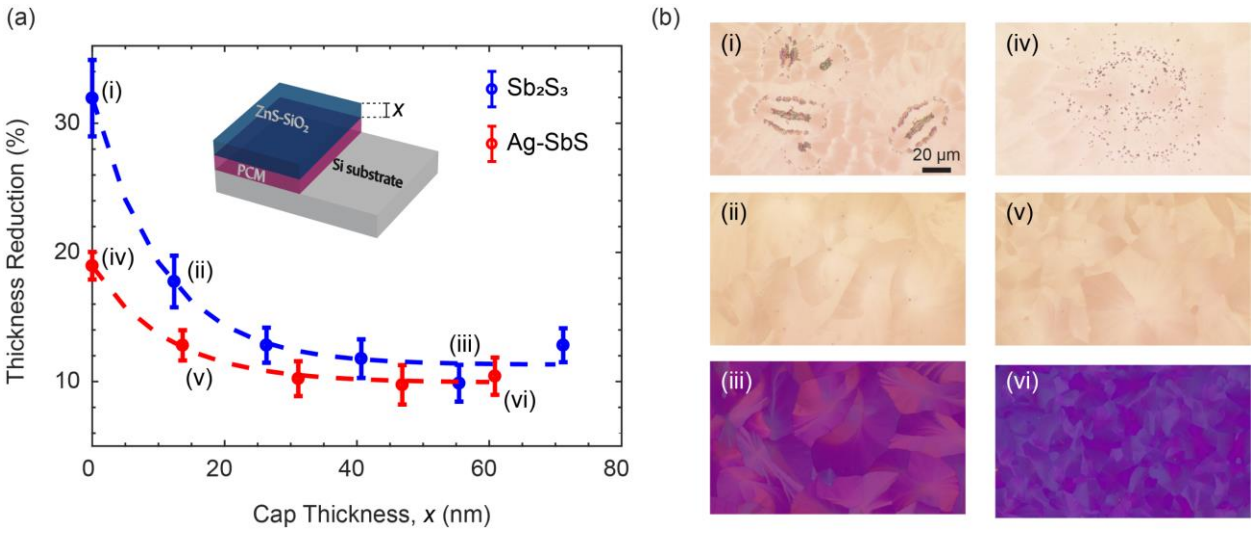


图2：封盖层厚度优化。(a) 不同封盖层厚度下，两种相变材料（PCM）在结晶过程中的厚度变化。(b) 不同盖层厚度下晶态相变材料薄膜的光学显微镜图像。(i) 至 (vi) 分别显示了 (a) 中标示的相应盖层厚度。所有图像均在相同的照明条件和镜头放大倍率下拍摄。

本研究考察了带盖层和无盖层低损耗PCM薄膜的结晶行为。将带盖层和无盖层Sb_2S_3 及Ag-SbS沉积在Si基底上，并在相同的加热条件下进行加热（见方法部分）。我们注意到，先前研究 [37, 39-41], 中用于考察封盖层影响的样品采用对称结构，PCM夹在封盖材料之间。然而，本研究中的薄膜直接沉积在Si基底上，因为在可编程Si光子器件中，PCM理想情况下应与Si波导直接接触，以最大限度地增强其与光学模式的相互作用。结晶温度表现为反射率的突变[41, 64]。图3展示了带盖层和无盖层PCM的反射率变化，以及退火过程中不同温度下相应的显微镜图像。虽然已知硫属化物PCM的反射率会在结晶后增加 [64, 65], ，但我们注意到，加入$ZnS\text{-}SiO_2$ 层会产生干涉效应，使带盖层样品的反射率读数在结晶后降低，如图3b和3d所示。使用OpenFilters上的传递矩阵法计算得到的反射率光谱证实了这一趋势[66]。在光源波长范围内，非晶态带盖层样品的反射率值总体高于其晶态形式。四种样品的模拟反射率光谱见正文补充信息文件图S2。

我们发现，封盖层会影响低损耗相变材料的结晶行为。根据图 3 中的反射率测量结果和显微镜图像，我们得出以下观察结果：(1) 与图 3a 中无盖层的 Sb_2S_3 相比，图 3b 中带盖层的 Sb_2S_3 在结晶时的反射率变化更为平缓。相反，与图 3c 中无盖层的 Ag-SbS 相比，图 3d 中带盖层的 Ag-SbS 反射率变化更为剧烈。(2) 如图 3e(iii) 和 3f(iii) 所示，盖层抑制了 Sb_2S_3 和 Ag-SbS 的晶体生长。

上述结晶行为的差异可归因于PCM-盖层界面能影响结晶过程中的两种结晶机制：成核和生长[39, 41, 67]。在 PCM 上方引入额外材料层，会通过形成新的化学键以及产生机械应力来改变 PCM 的表面能，进而影响结晶动力学。第一个观察结果显示了封盖层对 PCM 成核的影响。在带盖层的 Sb_2S_3，中，我们观察到，与无盖层的形式相比，其结晶过程中的反射率下降更为缓慢。在此前对某些带盖层的 $Ge_1Sb_2Te_4$材料的研究中也观察到这种缓慢下降，这归因于 PCM 与盖层之间较大的表面能差异 [41]。补充信息部分的视频 1 显示，晶体基体在较大的温度范围内向外扩展。对于带盖层的 Ag-SbS，与无盖层时相比，我们观察到反射率下降得更陡，这表明两种机制同时发生。这一结果表明，Ag-SbS 与 $ZnS-SiO_2$ 盖层具有相似的界面能。补充信息部分的视频 2 显示，晶体在较小的温度范围内成核并生长。对于第二个观察结果，我们比较了不同 PCM 结构状态下 PCM-盖层的界面能。晶态 PCM-非晶态盖层的界面能差通常高于非晶态 PCM-非晶态盖层[39]。由于较小的界面能差更为有利，盖层会阻止 Sb_2S_3 和 Ag-SbS 晶粒沿径向生长，如图 3e(iii) 和 3f(iii) 所示；也就是说，封盖层似乎阻碍了这两种低损耗相变材料的晶体生长。不过，薄膜仍可成核形成新的晶核，并由此生长出晶体。因此，我们在带盖层的样品中观察到了高密度的小晶核。值得注意的是，在本研究中，与无盖层的形式相比，带盖层的 Sb_2S_3 和 Ag-SbS 的结晶温度分别更高和更低。这些结果表明，盖层可以改变 PCM 的结晶温度，并影响结构相变所需的切换能量。这一效应也很重要，因为已知 Sb_2S_3 薄膜会结晶形成具有较大双折射的晶粒[47], ；但如果恰当选择盖层能够减小这些晶粒的尺寸，使其显著小于光信号的波长，那么最终将形成具有平均各向同性折射率张量的多晶薄膜。

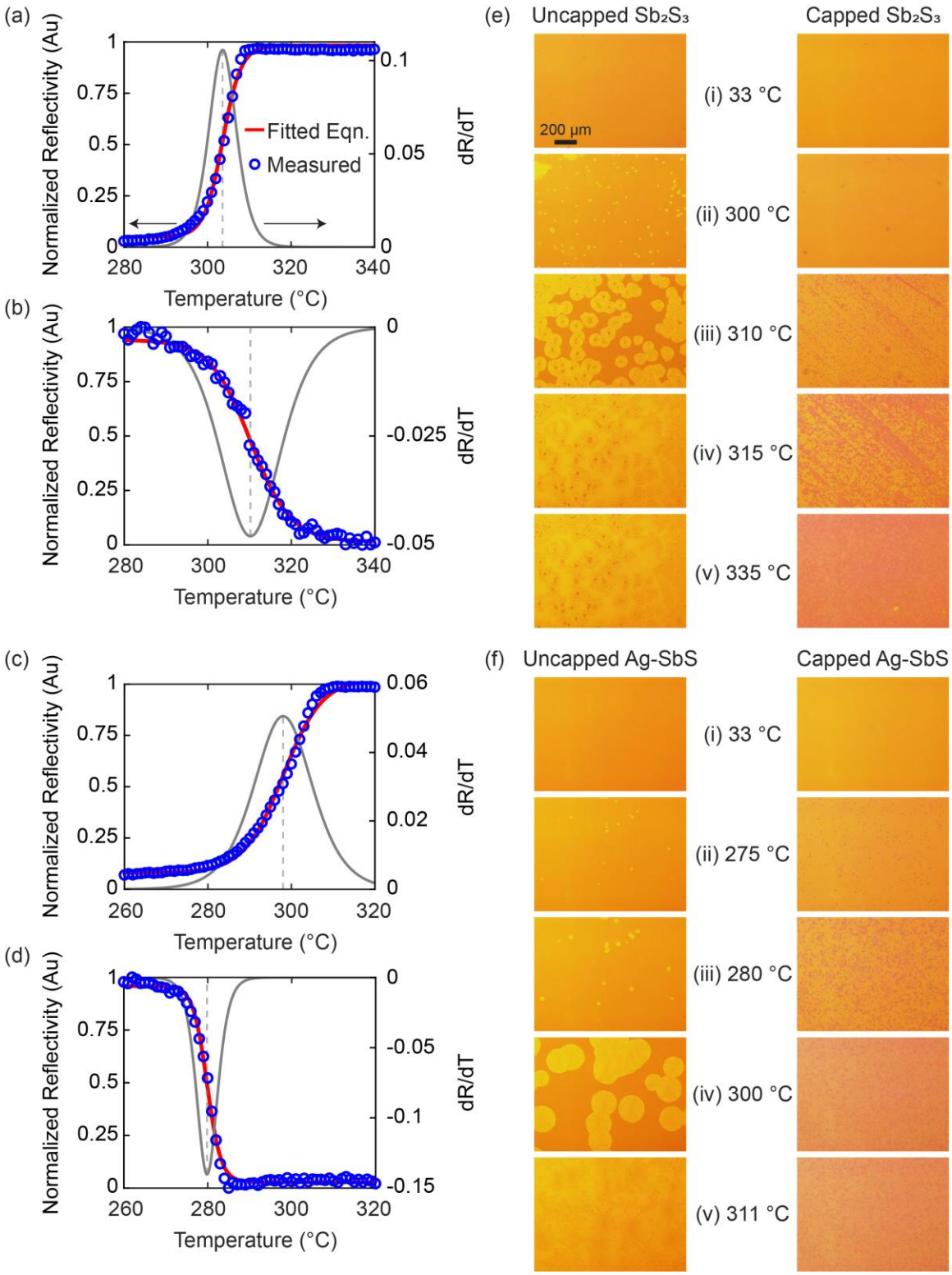


图3：带盖层和无盖层 Sb_2S_3 及 Ag-SbS 的结晶曲线。随着温度变化，(a) 无盖层和 (b) 带盖层 Sb_2S_3，以及 (c) 无盖层和 (d) 带盖层 Ag-SbS 的反射率测量结果。结晶过程中 (e) Sb_2S_3 和 (f) Ag-SbS 薄膜的光学显微镜图像。(i) 至 (v) 展示了随着温度升高，晶体的成核和生长过程。

为设计相变材料调谐光子器件，我们首先通过椭偏测量获取相变材料及其封装层的复折射率。图 4a 展示了提取的锑$_2$硫$_3$ 和 Ag-SbS 相变材料处于晶态和非晶态时的 (*n*，*k*) 值；图 4b 展示了提取的 70 纳米厚 ZnS-SiO_2 封装层的 (*n*，*k*) 值。有兴趣的读者可在第二份补充信息文件（补充信息 2）中查阅图 4 所示的折射率数据。提取带盖层晶态相变材料的光学常数并非易事，因为需要采用双层拟合模型。因此，我们先测量单层 ZnS-SiO_2 薄膜，随后将其纳入双层薄膜模型。在这项表征中，我们还将单层 ZnS-SiO_2 薄膜退火至 320 °C结晶温度，以观察退火过程中 (*n*，*k*) 值是否发生变化。如图 4b 所示，我们发现退火前后的 (*n*，*k*) 值保持一致。较厚薄膜中也观察到折射率的细微变化 [63], 这与我们的测量结果一致。

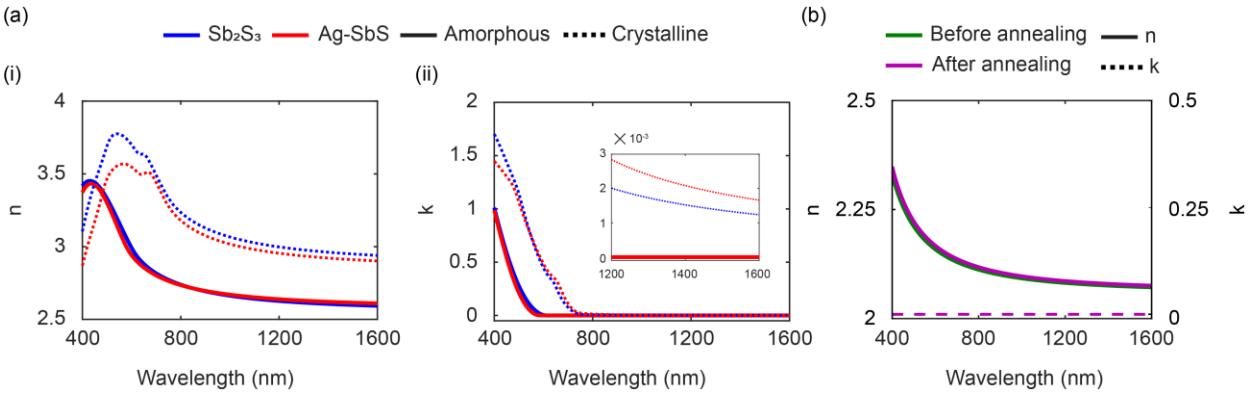


图 4：(a) 低损耗相变材料 Sb_2S_3 和 Ag-SbS 在非晶态和晶态下的光学常数，其中 (i) 和 (ii) 分别对应实部和虚部。(ii) 中的插图展示了波长为 1200 纳米至 1600 纳米范围内 *k* 数据的放大图。(b) 70 纳米 ZnS-SiO_2 在退火前后的光学常数。

由于具有更高的热稳定性和更低的结晶温度，我们将 Ag-SbS 集成到 Si_3N_4 微环谐振器器件中（半径为 125 μm）。Si_3N_4 器件由标准硅光子代工厂制造。由于原始 Si_3N_4 微环谐振器器件默认嵌入在 2μm SiO_2 包层中，因此首先通过 HF 湿法刻蚀去除包层，以暴露波导，便于沉积相变材料。然而，由于制造工艺的限制，如图5a中的透射电子显微镜（TEM）图像所示，微环-总线波导耦合区域的刻蚀速率高于其他区域。因此，必须在耦合区域沉积相变材料。需要注意的是，耦合区域外的 SiO_2 顶部包层沿长总线波导分布均匀。因此，耦合区域外的器件受到未刻蚀的顶部 SiO_2 包层保护，整个器件中的模式传播保持一致。主补充信息文件图 S3 中展示了在不同区域拍摄的刻蚀器件 TEM 截面图像。

采用 ZnS-SiO_2 封盖层后，相变材料层在结晶时光学性质的变化得到增强。这种负载效应使光学模式向相变材料偏移，并与其产生更大的空间重叠。ZnS-SiO_2 盖层使 n_{eff} 更高；反直觉的是，相变材料结晶时相关的光学损耗也更高。图5b 展示了沉积有带盖层和无盖层 Ag-SbS 的耦合区域的横向电（TE）模式分布，以及它们的

对应的 n_{eff} 和损耗值。对于带盖层的情况，相变材料层具有更高的模式空间重叠度，因为我们看到模式分布向封盖层偏移。这种向上的模式偏移使得相变材料结晶时，Δn_{eff} (增加了 ~4倍）且损耗（增加了 ~2倍）。请注意，晶态银-硫化锑层会发生厚度减小，方式与图2b所示相似。根据这些发现，封盖层为相变材料调谐光子器件的设计提供了额外的自由度，可通过调整其厚度和光学性质，将Δn_{eff} 和损耗优化至所需值。

n_{eff} 发生如此大的变化，导致微环谐振器的谐振波长红移。此外，n_{eff} 和损耗均发生变化，使微环与单波导通道之间的耦合状态有所不同。耦合状态取决于：（1）两个耦合波导之间模式的空间重叠；（2）微环中的腔损耗幅度。这两个参数分别记为自耦合系数r和微环中的腔损耗系数a [68]。事实上，前者与配对波导的耦合强度有关，因此与n_{eff} 有关；后者则与光学损耗成反比。耦合状态取决于耦合强度与腔往返损耗是否匹配。当往返损耗大于耦合进入腔内的光量时，系统处于欠耦合状态；而当耦合强度大于往返损耗时，系统处于过耦合状态。当耦合强度等于腔损耗($r = a$)时，系统处于临界耦合条件，此时由于输出端口处的干涉条件达到最优，透射对比度最高。在我们的器件中，r 和a 均发生变化，耦合状态也随之改变：晶化后，耦合状态由过耦合转变为接近临界耦合或欠耦合状态，如图5c中各种微环谐振器的非晶态与晶态透射光谱对比所示。

为进一步研究盖层对谐振偏移的影响，我们追踪了图5c中标记为(i)至(iv)的四个器件的微环谐振器方位模式数[68], m。m 表示在谐振波长处适合腔长（环周长）的波长整数倍。随着n_{eff}增加（减小），光程增加（减小），并且在相同的m 倍数下，谐振时需要更长（更短）的波长才能发生相长干涉。这会使谐振峰向更长（更短）的波长偏移。器件的m 值近似值可在主要补充信息文件的表S3至S6中找到。分析重点关注1550纳米波长附近的谐振峰。

谐振峰在1550 纳米波长附近对应的m 值如图5c所示。不含相变材料层的微环谐振器器件对应于$m = 759$。沉积非晶态 Ag-SbS 后，由于微环的一段具有更高的n_{eff}，光程增加。因此，对于相同的m倍数，需要更长的波长才能适配整个环周长。正因如此，$m = 759$ 的谐振峰向更长波长方向移动，如图5c(ii)所示。在盖层的影响下，光程进一步增加，波长移动也更加明显。1550 纳米波长附近的非晶态m 值增加至m =761 ，如图5c(iii)所示。当相变材料层厚度增加至60 纳米时，m 也进一步增加，如图 5c(iv)所示。在器件内部，我们还观察到，带盖层的相变材料器件在结晶后出现了更大的谐振峰偏移。相变材料上方加盖层后，光谱呈现出接近2π 的相移（或接近~自由光谱范围），如图5c(iii)和图 5c(iv)所示。相比之下，图5c(ii)中的无盖层相变材料显示出的相移小于π（或小于0.5个自由光谱范围）。我们注意到，较小的相移可能也部分归因于材料退化，这可能

也部分归因于材料退化[32]。由于相移较大，可以缩短带盖层相变材料的长度，将相移降低至π。缩短相变材料长度有助于缓解低损耗相变材料光子器件中所报道的大尺寸限制[31, 32, 36]，因为与数据存储相变材料合金沿 GeTe-Sb_2Te_3 拟二元系联结线相比，它们具有更小的Δn_{eff}。

接下来，我们分析了光学损耗对波导耦合条件的影响。由于所有器件在非晶态下的光学损耗均可忽略不计，因此我们的分析重点在于单个器件在发生结构相变时耦合条件的变化。如前所述，器件耦合条件由r与a [68]之间的匹配决定。r与环形-总线波导的耦合强度有关，对应于耦合波导对的偶模与奇模之差。a与光学损耗成反比。对于器件5c(ii)和5c(iii)，r被近似认为在两种相变材料结构状态下保持一致；而对于器件5c(iv)，由于波导对的耦合较弱，r在结晶后有所增加。这些观察结果基于仿真环形-总线耦合区域中的奇模和偶模数值。相关数值可在补充信息文件的图S4和表S7中找到。我们的器件最初处于过耦合状态，随后转向临界耦合或欠耦合状态。这一观察结果得到了以下事实的支持：晶态相变材料的光学损耗高于其非晶态，从而增加了腔往返损耗（或降低a）。鉴于耦合强度基本保持不变，这会导致耦合条件从过耦合（$r < a$）转变为欠耦合（$r > a$）[68]。在图5c(ii)中，随着相变材料贴片结晶，器件向临界耦合状态移动，因为我们观察到线宽变窄且共振对比度变高。然而，在图5c(iii)中，器件处于轻微欠耦合状态；根据图5b，晶态下的损耗几乎增加了两倍。在图5c(iv)中，我们观察到，随着相变材料厚度增加，损耗进一步增大；同时，r进一步增加，使欠耦合程度更加明显。封装的60纳米相变材料单波导的FDE仿真及其相应的损耗值，也可在补充信息文件的图S4c中找到。

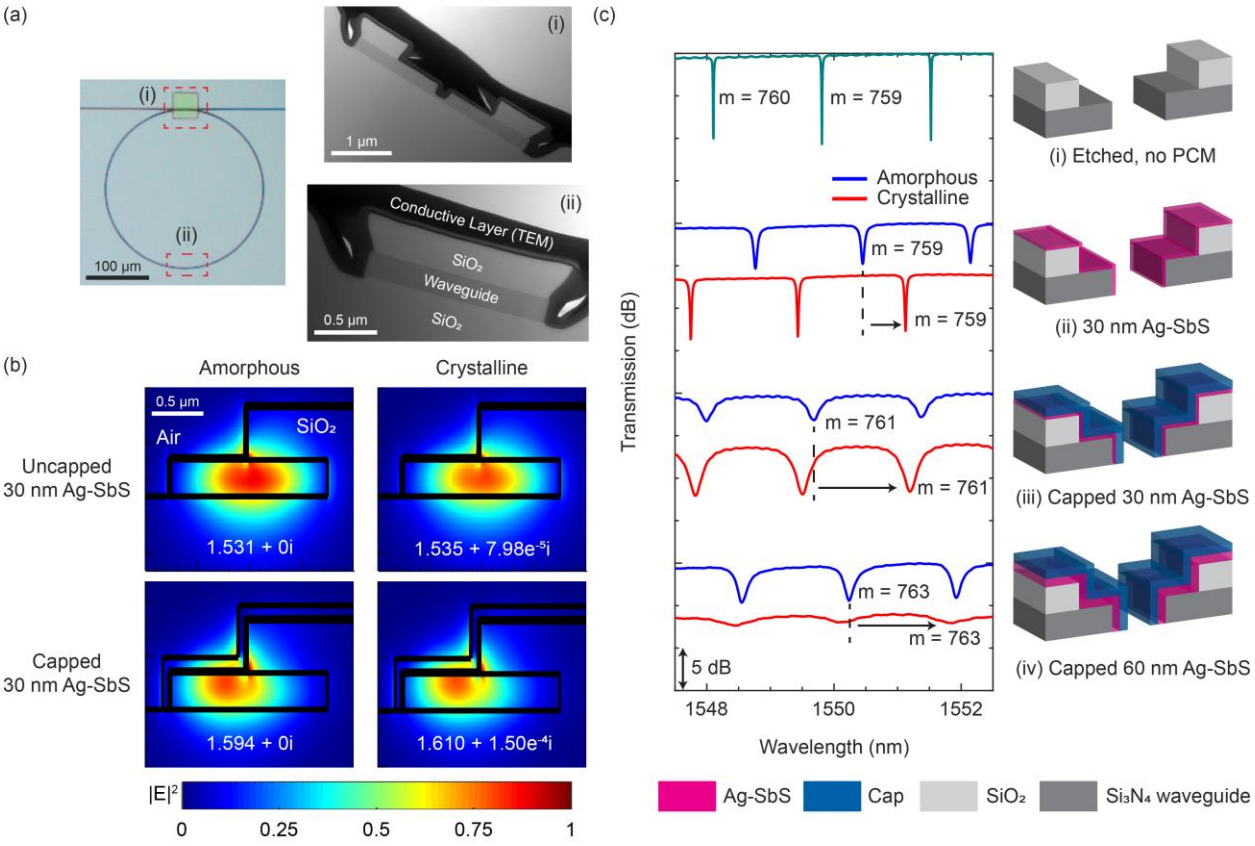


图5：无盖层与带盖层 Ag-SbS 微环谐振器器件的比较。(a) 在耦合区域沉积了 Ag-SbS 薄片的微环谐振器器件显微镜图像。(i) 和 (ii) 显示了另一微环谐振器器件在氢氟酸刻蚀后、相变材料沉积步骤前的透射电子显微镜图像。请注意，透射电子显微镜测量位置对应于显微镜图像中的红色方框。此外，该器件涂覆了一层导电层，以应对充电效应。(b) 微环谐振器器件中沉积了相变材料的耦合区域的 FDE 仿真。(c) 在不同封装条件下的相变材料调谐微环谐振器器件光谱，如 (i) 至 (iv) 所示。器件示意图并未按比例绘制。

基于固定长度的封装相变材料所产生的~2π 相移，可以将腔长缩短一半，使自由光谱范围（FSR）加倍[68]。这将对应于~π的相移，从而在Ag-SbS结构相变后，使失谐从谐振变为反谐振。此外，该π 相移可使消光比最大化，从而在引入多级开关功能时提高开关分辨率[35]。改变腔长将导致品质因数按比例降低。为了提高较小微环的品质因数，可以优化微环与总线波导之间的耦合间隙，以增加腔精细度[68]。或者，也可以按比例减小相变材料条带长度，以缩短光程。未来的研究应探讨不同封装相变材料条带长度和封装层厚度下相移的变化，这与先前文献中的实验研究类似[32]。

4) 结论

必须使用封盖层来保护 Sb_2S_3 和 Ag-SbS 调谐光子器件。此外，设计基于 Sb_2S_3的可编程

器件时，必须考虑封盖层的影响。盖层显然会影响器件的开关操作和光学性能。我们建议使用厚度至少为 30 nm 的 ZnS-SiO_2 封盖层来保护 Sb_2S_3 和 Ag-SbS。也可以[27, 32, 44, 45] 考虑其他盖层，但必须仔细研究其界面能和应力效应对 PCM 结构相变的影响。令人惊讶的是，在 Ag-SbS 上添加折射率较低的 ZnS-SiO2 盖层，增强了 Ag-SbS 对透射光的影响。这是因为相变材料中的模式限制增强，从而使相变材料结晶时n_{eff} 产生更大的变化。这一效应意味着，带盖耦合器和微环谐振器的器件占地面积可以小于相应的无盖层器件。本研究表明，相变材料上的盖层不仅有助于稳定相变材料层，还可用于调节相变材料结晶温度并缩小器件占地面积。此外，还可以利用封盖层增强光与相变材料元件之间的相互作用。未来的相变材料调谐光子器件设计应考虑优化封盖层，以提升器件性能。

5）作者贡献

T.Y.T、N. L.、L.Y.T.L. 和 R.E.S. 提出了这一构想。T.Y.T. 在咨询以下人员后完成了所有实验和仿真：（a）R.E.S. 和 N. L. 负责整体实验设计与执行；（b）A.S.K.T. 和 D.K.T.N. 负责顶部 SiO_2 覆层刻蚀。L.Y.M.T. 协助完成了 MRR 器件的计算与分析。Z.R. 和 C.L. 协助进行了波导测量。T.Y.T. 撰写了稿件，所有作者均参与了稿件的修改。

6）经费

本研究获得科学技术研究局（A*STAR）项目资助，项目编号为 A18A7b0058 和 C220415015；同时获得新加坡教育部（MOE）第二层级项目资助，项目编号为 MOE-T2EP50220-0014。

7）备注

作者声明不存在利益冲突。

8）致谢

我们谨向 Yuyu Jiang 博士（SUTD）致谢，感谢其进行富有成果的讨论；向 Chern Chia Ser 先生（SUTD）致谢，感谢其主持氢氟酸刻蚀培训；并向 Zhonghua Gu 先生（A*STAR IME）致谢，感谢其完成 TEM测量。

9）补充信息

主要补充信息文件包括以下内容：(1) Ag-SbS薄膜的能量色散 X 射线测量 (2) 图2中相变材料结晶厚度研究的薄膜厚度测量方法 (3) ZnS-SiO_2 在退火前后的厚度测量 (4) 无盖层和带盖层 Sb_2S_3 及 Ag-SbS 的模拟反射率光谱 (5) 刻蚀微环谐振器器件的 TEM 截面图像 (6) 图5c中器件的微环谐振器方位模式数推导 (7) 图5c中各种微环谐振器器件的耦合条件分析和 FDE 仿真。

第二份补充信息文件包含图 4 中的原始数据。 .

视频 1 和 2 分别展示了带盖层的 Sb_2S_3 和 Ag-SbS 的结晶过程。

10）参考文献

1. W. Bogaerts 和 A. Rahim，《可编程光子学：构建易于接入的大规模 PIC 生态系统的机遇》，IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **26**，1-17（2020）。2. A. Khanna、Y. Chen、A. Novack、Y. Liu、R. Ding、T. Baehr-Jones 和 M. Hochberg，《硅光子学中的复杂度扩展》，载于*2017 Optical Fiber Communications Conference and Exhibition(OFC)*，2017），1-3。3. Y. Shen、N. C. Harris、S. Skirlo、M. Prabhu、T. Baehr-Jones、M. Hochberg、X. Sun、S. Zhao、H. Larochelle、D. Englund 和 M. Soljačić，《利用相干纳米光子电路进行深度学习》，Nature Photonics **11**，441-446（2017）。4. M. Yang、W. M. J. Green、S. Assefa、J. Van Campenhout、B. G. Lee、C. V. Jahnes、F. E. Doany、C. L. Schow、J. A. Kash 和 Y. A. Vlasov，《用于片上光子网络的非阻塞型 4×4 电光硅开关》，Opt. Express **19**，47-54（2011）。5. C. V. Poulton、M. J. Byrd、P. Russo、E. Timurdogan、M. Khandaker、D. Vermeulen 和 M. R. Watts，《采用高性能光学相控阵的远距离激光雷达与自由空间数据通信》，IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **25**，1-8（2019）。6. M. Dong、G. Clark、A. J. Leenheer、M. Zimmermann、D. Dominguez、A. J. Menssen、D. Heim、G. Gilbert、D. Englund 和 M. Eichenfield，《采用低温兼容可见光至近红外 200 mm CMOS 架构的高速可编程光子电路》，Nature Photonics**16**，59-65（2022）。7. W. Bogaerts、D. Pérez、J. Capmany、D. A. B. Miller、J. Poon、D. Englund、F. Morichetti 和 A. Melloni，《可编程光子电路》，Nature **586**，207-216（2020）。8. K. Liu、C. Zhang、S. Mu、S. Wang 和 V. J. Sorger，《基于沟槽耦合器的硅马赫-曾德尔热光开关的二维设计与分析》，Opt. Express **24**，15845-15853（2016）。9. J. Joo、J. Park 和 G. Kim，《经济实用的 2×2 氮化硅马赫-曾德尔干涉（MZI）热光开关》，IEEE Photonics Technology Letters **30**，740-743（2018）。10. M. R. Watts、J. Sun、C. DeRose、D. C. Trotter、R. W. Young 和 G. N. Nielson，《绝热热光马赫-曾德尔开关》，Opt. Lett. **38**，733-735（2013）。11. C. Wang、M. Zhang、B. Stern、M. Lipson 和 M. Lončar，《纳米光子锂铌酸盐电光调制器》，Opt. Express **26**，1547-1555（2018）。12. L. Chen、Q. Xu、M. G. Wood 和 R. M. Reano，《混合硅与铌酸锂电光微环调制器》，Optica **1**，112-118（2014）。13. A. Liu、R. Jones、L. Liao、D. Samara-Rubio、D. Rubin、O. Cohen、R. Nicolaescu 和 M. Paniccia，《基于金属-氧化物-半导体电容器的高速硅光调制器》，Nature **427**，615-618（2004）。14. R. Soref 和 J. Larenzo，《用于λ = 1.3 和 1.6 μm 的全硅有源及无源导波组件》，IEEE Journal of Quantum Electronics **22**，873-879（1986）。15. R. Soref 和 B. Bennett，《硅中的电光效应》，IEEE Journal of Quantum Electronics**23**，123-129（1987）。16. R. Chen、Z. Fang、F. Miller、H. Rarick、J. E. Fröch 和 A. Majumdar，《大规模相变材料集成电光子学的机遇与挑战》，ACS Photonics **9**，3181-3195（2022）。17. Q. Zhang、H. Yu、M. Barbiero、B. Wang 和 M. Gu，《纳米光子学赋能的人工神经网络》，Light: Science & Applications **8**，42（2019）。18. M. Wuttig、H. Bhaskaran 和 T. Taubner，《用于非易失性光子应用的相变材料》，Nature Photonics **11**，465（2017）。

19. R. E. Simpson, J. K. W. Yang, and J. Hu，《相变材料是否适用于可编程光子学？：观点》，Opt. Mater. Express **12**, 2368-2373 (2022). 20. P. Xu, J. Zheng, J. K. Doylend, and A. Majumdar，《低损耗宽带非易失性相变定向耦合器开关》，ACS Photonics **6**, 553-557 (2019). 21. Q. Zhang, Y. Zhang, J. Li, R. Soref, T. Gu, and J. Hu，《基于光学相变材料的宽带非易失性光子开关：超越经典品质因数》，Opt. Lett. **43**, 94- 97 (2018). 22. C. Ríos, M. Stegmaier, P. Hosseini, D. Wang, T. Scherer, C. D. Wright, H. Bhaskaran, and W. H. P. Pernice，《集成全光非易失性多级存储器》，Nature Photonics **9**, 725-732(2015).23. M. Rudé, J. Pello, R. E. Simpson, J. Osmond, G. Roelkens, J. J. G. M. van der Tol, and V. Pruneri, "在硅跑道型谐振器中利用相变材料实现 1.55 μm 光学开关》，Applied Physics Letters **103**, 141119 (2013). 24. J. Faneca, T. D. Bucio, F. Y. Gardes, and A. Baldycheva，《基于GST的O 波段富氮氮化硅马赫-曾德尔干涉仪》，Applied Physics Letters **116**, 093502 (2020). 25. J. Feldmann, N. Youngblood, C. D. Wright, H. Bhaskaran, and W. H. P. Pernice，《具备自学习能力的全光脉冲神经突触网络》，Nature **569**, 208-214 (2019). 26. C. Ríos, Q. Du, Y. Zhang, C.-C. Popescu, M. Y. Shalaginov, P. Miller, C. Roberts, M. Kang, K. A. Richardson, T. Gu, S. A. Vitale, and J. Hu，《基于电可重编程透明相变材料的超紧凑非易失性移相器》，PhotoniX **3**, 26 (2022). 27. R. Chen, Z. Fang, J. E. Fröch, P. Xu, J. Zheng, and A. Majumdar，《硅光子学中的宽带非易失性电控可编程单元》，ACS Photonics **9**, 2142-2150 (2022). 28. Z. Fang, R. Chen, J. Zheng, A. I. Khan, K. M. Neilson, S. J. Geiger, D. M. Callahan, M. G. Moebius, A. Saxena, M. E. Chen, C. Rios, J. Hu, E. Pop, and A. Majumdar，《基于相变材料和石墨烯加热器的超低能耗可编程非易失性硅光子学》，Nature Nanotechnology **17**, 842-848 (2022). 29. J. Zheng, Z. Fang, C. Wu, S. Zhu, P. Xu, J. K. Doylend, S. Deshmukh, E. Pop, S. Dunham, M. Li, and A. Majumdar，《由硅 PIN 二极管加热器实现的非易失性电重构集成光子开关》，Advanced Materials **32**, 2001218 (2020). 30. W. Dong, H. Liu, J. K. Behera, L. Lu, R. J. H. Ng, K. V. Sreekanth, X. Zhou, J. K. W. Yang, and R. E. Simpson，《宽带隙相变材料调控的可见光光子学》，Advanced Functional Materials **29**, 1806181 (2019). 31. M. Delaney, I. Zeimpekis, D. Lawson, D. W. Hewak, and O. L. Muskens，《用于光子集成电路的新型超低损耗可逆相变材料：Sb2S3和Sb2Se3》，Advanced Functional Materials **30**, 2002447 (2020). 32. Z. Fang, J. Zheng, A. Saxena, J. Whitehead, Y. Chen, and A. Majumdar，《由宽带低损耗相变材料实现的非易失性可重构集成光子学》，Advanced Optical Materials **9**, 2002049 (2021). 33. M. Delaney, I. Zeimpekis, H. Du, X. Yan, M. Banakar, J. Thomson David, W. Hewak Daniel, and L. Muskens Otto，《利用超低损耗Sb2Se3相变材料实现非易失性可编程硅光子学》，Science Advances **7**, eabg3500. 34. L. Lu, S. F. G. Reniers, Y. Wang, Y. Jiao, and R. E. Simpson，《利用Sb2S3相变材料实现可重构磷化铟波导元件》，Journal of Optics **24**, 094001 (2022). 35. R. Chen, Z. Fang, C. Perez, F. Miller, K. Kumari, A. Saxena, J. Zheng, S. J. Geiger, K. E. Goodson, and A. Majumdar，《具有5 位操作的非易失性电可编程集成光子学》，in 2023),

36. T. Y. Teo, M. Krbal, J. Mistrik, J. Prikryl, L. Lu, and R. E. Simpson，《基于相变材料的可重构硅光子定向耦合器的比较与分析》，Opt. Mater. Express 12, 606-621 (2022). 37. W. K. Njoroge, H. Dieker, and M. Wuttig，《介电封盖层对Ag5In6Sb59Te30薄膜结晶动力学的影响》，Journal of Applied Physics 96, 2624-2627 (2004). 38. I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig，《通过电阻测量研究Ge2Sb2Te5薄膜的结构转变》，Journal of Applied Physics 87, 4130-4134 (2000). 39. R. Pandian, B. J. Kooi, J. T. M. De Hosson, and A. Pauza，《封盖层对掺杂SbxTe快速生长相变薄膜结晶的影响》，Journal of Applied Physics 100, 123511 2006( ). 40. J. Tominaga, T. Nakano, and N. Atoda，《夹在两层SiN层之间的GeSbTe薄膜的双重光学相变》，Japanese Journal of Applied Physics 37, 1852 (1998). 41. N. Ohshima，《夹在多种介电保护膜之间的锗–锑–碲非晶薄膜的结晶》，Journal of Applied Physics 79, 8357- 8363 (1996). 42. R. E. Simpson, M. Krbal, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, T. Uruga, and H. Tanida，《迈向Ge2Sb2Te5相变的极限》，Nano Letters 10, 414-419 (2010). 43. L. Lu, W. Dong, J. K. Behera, L. Chew, and R. E. Simpson，《等离激元金属与相变材料的互扩散》，Journal of Materials Science 54, 2814-2823 (2019). 44. L. Lu, Z. Dong, F. Tijiptoharsono, R. J. H. Ng, H. Wang, S. D. Rezaei, Y. Wang, H. S. Leong, P. C. Lim, J. K. W. Yang, and R. E. Simpson，《可见光谱中米氏共振的可逆调谐》，ACS Nano 15, 19722-19732 (2021). 45. P. Moitra, Y. Wang, X. Liang, L. Lu, A. Poh, T. W. W. Mass, R. E. Simpson, A. I. Kuznetsov, and R. Paniagua-Dominguez，《利用低损耗硫属化物相变超表面实现可见光谱中的可编程波前控制》，Advanced Materials n/a, 2205367 (2022). 46. T. Y. Teo, X. Ma, E. Pastor, H. Wang, J. K. George, J. K. W. Yang, S. Wall, M. Miscuglio, R. E. Simpson, and V. J. Sorger，《可编程硫属化物全光深度神经网络》，Nanophotonics 11, 4073-4088 (2022). 47. H. Liu, W. Dong, H. Wang, L. Lu, Q. Ruan, Y. S. Tan, R. E. Simpson, and J. K. W. Yang，《三硫化二锑薄膜中的可重写彩色纳米印刷》，Science Advances 6, eabb7171 (2020). 48. W. Dong and R. Simpson，《相变材料在光子器件中的应用》，(新加坡科技设计大学，新加坡，2019). 49. W. Dong, M. Krbal, J. Kalikka, X. Y. Chin, B. Gholipour, C. Soci, P. J. Fons, K. V. Mitrofanov, L. Chen, and R. E. Simpson，《电场诱导银掺杂增强Sb2S3结晶》，Thin Solid Films 616, 80-85 (2016). 50. C. W. Keighin and R. M. Honea，《600°C至200°C范围内的Ag-Sb-S体系》，Mineralium Deposita 4, 153-171 (1969). 51. S. Abdollahramezani, O. Hemmatyar, H. Taghinejad, A. Krasnok, Y. Kiarashinejad, M. Zandehshahvar, A. Alù, and A. Adibi，《硫属化物相变材料赋能的可调纳米光子学》，9, 1189-1241 (2020). 52. M. Kuwahara, O. Suzuki, Y. Yamakawa, N. Taketoshi, T. Yagi, P. Fons, T. Fukaya, J. Tominaga, and T. Baba，《光存储材料热学性质的温度依赖性》，Japanese Journal of Applied Physics 46, 3909-3911 (2007). 53. M. Kuwahara, O. Suzuki, T. Yagi, and N. Taketoshi，《高温下不同组分晶态Sb–Te合金和ZnS–SiO2的复折射率、比热容与热导率》，Japanese Journal of Applied Physics 52, 128003 (2013).

54. C. Wang, C. Ma, J. He, W. Liu, X. Zhu, S. Fang, and R. Zhang，“采用光谱椭偏法研究亚30纳米厚硫化锌薄膜的光学性质”，《半导体加工中的材料科学》142，106454（2022）。55. L. Inc.，https://www.lumerical.com/products/。56. H. R. Philipp，“二氧化硅（SiO2）（玻璃）”，载于《固体光学常数手册》，E. D. Palik 编（Academic Press，波士顿，1985），第749–763页。57. Filmetrics，“Si3N4、氮化硅、SiN、SiON的折射率”（2022），检索日期：2021年5月7日，https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/Si3N4/Silicon-Nitride-SiN-SiON。58. C. Lan, G. Liang, H. Lan, H. Peng, Z. Su, D. Zhang, H. Sun, J. Luo, and P. Fan，“由五硫化二锑热蒸发制备的硫化锑薄膜的微观结构与光学性质及高效平面太阳能电池”，《physica status solidi (RRL)》–《快速研究通讯》12，1800025（2018）。59. W. Dong, T. Cao, K. Liu, and R. E. Simpson，“柔性全向偏振不敏感宽带等离激元增强吸收体”，《纳米能源》54，272–279（2018）。60. K. V. Sreekanth, W. Dong, Q. Ouyang, S. Sreejith, M. ElKabbash, C. T. Lim, G. Strangi, K.-T. Yong, R. E. Simpson, and R. Singh，“用于无标记生物传感的大面积银–辉锑矿纳米多孔等离激元薄膜”，《ACS应用材料与界面》10，34991–34999（2018）。61. K. Gao, K. Du, S. Tian, H. Wang, L. Zhang, Y. Guo, B. Luo, W. Zhang, and T. Mei，“通过飞秒多脉冲激光辐照实现具有更高循环耐久性的硫化锑中间相变状态”，Advanced Functional Materials 31，2103327（2021）。62. W. K. Njoroge, H.-W. Wöltgens, and M. Wuttig，“Ge2Sb2.04Te4.74薄膜结晶过程中的密度变化”，《真空科学与技术杂志A》20，230–233（2002）。63. D. V. Tsu and T. Ohta，“相变光盘介质中ZnS–SiO2保护层优异性质的机理”，Japanese Journal of Applied Physics 45，6294–6307（2006）。64. N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao，“用于光盘存储器的GeTe-Sb2Te3假二元非晶薄膜的快速相变”，Journal of Applied Physics 69，2849–2856（1991）。65. C. D. Wright, Y. Liu, K. I. Kohary, M. M. Aziz, and R. J. Hicken，“利用相变材料实现算术与仿生计算”，Advanced Materials 23，3408–3413（2011）。66. S. Larouche and L. Martinu，“OpenFilters：用于光学滤光片设计、优化与综合的开源软件”，《应用光学》47，C219–C230（2008）。67. W. Zhang, R. Mazzarello, M. Wuttig, and E. Ma，“为通用存储器和神经启发计算设计相变材料中的结晶过程”，《自然综述：材料》4，150–168（2019）。68. W. Bogaerts, P. De Heyn, T. Van Vaerenbergh, K. De Vos, S. Kumar Selvaraja, T. Claes, P. Dumon, P. Bienstman, D. Van Thourhout, and R. Baets，“硅微环谐振器”，《激光与光子学评论》6，47–73（2012）。

封盖层对基于锑$_2$硫$_3$的可重构光子器件的影响：补充信息

Ting Yu Teo[1,2,3], Nanxi Li *, Landobasa Y. M. Tobing Amy S. K. Tong Doris K. T. Ng Zhihao Ren Chengkuo Lee[3], Lennon Y. T. Lee[2], 和 Robert Edward Simpson[4]*

[1] 新加坡科技设计大学, 8 Somapah Road, 新加坡 487372, 新加坡 [2] 微电子研究院（IME），新加坡科技研究局（A*STAR），2 Fusionopolis Way, Innovis #08-02, 新加坡 138634, 新加坡 [3] 智能传感器与微机电系统中心，新加坡国立大学电气与计算机工程系, 4 Engineering Drive 3, 新加坡 117583, 新加坡 [4] 伯明翰大学工程学院，埃德巴斯顿，伯明翰 B15 2TT，英国 通讯作者：tingyu_teo@mymail.sutd.edu.sg，linx1@ime.a-star.edu.sg，r.e.simpson.1@bham.ac.uk

1) 银掺杂 Sb_2S_3 薄膜的能量色散 X 射线（EDX）测量

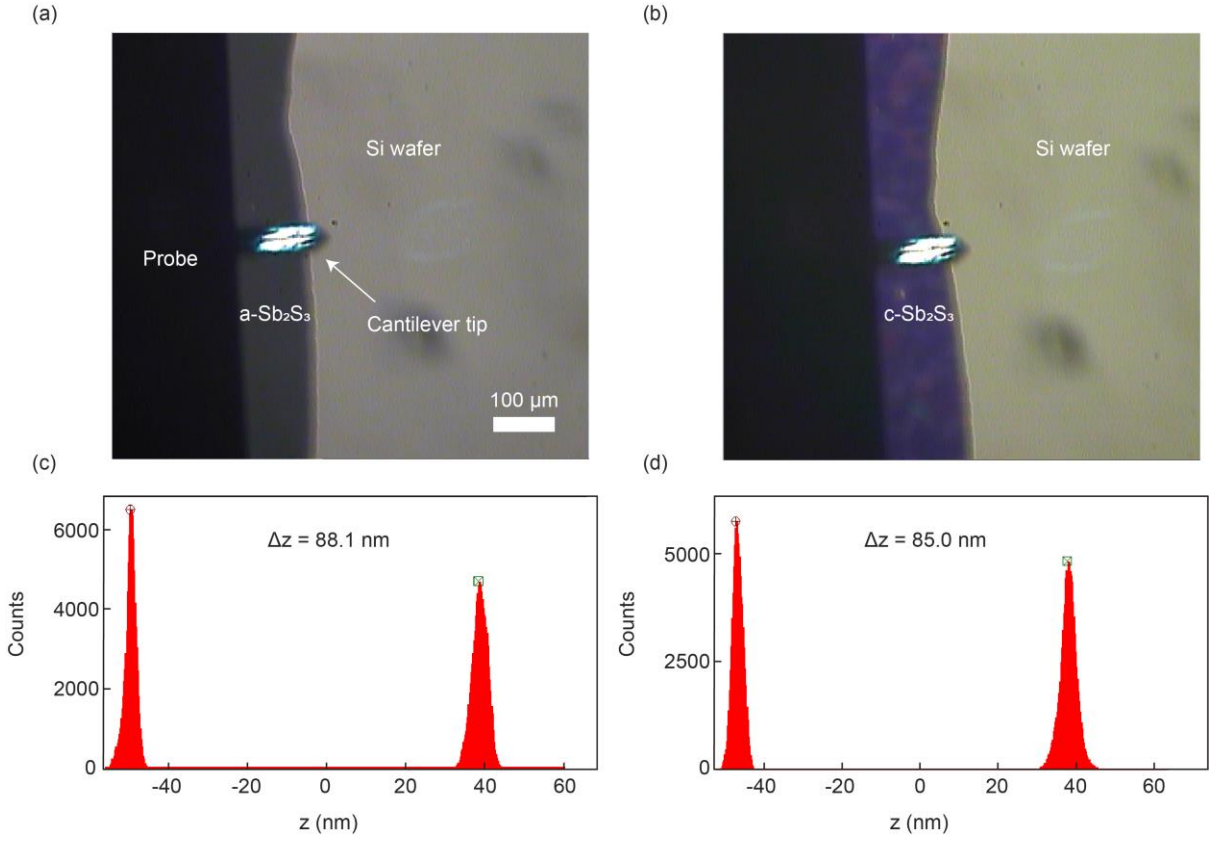
我们使用能量色散 X 射线能谱（EDX）测量了 12 片尺寸为 1 cm × 1 cm 的样品晶圆上 9 个不同区域的 Ag 掺杂 Sb_2S_3 薄膜成分。测得的成分如表 S1 所示。

表 S1：银掺杂 Sb_2S_3 薄膜的 EDX测量

区域	原子百分比		
	Ag	Sb	S
1	2.51	43.00	54.49
2	3.12	42.25	54.63
3	2.29	41.44	56.27
4	2.19	41.68	56.13
5	2.85	41.79	55.36
6	1.08	43.32	55.60
7	2.25	41.69	56.06
8	2.32	42.73	54.95
9	2.76	42.01	55.23
平均值	2.37	42.21	55.41
标准差	0.58	0.66	0.65

2) 原子力显微镜（AFM）薄膜厚度测量 17

我们使用原子力显微镜（AFM）测量了带盖层的 Sb_2S_3 薄膜在结晶前后的厚度。图 S1a 18 和 S1b 分别展示了结晶前后样品扫描区域中 Sb_2S_3 上 55 nm 厚盖层的相机图像。为提取薄膜厚度，我们将扫描区域的 z 高度表示为直方图，如图 S1c 和 S1d 所示。样品上的明显台阶使直方图形成两个明显的峰，对应于薄膜厚度。22



23

图 S1：Sb_2S_3 样品上 55 纳米厚盖层的相机图像：(a) 结晶前和 (b) 结晶后。24 对应的 (c) 非晶态和 (d) 晶态厚度值是通过从直方图中两个不同峰值的 z 高度值（x 轴）相减得出的。26

3) ZnS-SiO_2 盖层在热退火前后的厚度 27

热退火前后 ZnS-SiO_2 薄膜的厚度如表 S2 所示。测量方法与图 2 中带盖层相变材料（PCM）厚度研究所用的方法相同。单层 ZnS-SiO_2 薄膜在 320 ℃ 下退火 30 分钟。加热参数的设定旨在匹配用于使 Sb_2S_3 薄膜结晶的条件。

32 表 S2：ZnS-SiO_2 薄膜在热退火前后的厚度变化

退火前（纳米）	退火后（纳米）
39.9±0.3	40.5±0.3
70.1±0.3	70.2±0.2

33

34

4) 相变材料薄膜的反射率光谱

通过使用 OpenFilters [1], 的传输矩阵法求解菲涅耳方程，我们获得了图 S2 所示薄膜堆叠结构的反射率光谱。在仿真模型中，相变材料和 ZnS-SiO_2 盖层的光学常数来自椭偏测量，而 Si 衬底的光学常数则取自 OpenFilters 内置库。图中的灰色区域表示光源的波长范围。在光源波长范围内，带盖层晶态薄膜的反射率读数通常低于带盖层非晶态薄膜。因此，在图 3b 和 3d 中，薄膜反射率随结晶而降低。

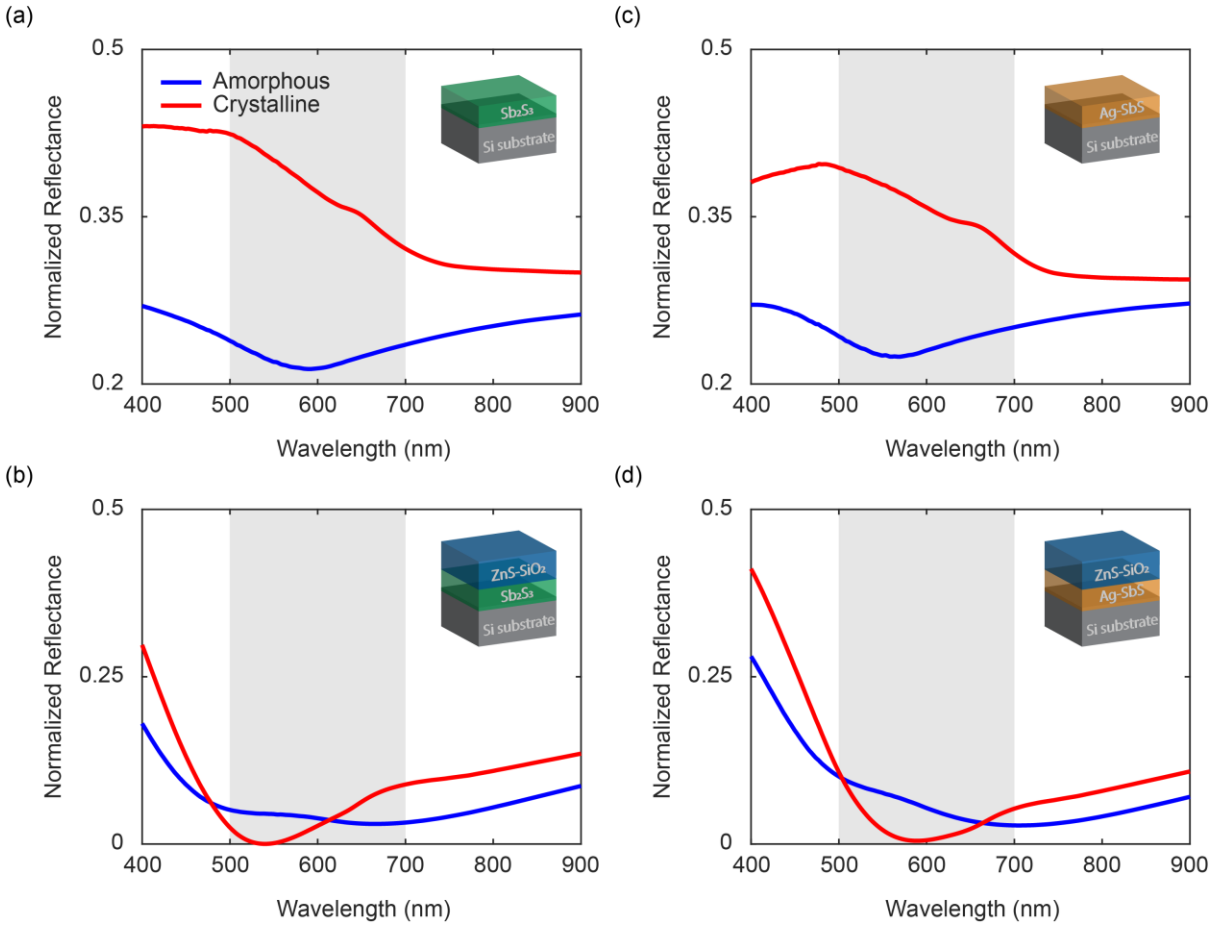
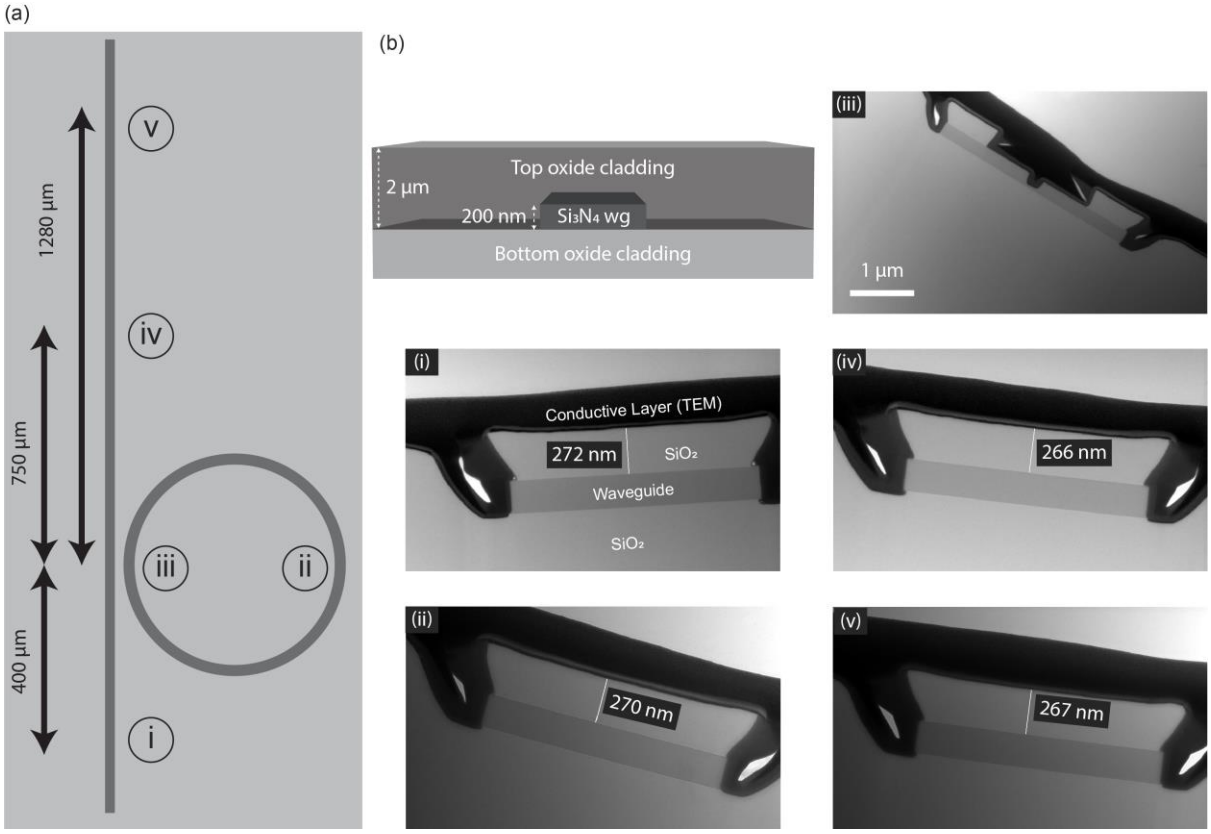


图 S2：模拟的 (a) 无盖层和 (b) 带盖层 Sb_2S_3 薄膜以及 (c) 无盖层和 (d) 带盖层 Ag-SbS 薄膜的反射光谱。图中

5）微环谐振器（微环谐振器）的透射电子显微镜（TEM）截面图 46**器件** 47

为验证氢氟酸刻蚀工艺能否获得均匀的表面，如图 S3a 所示，我们在刻蚀后器件的不同 48 个区域采集了透射电子显微镜图像。我们观察到，除耦合区域（图 S3a(iii)）外，顶部包层氧化物的厚度始终保持一致；在该耦合区域，波导暴露出来，以便进行相变材料沉积。图 S3b 展示了未经处理器件的横截面。 51



52

图 S3：微环谐振器器件结构。(a) 刻蚀后器件的俯视示意图。标记区域 53 对应于 (i) 至 (v) 所示的 TEM 横截面测量结果。(b) 氢氟酸刻蚀前的未处理器件横截面 54。55

6）m 值近似

方位模式数 m 与光程之间的关系由公式 1 [2] 给出：

$$m\lambda_{res} = n_{eff}L_{cav} \tag{1}$$

其中，λ_{res} 为谐振波长，n_{eff} 为有效折射率，L_{cav} 为谐振腔长。

对于有效介质均匀的器件，可通过经验群折射率$n_g^{(exp)}$与模拟群折射率$n_g^{(sim)}$之间的迭代计算得出n_{eff}，如公式 2 和 3 所示。公式 3 根据参考文献[2]中n_{eff} 与n_g 之间的色散关系推导得出。

$$n_g^{(exp)} = \frac{\lambda_{res}^2}{FSR \times L_{cav}}, \tag{2}$$

其中，FSR 表示自由光谱范围。

$$n_{eff} = A\lambda + n_g^{(sim)}(\lambda_{res}) \tag{3}$$

梯度 A 和截距 $n_g^{(sim)}$ 给出了 λ 与 n_{eff} 之间的线性关系。通过使用 Lumerical 本征模求解器，在一定波长范围内求解波导叠层的麦克斯韦方程，可以得到 A 和 $n_g^{(sim)}$。对于围绕 λ_{res} 的小 λ 近似，可以使用 $n_g^{(exp)}$ 修正 $n_g^{(sim)}$，从而使所得的 n_{eff} 值 $n_{eff}^{(corrected)}$ 更接近其真实值。因此，m 近似为：

$$m\lambda_{res} = n_{eff}^{(corrected)}L_{cav} \tag{4}$$

不含相变材料和封盖层的器件（图5ci）的m 值使用公式2–4进行了近似计算。表S3显示了1550纳米波长附近的m 值近似结果。注意，谐振腔的半径为125 μm。根据表S3，我们观察到 $n_g^{(exp)}$ 和$n_g^{(sim)}$ 之间的差异并不大。

表 S3：图5c(i)中器件的 m 值近似值

参数	λ_{res} (nm)	FSR (纳米)	$n_g^{(exp)}$	$n_g^{(sim)}$	A	$n_{eff}^{(corrected)}$	m
值	1549.725	1.715	1.783	1.776	-0.1845	1.497	759

对于沉积了相变材料（PCM）的微环谐振器（MRR），m 与光程的关系如[3]所示：

$$m\lambda_{res} = n_{eff}^{(waveguide)}(L_{cav} - L_{PCM}) + n_{eff}^{(PCM)}(L_{PCM}) \tag{5}$$

m 根据表 S3 中的 A 和 $n_g^{(exp)}$ 进行近似，以推导$n_{eff}^{(waveguide)}$。此外，$n_{eff}^{(PCM)}$ 值由图 S4 所示的单波导模式仿真得出。表 S4 至表 S6 给出了图 5c(ii) 至图 5c(iv) 中三个器件的m 值近似结果。注意，L_{PCM} 长度为40 μ米。此外，λ_{res} 对应于最接近 1550 纳米的谐振峰。由于带盖层器件的相移接近2π，表 S5 和表 S6 中最接近 1550 纳米的晶态谐振峰对应于下一个模式序数。因此，我们发现其m 值大于非晶态峰的值。

表S4：m 图5c(ii)中器件的值近似

参数	λ_{res} (nm)	$n_{eff}^{(waveguide)}$	$n_{eff}^{(PCM)}$	m
非晶态	1550.453	1.497	1.531	759
晶态	1551.125	1.497	1.535	759

表S5：图5c(iii)中器件的m 值近似值

参数	λ_{res} (nm)	$n_{eff}^{(waveguide)}$	$n_{eff}^{(PCM)}$	m
非晶态	1549.69	1.497	1.594	761
晶态	1549.508	1.497	1.610	762

表 S6：图 5c(iv) 中器件的 m 值近似值

参数	λ_{res} (nm)	$n_{eff}^{(waveguide)}$	$n_{eff}^{(PCM)}$	m
非晶态	1550.2375	1.497	1.672	763
晶态	1550.14	1.497	1.715	764

7）耦合区域的二维模式仿真

通过使用 Lumerical 本征模求解器求解麦克斯韦方程，我们获得了不同器件的微环谐振器耦合区域的模式分布和 n_{eff} 值。图 S4 展示了这 3 个器件对应的模式分布，以及它们的n_{eff} 和损耗值。偶模和奇模之间的差值 $n_{even} - n_{odd}$表示耦合强度。差值越大，耦合强度越强，自耦合系数 r 越小。表 S7 列出了各器件的 $n_{even} - n_{odd}$ 。我们观察到，对于带盖层和无盖层的 30 纳米 Ag-SbS，耦合强度保持一致；而带盖层的 60 纳米 Ag-SbS 在结晶后耦合强度较弱（r较大）。因此，所有器件在晶态相变材料层下均会趋于欠耦合状态，因为其光学损耗更大。

表 S7：各种器件的 $n_{even} - n_{odd}$

器件	$n_{even} - n_{odd}$ (非晶态)	$n_{even} - n_{odd}$ (晶态)
(ii) 无盖层 30 纳米 Ag-SbS	0.015	0.016
(iii) 60 纳米 ZnS-SiO_2 在 30 纳米 Ag-SbS大小规律	0.040	0.041
（iv）60 纳米 ZnS-SiO_2，覆盖于 60 纳米 Ag-SbS 上	0.085	0.078

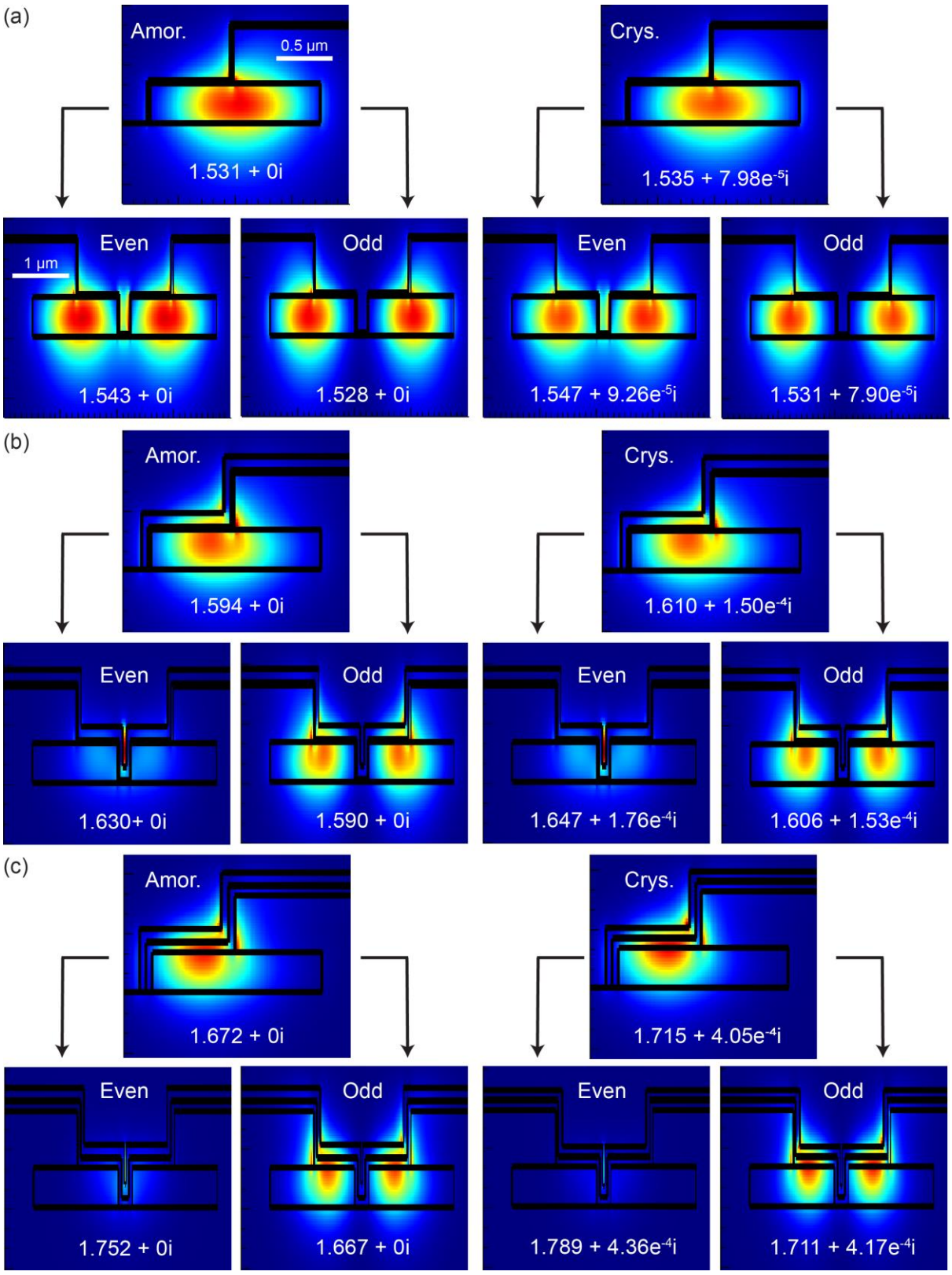


图 S4：在 1550 纳米波长下，经过调谐的微环谐振器器件中，（a）30 纳米 Ag-SbS、（b）覆盖于 30 纳米 Ag-SbS 上的 60 纳米 ZnS-SiO_2 和（c）覆盖于 60 纳米 Ag-SbS 上的 60 纳米 ZnS-SiO_2 的模拟模式分布及相应的 n_{eff} 和损耗值。

1115 。 S. Larouche 和 L. Martinu，“OpenFilters：用于光学滤光片设计、优化和综合的开源软件”，《应用光学》**47**，C219-C230（2008）。116 2. W. Bogaerts、P. De Heyn、T. Van Vaerenbergh、K. De Vos、S. Kumar Selvaraja、T. Claes、P. Dumon、117 P. Bienstman、D. Van Thourhout 和 R. Baets，“硅微环谐振器”，Laser & Photonics Reviews **6**，47-73（2012）。119 3. T. Y. Teo、X. Ma、E. Pastor、H. Wang、J. K. George、J. K. W. Yang、S. Wall、M. Miscuglio、R. E. 120 Simpson 和 V. J. Sorger，“可编程硫系化合物全光深度神经网络”，Nanophotonics **11**，4073-4088（2022）。122

123