少层碲烯中的光催化氧化，用于损耗不变的集成光子谐振修调

Dun Mao[1*] Yixiu Wang[1,2,3], Hwaseob Lee[1], Lorry Chang[1], Feifan Wang[1], Darren Wu[1], Yahui Xiao[1], Boshu Sun[1], Kaleem Ullah[1], Karl Booksh[4], Wenzhuo Wu[2], Tingyi Gu[1*]

[1]特拉华大学电气与计算机工程系，美国特拉华州纽瓦克市，邮编19716[2]普渡大学工业工程学院，美国印第安纳州西拉法叶市，邮编47907[3]之江实验室人形感知研究中心，中国杭州3111100[4]特拉华大学化学与生物化学系，美国特拉华州纽瓦克市，邮编19716

* 电子邮箱：dmao@udel.edu, tingyigu@udel.edu 关键词：（二维材料、碲、光氧化、集成光子学、微环谐振器、波长修整）

具有独特物理化学性质的二维材料可促进光催化活性。由于二维材料复合物研究考察的是复杂催化行为的统计平均值，集成光子平台能够在单片层级开展洁净的光催化研究，并对光催化活性进行精确量化。在本文中，我们通过倏逝耦合微谐振器，追踪二维碲烯（二维碲）中通量依赖型光氧化过程。在~10 nm二维碲薄片中，氧化率接近32%；相比之下，在30 nm样品中仅有4.5%的氧化，这一结果通过硅微环谐振器（微环谐振器）衬底中的谐振偏移进行探测。二维碲少层中的更宽带隙使电荷能够更快地转移至吸附氧，从而实现更高效的光催化氧化还原反应。混合二维碲中的光氧化会使光学透射谐振的线形保持不变，从而实现波长修整（超过3× 谐振带宽）。这种低阈值功率、近红外且可进行波导内谐振修整的方案，与大多数集成光子装置兼容，能够轻松修正纳米加工引起的随机谐振偏差，适用于波分复用系统中的集成光子电路应用以及自旋量子比特量子计算

1. 引言

二维碲烯（二维碲）独特的手性链原子结构[1-4]展现出引人关注的电子、热学和光学特性，[5-14]包括其较高的载流子迁移率（室温下最高可达700 $cm^2V^{-1}s^{-1}$）、[2-4]层数依赖的带隙（约为0.35–1.6 eV）、[7-8, 15]偏振选择性红外成像、[9]显著的二阶非线性效应，[10-12]以及独特的光诱导能带分裂。[13]与光生载流子激发和发光机制相比，二维碲在光化学和光氧化研究方面尚未得到充分探索，而这些研究可能为其在催化、选择性气体传感和光能收集等领域的潜在应用提供指导。[16]

二维材料中的氧化过程研究主要集中于提高其环境稳定性或调控材料的电子特性。[17-18] 二维碲中的手性链原子结构稳定，能够在环境条件下天然保护硫族元素免受氧化。尽管目前尚未发现关于三方碲（t-Te，一种手性链结构的块体形式）或二维碲烘烤诱导氧化的报道，但许多研究团队已经观察到三方碲中的激光诱导氧化。[19-22]不同于热氧化，带隙以上光子激发会促进氧化还原反应中的电荷转移，并加速二维材料中原子缺陷的演化。聚焦光束或波导约束光束能够对折射率进行局域且确定性的控制。[18]显微拉曼光谱揭示了沿三方碲、玻璃态 TeO_2, 晶态 γ-TeO_2、 β-TeO_2 至 α- TeO_2的激光诱导原子结构转变路径。[20-22]光氧化实验仅在块体碲中采用可见光顶部激发进行。溶液生长的二维碲烯的发展，使得人们能够研究范德华结构中此类以表面为主导的氧化过程及其器件应用。结合具有光氧化和脱氧效应的激光材料加工技术，有望实现低功耗、高效率的全光调谐器件、光开关和光存储器应用。

对于硅环形谐振器，纳米加工偏差（±0.5 纳米）引起的谐振偏移会影响环形调制器、激光器等器件的应用。为在片上校正波长，需要进行谐振修调。根据系统应用的需求，[24-26] 硅层的直接激光氧化一直是谐振修调的主要方式。[27-28] 硅光氧化的活化能较高，要在光子晶体腔中达到相近的波长修整范围（~0.2 纳米），需要使用能量通量高出三个数量级的可见光光子（532 纳米，~4焦耳能量通量）。其他易失性或非易失性片上谐振调节方法，要么会导致损耗大幅变化，要么需要持续供电，要么调谐范围较小（见补充信息文件中的表 S1）。要实现

另一种损耗更低、能耗更少且高效的谐振修调方法至关重要。在本研究中，我们报道了在电信波长下（0.8 电子伏特光子能量）以低功率波导内激发实现混合二维碲中的倏逝耦合光子氧化。[29] 仅通过几毫焦耳的波导内激发，就能将二维碲（1550 纳米处 n_{Te} = 4.7）转化为玻璃态碲氧化物（1550 纳米处 $n_{g\text{-}TeO2}$ = 2.2），从而使覆有碲的硅微谐振器产生谐振偏移（相当于数个谐振带宽）。二维碲-硅混合波导具有若干显著优势：（1）二维碲与碲氧化物之间较高的折射率对比（53%）带来较大的谐振偏移；（2）集体光损耗与激光剂量无关（$\Delta k<10^{-5}$ 或 $\Delta n/\Delta k>10^3$）；[30]（3）范德华原子结构使材料在环境条件下保持稳定；（4）材料吸收与几何散射损耗之间的集体损耗达到平衡，从而实现与损耗无关的谐振偏移。

2. 结果

二维碲的光催化氧化机制如图 1a 所示。对于制备态二维碲（图 1a 上方插图），带隙（E_g）与厚度（t）或层数（n）成反比：E_g = 0.38 +1.8/n，其中 n = t/3.91nm。[1-2, 6-7,14] 典型薄片（10 nm）的带隙可达 1.0 eV，而块体的 E_g 为 0.38eV。薄片较宽的带隙使能带偏移适宜，令光生电子能够高效地从导带转移至吸附气体分子；此时，O_2/O_2^- 的氧化还原电势（活化能为 0.35eV [31]）位于带隙内（图 1a 中间插图）。形成的超氧阴离子 O_2^- 具有很强的反应活性，会攻击碲-碲键，从而形成碲-氧键。[19-22] 氧化可能始于缺陷位点，形成的碲氧化物随机网络处于玻璃态（图 1a 下方插图）。[20-23]随着能量通量/剂量增加，预计二维碲会发生逐层氧化。随着激光剂量增加，预计将依次形成玻璃态 TeO_x、晶态 γ-TeO_2, β-TeO_2 至 α- TeO_2，这与此前对粉末形态三方碲的实验研究相对应。[20-22] 可见光子的穿透深度以及氧化层厚度均大致受限于 10 nm。[23]

通过近红外激光照射，实验探究了环境条件下二维碲光催化氧化的动态过程。二维碲薄片采用水热合成法制备。[2] 将快门控制的脉冲激光（中心波长 1064 nm，平均功率 0.1 mW，重复频率 600 kHz，脉冲持续时间 2 ns）照射到二维碲薄膜上。通常，碲薄片的尺寸（>10μm）远大于拉曼激光的光斑尺寸。在激光照射期间，反射的

样品的图像由顶部CCD相机原位监测（补充信息文件II）。从记录的视频中选取了前0.22秒内捕获的反射图像代表性快照（图1b）。曝光期间样品形貌的演变表明，氧化物在前10毫秒内开始形成，并在0.22秒时稳定下来。最终状态通过扫描电子显微镜（图1b底部插图）和原子力显微镜（图1c插图）进行了检查。对于所测试的二维碲薄片（厚度为~ 44 纳米），中心附近厚度的降低（15%）与顶部入射光束的高斯分布以及薄膜有限的电导率有关。[32] 功率依赖剂量测试采用532纳米连续波（CW）激光进行（补充信息第III节，图S3）。中间微拉曼光谱证实，曝光后出现了TeO_x（图S2-S3）。可见光和近红外激光曝光均会导致碲氧化物的形成，并且随着激光通量增加，碲部分逐渐减少（A_1, E_1 峰强度降低）（图1c）。

通过显微拉曼探测，在波导内激发时也观察到类似的光氧化现象（图 2a）。连续波 TE偏振激光（波长约为 1539 nm，平均功率为 0.1 mW）由构建在绝缘体上硅衬底上的单模波导引导，与二维碲薄片相互作用（图 2a 插图）。模式被限制在宽度为 ~ 480 nm 的硅波导中，并通过倏逝场与二维碲耦合（图 2b 插图）。由于波导的限制，转化区域（480 nm）小于显微拉曼光谱仪的激光光斑尺寸（~1μm）。显微拉曼光谱仪同时采集波导内模式照射区域（图 2a 中的橙色曲线）和远离波导区域（图 2a 中的蓝色曲线）的信号。经过波导内激发后，微拉曼光谱在较低频率处出现一个新峰，对应稳定的玻璃态 TeO_x（图 2a 中的橙色曲线）。倏逝波沿 z 方向延伸超过 60 nm（图 2b 和图 2c 中的蓝色曲线）。随着初始二维碲厚度从 10 nm 增加到 30 nm，在相近曝光剂量下，最终氧化层厚度从 3.3 nm 减小到 1.5 nm（图 2b 中的橙色圆点，根据微环谐振器谐振偏移提取）。这表明较薄的薄膜更有利于光催化氧化，这可能是因为较大的能带偏移促进了氧化还原反应中的电荷转移（图 2d）。

通过在绝缘体上硅衬底中制备的高品质因数（~10^5）微环谐振器，测量二维碲中随功率变化的折射率变化（图3）。五个设计相同的微环谐振器（半径为 20 μm，微环谐振器与总线波导之间的间隙约为 200 nm）以侧耦合方式连接到同一条总线波导上（图3a右下角插图）。由于制造工艺存在差异，设计相同的微环谐振器具有略有不同的谐振波长（图3a）。由一台

可调谐激光器产生的连续波光（带宽为 <2 pm）经由光纤、偏振控制器、光栅耦合器和总线波导耦合进入微环谐振器。只有当输入激光的波长与目标微环谐振器的谐振波长相匹配时，才会触发光与二维碲之间的相互作用。由于每个谷值对应一个微环谐振器，图3a中橙色箭头标出的谷值呈现出与其他四个谐振明显不同的非线性响应。计算耦合进微环谐振器的有效功率（P_{in}）时考虑了各个组件的插入损耗，估算其低于 -10 dBm。图3a右下角插图中以红色标出的目标微环谐振器，其光学显微镜图像见图3b。图3c放大显示了覆盖二维碲的微环谐振器的透射光谱。随着 P_{in} 增大（从 -13 dBm 增至 -10 dBm），谐振波长偏移约 -70 pm，接近谐振的半峰全宽（图3c）。图3d总结了输入功率逐渐增大时的透射线形变化，涵盖单片对照样品（图3a中灰色箭头所示）和覆盖二维碲的微环谐振器。在此类输入功率下，品质因数相近的对照微环谐振器未出现明显的谐振偏移。利用耦合模理论模型，从非线性透射光谱（图3c中的虚线曲线）中提取精确的本征品质因数（Q_{in}）、耦合品质因数（Q_c）和总品质因数（$1/Q_t = 1/Q_c + 1/Q_{in}$）。[29] Q_{in} 对材料消光系数的变化以及非线性吸收（如双光子吸收、自由载流子吸收等）敏感。Q_c 由几何结构决定。尽管谐振偏移显著，达到一个半峰全宽，但从提取的 Q_{in}中未发现额外吸收或非线性吸收，这表明经历结构相变的二维碲呈现纯色散型非线性响应。采用时域有限差分法计算了单模波导的有效折射率（n_{eff_Si}=2.455）、覆盖 10 nm 二维碲的波导的有效折射率（$n_{eff\_Te\text{-}硅}$=2.519）、覆盖 11 nm 玻璃态 TeO_2 的波导的有效折射率（$n_{eff\_TeO2\text{-}Si}$=2.457）以及限制因子（Γ~2%）。图3d和图4d中的提取有效折射率变化（$\Delta n_{Te\text{-}TeO2}$）以碲薄片的覆盖长度归一化，此处碲已氧化为玻璃态 TeO_2（详情见补充信息文件第 V 节）。需要注意的是，晶态 TeO_2 的折射率（~2.37）略高于玻璃态（2.2），[23] 这可能会使谐振向长波长方向偏移。然而，即使在更高能量通量下，这一过程也不会发生，因为 TeO_2 的宽带隙（>1eV）会抑制通信波段的光吸收和光热过程（文献中尚未报道玻璃态 TeO_2 的绝对带隙，但其应大于 TeO_2 各多晶型的带隙）。[33]

为了更全面地理解实验结果，我们在不同厚度的二维碲上重复了实验。首先将溶液合成的二维碲薄片滴加到娱乐代理

转移到PDMS印章上。随后，在热板上通过印章转移工艺，将尺寸、质量和厚度合适的薄片转移到一组具有相似品质因数Q_s (~10^5)的选定微环谐振器上（详情见补充信息文件IV）。图 4展示了较厚二维碲（通过原子力显微镜测得为~ 30 nm）和微环谐振器上更长覆盖长度L（~ 15 μm）的非线性测量结果。集体非线性透射光谱如图4a所示。与图3中由较薄且较小的碲薄片覆盖的微环谐振器的结果类似，随着P_{in} 增加（从-15到-9 dBm），其中一个微环谐振器表现出明显的蓝移谐振。待测样品的光学图像如图4b所示。在覆盖长度更长且激励功率水平相近的情况下，微环谐振器中观察到高达-290 pm的谐振偏移，其半峰全宽为120 pm（图 4c-d）。通过CMT提取的混合微环谐振器品质因数Q_{in} 在功率水平增加的同时保持不变，并伴随着显著的谐振偏移，这可能归因于降低的材料吸收与不断增加的散射损耗之间的平衡。

我们在图 5 中总结了微环谐振器中的线性和非线性响应。图 5a 总结了二维碲混合微环谐振器的氧化诱导谐振修调。谐振偏移按覆盖长度归一化。在相同输入能量密度下，较薄的样品（10 nm 二维碲）表现出更大的有效折射率变化，并按覆盖长度（L）归一化。厚样品（t > 50nm）未观察到氧化/永久有效折射率偏移。在 30nm 厚的样品中，当输入能量密度超过 2.0 mJ 时，氧化百分比达到饱和。最薄的样品（t = 10nm）表现出进一步且能效更高的氧化，这与图 2c 中的假设一致。较薄样品的调谐效率应高于较厚样品。图 5b 比较了一个微环谐振器转移二维碲前（蓝色）和转移后的（橙色）透射光谱。圆点为实验数据，虚线为耦合模理论拟合。值得注意的是，该比较中的转移前后结果均来自同一器件，以排除器件间纳米加工诱导的散射损耗变化。对于该受测器件，加入二维碲后，本征品质因数 Q_{in} 从 71k 降至 46k，因此由于材料吸收和散射损耗，谐振谷变得不那么尖锐。根据耦合模理论提取的 Q_{in}，可得微环谐振器中的总内在损耗率（与材料吸收和散射损耗相关）为 $\gamma_{in}=\omega_0/Q_{in}$，其中 ω_0 为谐振的角频率。二维碲吸收和散射引起的外在损耗，按整体式微环谐振器转移前（γ_{in_o}）与转移后（γ_{in_Te}）的内在损耗率之差计算：$\Delta\gamma_{in} = \gamma_{in\_Te} - \gamma_{in\_o}$。图 5b 插图总结了覆盖长度 L 不同的三个样品的结果（另外两个器件的拟合结果详情见补充信息文件 VI）。内在损耗率与...之间呈次线性关系。

损耗率（$\Delta\gamma_{in}$）和 L 随薄片厚度变化。三个样品的 MRR 半径均保持为 20 μm。

3. 结论

二维碲层厚度的减小会导致带隙增宽、带阶升高，并促进更高效的电荷转移，从而提高光催化反应速率。三方碲向玻璃态氧化碲的转变已在粉末形态下得到研究，但层数依赖的响应此前尚未见报道。本文首次实现这一观测，得益于：（1）通过溶液法合成薄膜薄片；（2）追踪波导基底中受限导波的有效折射率变化。高Q值谐振器能够灵敏地追踪低至10^{-3}的折射率变化，从而对光催化产物进行定量表征。通过倏逝耦合场，研究发现较薄的二维碲具有更高效、更彻底的氧化过程，这可能归因于氧化还原反应中更快的电荷转移。大量研究已围绕二维材料的这一光催化响应展开，重点关注水分解及其他清洁能源应用。[16, 34-35] 本文聚焦于单片层级的研究，并揭示了其在纳米光子器件中的其他潜在应用。通过波导内光氧化实现的按需谐振修调具有显著效果且不可逆，适用于兼容后端工艺的谐振修调。无需持续供电且保持形状不变的谐振校正，对于涉及多波长运行的系统应用至关重要，例如波分复用系统中的低功耗光互连，以及硅光子学中用于量子计算的自旋量子比特。[24-28]

4. 实验方法

光子芯片后处理流程：代工厂制造的低损耗光子微环谐振器基于带有氧化物包层的绝缘体上硅（SOI）衬底。顶部包层、硅层和氧化物隔离层的厚度分别为 5.4 μm、220 nm 和 2 μm。通过在 1:6 缓冲氧化物蚀刻液中蚀刻，去除顶部氧化物包层；详情见补充信息文件 IV。

材料转移流程：水热合成的碲薄片可通过干法和湿法转移工艺转移至硅芯片上。详情见补充信息文件 IV。

光学测量：可调谐激光器产生的连续波光经偏振控制器和单模光纤耦合进入芯片，再通过光栅耦合器耦合至混合波导。输出光由功率计收集。

补充信息

补充信息可从 Wiley在线图书馆或作者处获取。

致谢

作者衷心感谢特拉华大学材料科学与工程系的 Matthew Doty 教授所提供的宝贵讨论。本研究得到美国陆军研究办公室项目 W911NF-20-1-0078 的支持。

收稿日期：((将由编辑部填写)) 修订日期：((将由编辑部填写)) 在线发表日期：((将由编辑部填写))

参考文献

[1] Z. Zhu, X. Cai, S. Yi, J. Chen, Y. Dai, C. Niu, Z. Guo, M. Xie, F. Liu, J. Cho, Y. Jia, Z. Zhang, 《物理评论快报》2017, 119, 10[2] Y. Wang, G. Qiu, R. Wang, S. Huang, Q. Wang, Y. Liu, Y. Du, W. Goddard, M. Kim, X. Xu, P. Ye, W. Wu, 《自然·电子学》2018, 1, 4[3] Y. Wang, R. Ferreira, R. Wang, G. Qiu, G. Li, Y. Qin, P. Ye, A. Sabbaghi, W. Wu, 《纳米能源》2019, 57, 480[4] C. Zhao, C. Tan, D. Lien, X. Song, M. Amani, M. Hettick, H.Y. Nyein, Z. Yuan, L. Li, M. C. Scott, A. Javey, 《自然·纳米技术》2020, 15, 53[5] S. Huang, M. Segovia, X. Yang, Y.R. Koh, Y. Wang, P. D. Ye, W. Wu, A. Shakouri, X. Ruan, X. Xu, 《二维材料》2020, 7, 1[6] W. Wu, G. Qiu, Y. Wang, R. Wang, P. Ye, 《化学学会评论》2018, 47, 19[7] M. Amani, C. Tan, G. Zhang, C. Zhao, J. Bullock, X. Song, H. Kim, V.R. Shrestha, Y. Gao, K.B. Crozier, M. Scott, A. Javey, 《ACS纳米》2018, 12, 7[8] C. Shen, Y, Liu, J. Wu, C. Xu, D. Cui, Z. Li, Q. Liu, Y. Li, Y. Wang, X. Cao, H. Kumazoe, F. Shimojo, A. Krishnamoorthy, R.K. Kalia, A. Nakano, P.D. Vashishta, M.R. Amer, A.N. Abbas, H. Wang, W. Wu, C. Zhou, 《ACS纳米》2020, 14, 1[9] L. Tong, X. Huang, P. Wang, L. Ye, M. Peng, L. An, Q. Sun, Y. Zhang, G. Yang, Z. Li, F. Zhong, F. Wang, Y. Wang, M. Motlag, W. Wu, G.J. Cheng, W. Hu, 《自然·通讯》2020, 11, 1[10] L. Wu, W. Huang, Y. Wang, J. Zhao, D. Ma, Y. Xiang, J. Li, J. Ponraj, S.C. Dhanabalan, H. Zhang, 《先进功能材料》2019, 29, 4

[11] X. Gan, J. Li, M. Xu, X. Wang, Z. Liu, J. Zhao, 《先进光学材料》2020, 8, 2001273[12] A. Autere, H. Jussila, Y. Dai, Y. Wang, H. Lipsanen, Z. Sun, 《先进材料》2018, 30, 24[13] G. Jnawali, Y. Xiang, S. M. Linser, I. A. Shojaei, R. Wang, G. Qiu, C. Lian, B. M. Wong, W. Wu, P.D. Ye, Y. Leng, H. E. Jackson, L. M. Smith, 《自然·通讯》2020, 11, 1[14] A. Kramer, M.L. Van de Put, C.L. Hinkle, W.G. Vandenberghe, 《npj二维材料与应用》2020, 4, 1[15] S. Deckoff-Jones, Y. Wang, H. Lin, W. Wu, J. Hu, 《ACS光子学》2019, 6, 7[16] B. Luo, G. Liu, L. Wang, 《纳米尺度》2016, 8, 6904[17] P. Bolshakov, C. M. Smyth, A. Khosravi, P. Zhao, P. K. Hurley, C. L. Hinkle, R. M. Wallace, C.D. Young, 《ACS应用电子材料》2019, 1, 2[18] S. Quan, Y. Wang, J. Jiang, S. Fu, Z. Li, Y. Liang, S. Guo, B. Zhong, K. Yu, H. Zhang, G. Kan, 《物理化学杂志C辑》2021, 125, 46[19] M. H. Brodsky, R. J. Gambino, J. E. Smith Jr, Y. Yacoby, 《固体物理学报B辑》1972, 52, 2[20] J.C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle- Mejean, B. Frit, 《固体物理化学杂志》2020, 61, 9[21] A.G. Kalampounias, G. Tsilomelekis, S. Boghosian, 《化学物理杂志》2015, 142, 15[22] T. Vasileiadis, S.N. Yannopoulos, 《应用物理学杂志》2014, 116, 10[23] R. El-Mallawany, 《应用物理学杂志》1992, 72, 5[24] P. Dong, Y. K. Chen, T. Gu, L. L. Buhl, D. T. Neilson, J. H. Sinsky, 《光通信与网络杂志》2015, 7, 1[25] L. Thiel, A. Logan, S. Chakravarthi, S. Shree, K. Hestroffer, F. Hatami, K. Fu, 《光学快报》2022, 30, 5[26] K.J. Morse, R.J. Abraham, A. DeAbreu, C. Bowness, T.S. Richards, H. Riemann, N.V. Abrosimov, P. Becker, H.J. Pohl, M.L. Thewalt, S. Simmons, 《科学进展》2017, 3, 7[27] J. Fabian, W. Cassidy, L. Hill, K. Hawes, D. Neilson, A. Azem, X. Yan, D. Witt, M. Mitchell, A. Pfenning, L. Chrostowski, IEEE光子学会议 2022, 1, 2[28] C.J. Chen, J. Zheng, T. Gu, J.F. McMillan, M. Yu, G.Q. Lo, D.L. Kwong, C.W. Wong, 《光学快报》2011, 19, 13[29] Y. Xiao, D. Mao, Y. Wang, T. Gu, 发表于 CLEO：科学与创新 SF2O-2, 圣何塞, 2022[30] M. Gao, Q. Yang, Q. Ji, H. Wang, L. Wu, B. Shen, J. Liu, G. Huang, L. Chang, W. Xie, S. Yu, S.B. Papp, J.E. Bowers, T.J. Kippenberg, K.J. Vahala, 《自然·通讯》2022, 13, 1

[31] A. Tchernatinsky, S. Desai, G.U. Sumanasekera, C.S. Jayanthi, S.Y. Wu, B. Nagabhirava, B. Alphenaar, 《应用物理学杂志》2006, 99, 3[32] J. Hoffman, J. Chrzanowska, S. Kucharski, T. Moscicki, I.N. Mihailescu, C. Ristoscu, Z. Szymanski, 《应用物理学 A》2014, 117, 1[33] S. Moufok, L. Kadi, B. Amrani, K. D. Khodja, 《物理学成果》2019, 13, 102315[34] T. Su, Q. Shao, Z. Qin, Z. Guo, Z. Wu, 《ACS 催化》2018, 8, 3[35] D. Deng, K.S. Novoselov, Q. Fu, N. Zheng, Z. Tian, X. Bao, 《自然·纳米技术》2016, 11, 3

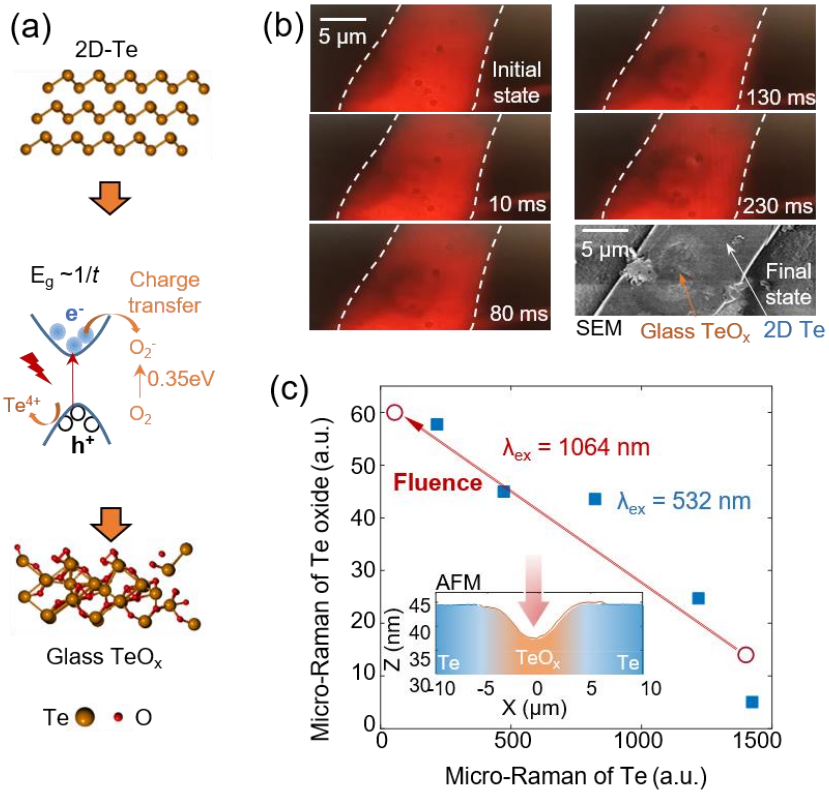


图 1。解离顶部激光激活下层-碲碲中光催化氧化：a) 物理缓碎的球棍模型；中部插图：光化学反应示意图；底部插图：形成的玻璃态 TeO_2。b) 在 1064 nm 纳秒激光顶部激发（厚度为 ~45nm）下，对二维碲光氧化动力学进行原位监测。扫描电子显微镜（SEM）（底部插图）用于检查最终状态的形貌。c) 随着顶部入射近红外激光（橙色，图 S2）和可见光激光（蓝色，图 S3）的能量通量增加，形成的玻璃态 TeO_2 的显微拉曼强度（低频 < 90 cm^{-1} 处）与二维碲的 A_1 峰之间的相关性。插图：通过原子力显微镜测得的 b 中最终状态的形貌。

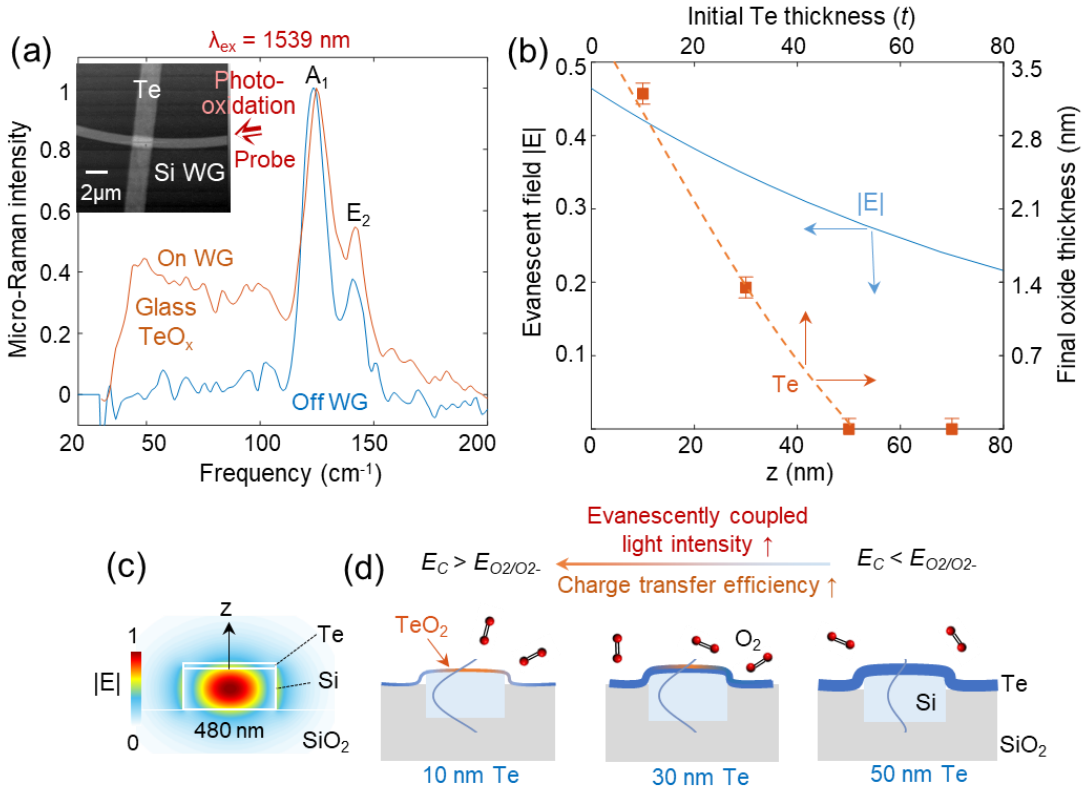
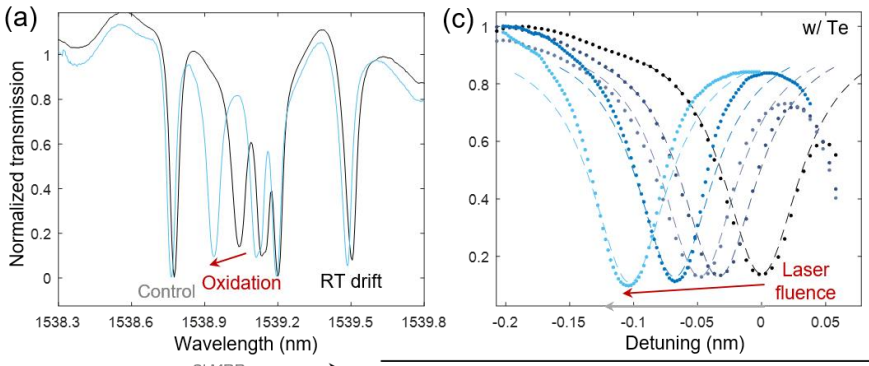
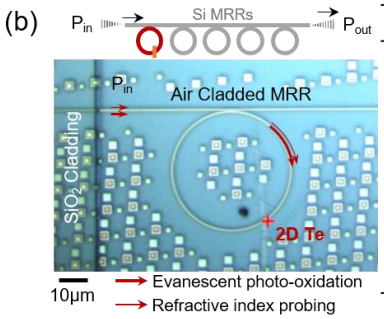


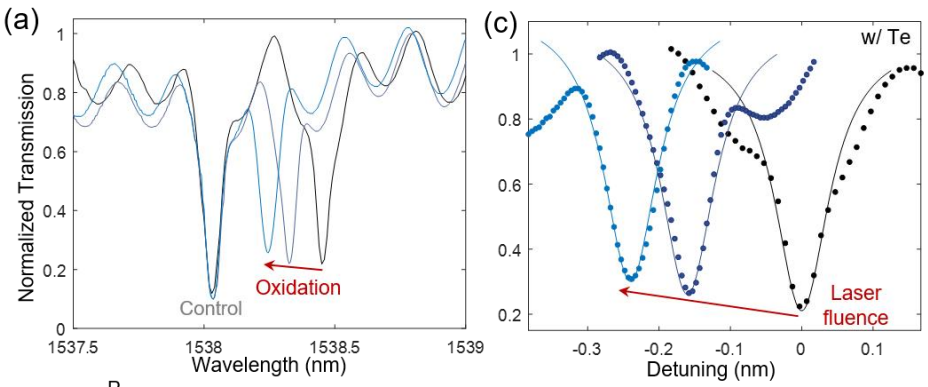
图2. 层状碲中用于光氧化及原位探测氧化层厚度的倏逝耦合波。a) 1550纳米连续波激光器经基底导波曝光后，位于硅波导上（橙色）和旁侧（蓝色）的二维碲的显微拉曼光谱（左上角插图为扫描电子显微镜图像）。b) 计算得到的倏逝场强度随距波导上表面的 z 距离的变化（蓝色），以及不同初始二维碲厚度下的实验测得最终氧化层厚度（通过原子力显微镜测量，橙色）；后者根据实测共振漂移提取，具体方法见图3-4。(c) 单模硅波横截面上的模拟模式剖面（a 的插图中为 SiWG）。波导宽度和厚度分别为480纳米和220纳米。(d) 波导内激发诱导氧化的机制。带隙更宽、导带能级更高（E_c）的较薄薄膜，能够更有效地向物理吸附的 O_2 转移电荷。红色曲线：沿 z 方向模拟的电场，叠加显示于器件几何结构上。





(d)	w/o Te	w Te				
F_{in} (mJ)	0.5–2	0.50	1.13	1.92	2.92	3.32
Q_{in} (k)	76.6	67.7	67.7	67.7	76.3	76.3
Q_c (k)	42.8	30.0	30.0	30.0	35.9	35.9
FWHM (pm)	56	74	74	74	63	63
$\Delta\lambda_0$ (pm)	0	-12	-42	-57	-78	-115
$\Delta n_{Te\text{-}TeO2}$		-0.07	-0.28	-0.39	-0.54	-0.81
Oxidation		2.8%	11%	16%	22%	32%

图3. 硅微环谐振器上厚度为10纳米的二维碲的光氧化。a) 一组耦合至同一总线波导的微环谐振器的实测透射光谱。与其他四个微环谐振器相比，覆盖碲的微环谐振器在波导内曝光后呈现明显的非线性谐振偏移（红色标记）。b) 覆盖二维碲的混合微环谐振器的光学显微镜图像（碲厚10纳米、长1.6微米）。上方插图：光子电路示意图。c) b 中微环谐振器的透射光谱。随着波导内激发增强，可观察到谐振蓝移。圆圈：实验数据。虚线：相应的耦合模理论（CMT）拟合曲线。d) 混合微环谐振器以及一个消光比和品质因数相近的微环谐振器（a 中灰色箭头所示）的提取参数汇总。微拉曼探测到结构相变（图2a）的同时，观察到显著的谐振偏移（$\Delta\lambda$），而本征（Q_{in}）、耦合（Q_c）和总品质因数（Q_t）均无明显变化。折射率变化（$\Delta n_{Te\text{-}TeO2}$）和碲薄膜的氧化百分比根据混合波导的有效折射率变化估算。



(d)	Control	w Te		
F (mJ)	0-2.55	0.32	0.95	2.55
Q_{in} (k)	61.0	46.3	46.3	46.3
Q_c (k)	23.7	17.7	17.7	17.7
Q_t (k)	17.1	12.8	12.8	12.8
Δλ (pm)	0	50	210	290
$\Delta n_{Te\text{-}TeO}$		0.02	0.093	0.13
Oxidation (%)		0.5%	2.5%	4.5%

图4. 30 nm 厚二维碲混合硅微环谐振器中的光氧化。a) 不同激光照射能量通量下二维碲的实测透射光谱。b) 器件设置示意图，以及虚线方框区域的光学图像。下方：待测器件的光学显微镜图像（碲厚度为 ~30 nm，覆盖长度为 ~ 15 μm）。c) 带有碲的微环谐振器的放大透射光谱，输入功率设为 -15 至 -9 dBm。圆圈：实验数据。虚线曲线：耦合模理论拟合。d) 汇总从混合微环谐振器的实测透射光谱中提取的参数，以及对照谐振（在 a 中标出）。

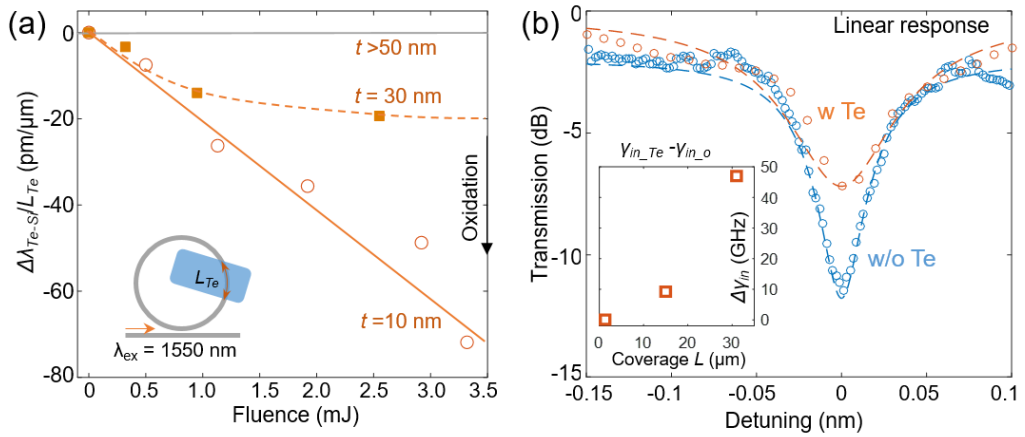


图 5. 波导激发驱动的混合集成二维碲氧化及其对层厚度的依赖。a) 对于厚度为 10 nm 的薄片（空心圆）、30 nm 的薄片（实心方块）和更厚的薄膜（灰色），覆盖长度 L（如插图所示）归一化后的谐振偏移随耦合进入微环谐振器的光子能量通量变化的关系。线条和曲线仅供视觉参考。b) 同一微环谐振器在转移碲之前（蓝色）和之后（橙色曲线）的对比。插图：二维碲沿微环谐振器覆盖长度 (L) 引入的总本征损耗增量 (γ_{in_Te}-γ_{in_o})。圆圈：实验数据。虚线曲线：耦合模理论拟合。

补充信息

少层碲烯中的光催化氧化：实现损耗不变的集成光子谐振修调

Dun Mao[1*]Yixiu Wang[1,2,3], Hwaseob Lee[1], Lorry Chang[1], Feifan Wang[1], Darren Wu[1], Yahui Xiao[1], Boshu Sun[1], Kaleem Ullah[1], Karl Booksh[4], Wenzhuo Wu[2], Tingyi Gu[1*]

I. 硅微谐振器中其他谐振修调方案的比较

表　S1. 硅微谐振器中谐振波长调谐方案的比较

机制	额外 来源?	激光 波长	能量通量	混合 波导 Δn_{eff}	品质因数 变化
硅光氧化 [27-28]	顶部曝光 532	纳米	120焦耳（连续波）	~0.01 （推导得出）	小 （-62% [28], 54% [27]）
混合二维碲光致氧化（本研究）	No	1550纳米	2.55毫焦 (cw)	0.062 b)	No
混合GST PT a) [S1-S2]	No	1550纳米	亚纳焦 （脉冲式）	0.06 +0.03i b)	大 对比
混合型 GSST 相变器件 [S3]	顶部曝光 633 nm	+780 纳米	13–400 纳焦 （脉冲式）	0.04 +0.007i b)	小
混合范德华 In_2Se_3 PT [S4]	顶部曝光 1064 nm		0.25 纳焦 （脉冲式）	0.03 b)	小
硅应变 c) [S5]	应变/应力	--	--	10^{-4}	小
热调谐 c)	集成 加热器	--	--	10^{-2}	No
载流子注入 c) [S6]	集成型 p/n 结点	--	--	10^{-4}	↓(吸收)

a)PT：相变；b)：混合波导的有效折射率变化基于 10 nm 厚的碲、锗锑碲、锗锑硒碲薄膜以及 50 nm 厚的层状 In_2Se_3 进行估算。c)灰色填充的网格：单片硅光子学中采用的方法，但需要持续提供激励功率并进行额外的衬底冷却。

II. 自制 —1064纳米激光顶部曝光及原位形貌监测装置 **g**

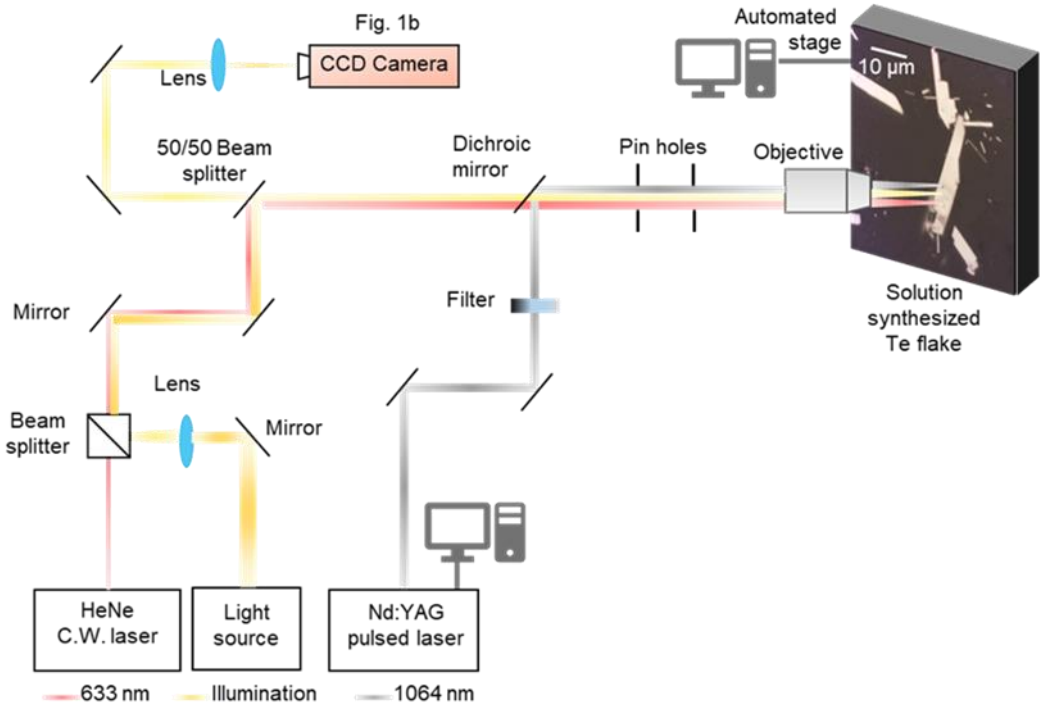


图 S1. 用于加工溶液合成的二维碲薄片的1064纳米激光光学装置。

激光直写装置示意图。三种光源耦合至芯片，分别用于对准（633纳米连续波激光器）、照明（钨灯泡）和激光写入（1064纳米，~ 1纳秒脉冲持续时间，重复频率为600千赫）。样品安装在压电控制的XYZ线性平移台上。 [S7]

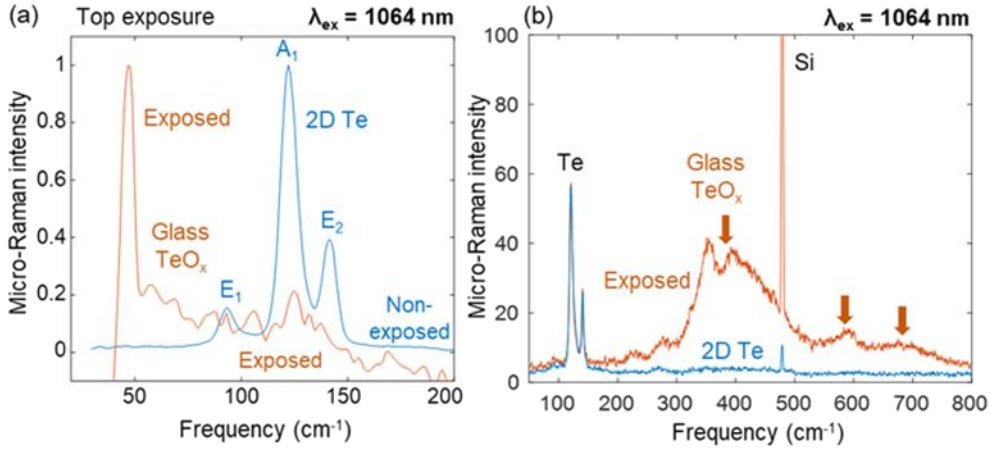


图 S2. 通过显微拉曼探测1064纳米脉冲激光顶部激发下二维碲的氧化。a) 照射点（橙色）与未照射点（蓝色）。b) 显示 TeO_x 峰的宽带光谱。

III. 采用532纳米连续波激光器进行顶部照明处理

随着能量通量增加（在曝光时间相同的情况下，通过调节激光功率来控制），来自玻璃态碲氧化物的宽带背景信号会随着激光功率的增加而增强。二维碲的 A_1 和 E_1 峰则呈现相反的变化趋势。需要注意的是，原位显微拉曼光谱是在高功率曝光期间（10% - 100%）采集的，而辐照后光谱则是在 1% 功率下采集的，以消除材料非线性响应。

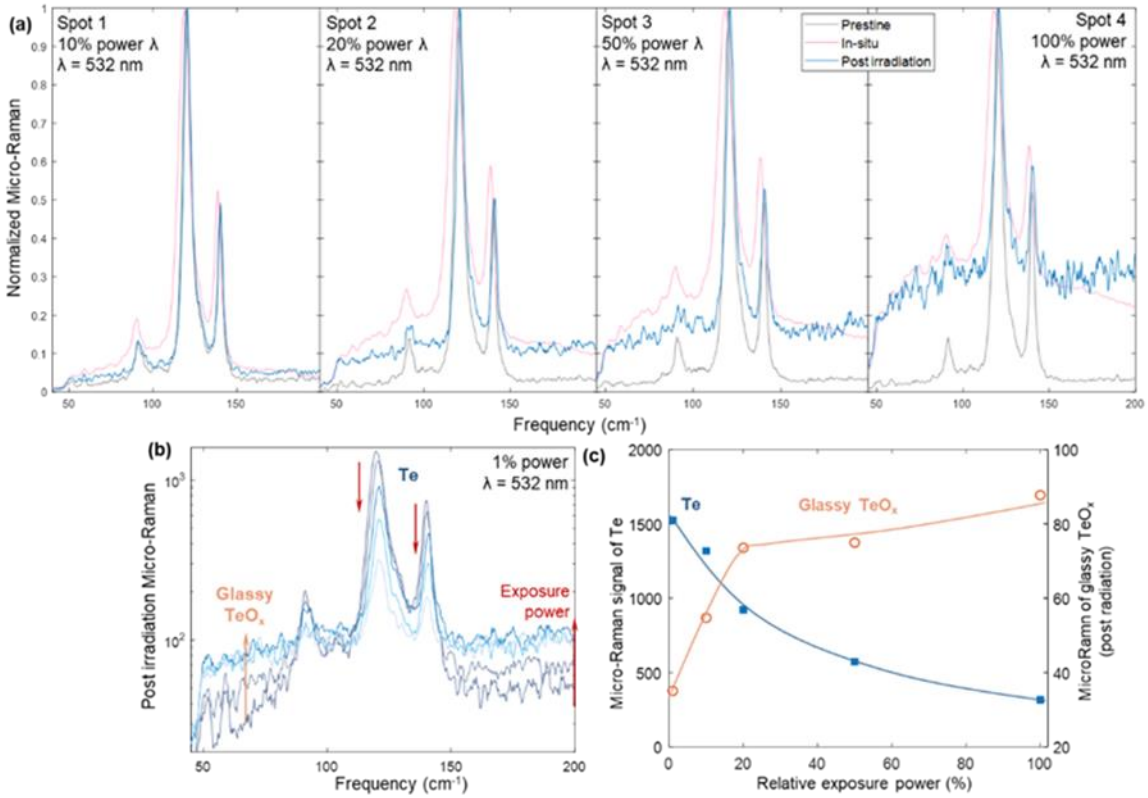


图 S3. 使用532纳米连续波激光器进行顶部照明激发时，对**~20** 纳米二维碲中的氧化进行显微拉曼探测。a) 原始样品上薄片不同位置的四个点的归一化微拉曼光谱（灰色）、不同曝光激光功率下的原位监测结果（粉色）以及曝光后结果（蓝色）。b) 低功率探测的能量通量依赖型曝光后样品光谱。c) 碲氧化物的显微拉曼信号强度（~60 cm^{-1}，b中以橙色箭头标示）和碲的信号强度（A_1 峰）随激光功率的变化（功率标注于a中）。

IV. 硅光子学中二维碲集成示意图

首先，我们准备由代工厂制造的高质量硅光子衬底。[S8]去除顶部氧化层以露出硅微环谐振器（微环谐振器），其余支撑波导结构和耦合器则由厚氧化层保护（图 S4a- c）。通过湿法转移（图 S4ef）和干法转移（图 S4gh），将溶液生长的二维碲烯集成到高品质微环谐振器阵列中（示意图，图 S4d）。为了获得覆盖在硅器件所需位置上的高质量二维碲薄片，我们采用这种干法转移方法。

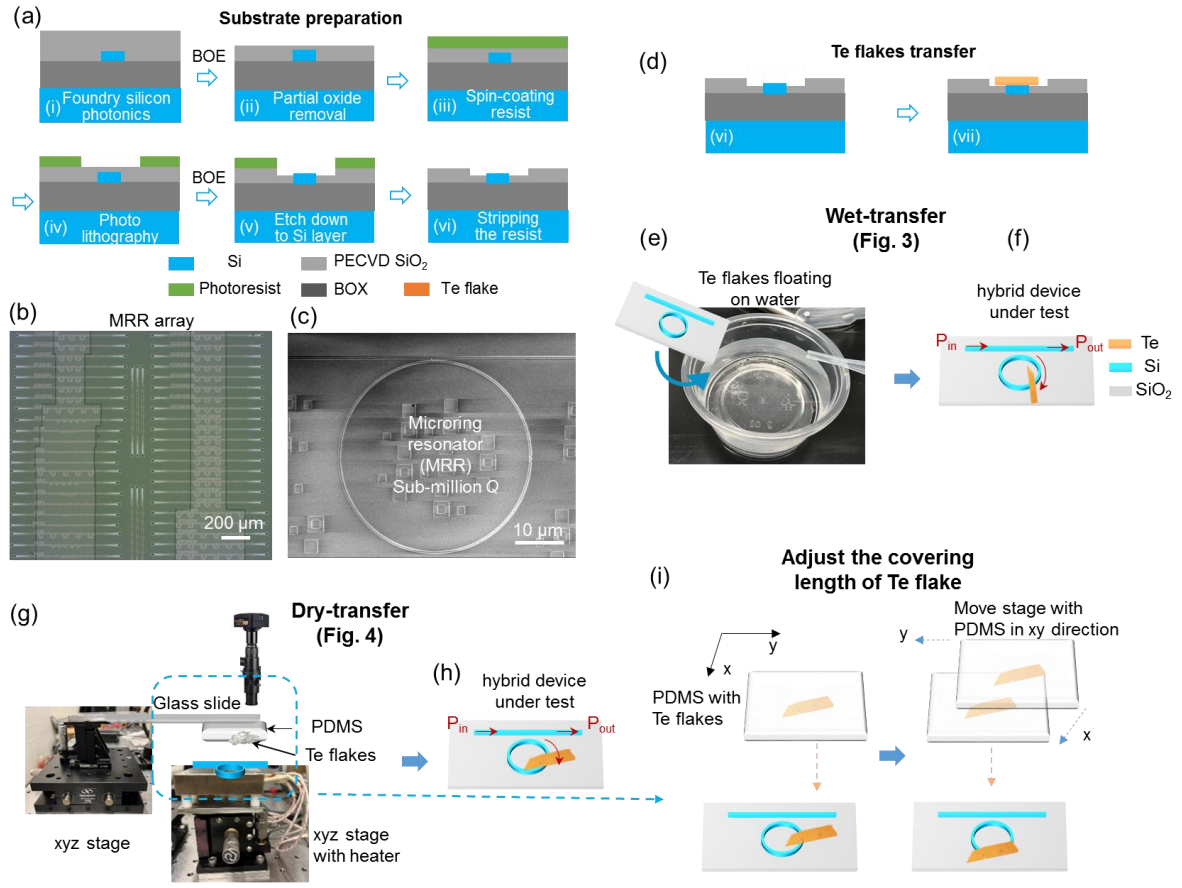


图 S4. 器件制备示意图。a) 代工厂制造的高品质硅微环谐振器的后处理步骤。b) 去除光刻胶后开放窗口的光学显微镜图像。c) 暴露的微环谐振器局部放大扫描电子显微镜图像，用于确认硅器件层已暴露。d) 碲薄片转移过程示意图。e) 湿法转移和 g) 干法转移过程及相应器件（f、h）。我们仅展示了两种特定器件，其结果已在正文中得到全面分析。i) 干法转移过程中调整碲薄片覆盖长度的示意图。

取一滴碲原液，滴在制备好的、位于载玻片上的透明聚二甲基硅氧烷上。溶剂蒸发后（~5 分钟），将载玻片翻转，使聚二甲基硅氧烷一侧朝向绝缘体上硅衬底，并将载玻片安装在独立的xyz精密定位器上（图 S4g）。将开窗硅光子样品安装在带有加热功能的另一个XYZ位移台上。在顶置摄像头下对准目标二维碲薄片和硅微环谐振器后，将载玻片放置在硅光子衬底上。然后开启加热台，将样品加热至70°C并保持10分钟，使碲薄片释放到目标微环谐振器上。释放碲薄片后，将玻璃上的聚二甲基硅氧烷衬底分离并移除（图 S4h）。要控制碲薄片在硅环形谐振器上的覆盖长度，可沿xy方向移动带有聚二甲基硅氧烷的位移台（图 S4i）。通过仔细移动聚二甲基硅氧烷，并将带有碲薄片的聚二甲基硅氧烷对准硅环形谐振器上的目标位置，即可控制覆盖长度，并将碲薄片放置并释放到硅衬底上。

V. 从透射光谱中提取有效折射率

通过对图 3c 和图 4c 中的透射光谱进行曲线拟合，可提取碲氧化为玻璃态 TeO_2后的有效折射率变化。透射光谱如下：[S9]

$$T = \frac{\left|\gamma - a * e^{-j\theta}\right|^2}{\left|1 - a * \gamma * e^{-j\theta}\right|^2}, \tag{S1}$$

其中，γ 是环形谐振器的透射因子，α 是环形谐振器的线性损耗，$\theta = \frac{2\pi}{\lambda} n_{eff} L$是相位，L 是有效长度。

通过将测得的透射光谱拟合到上述方程，可以得到参数γ、 α和相位θ。

在这种混合器件中，相位同时由未覆盖碲的硅波导和碲覆盖硅波导贡献：[S9]

$$\theta = \frac{2\pi}{\lambda} n_{eff\_Si} L + \frac{2\pi}{\lambda} n_{eff_{Te-Si}} L_{Te}, \tag{S2}$$

其中，L_{Te} 是碲薄片的覆盖长度（L_{Te} 可根据混合器件的光学图像估算），L 是硅环的周长（$L=2\pi R$，R=20 μm），n_{eff_Si} 是硅波导的有效折射率，$n_{eff\_Te\text{-}Si}$ 是碲覆盖硅波导的有效折射率。

Te 氧化为玻璃态 TeO_2，后，相位差（Δθ）仅归因于氧化导致的有效折射率变化：

$$\theta + \Delta\theta = \frac{2\pi}{\lambda} n_{eff\_Si} L + \frac{2\pi}{\lambda} (n_{eff_{Te-Si}} + \Delta n_{eff_{Te-TeO_2}}) L_{Te}, \tag{S3}$$

其中，$\Delta n_{eff\_Te\text{-}TeO2}$ 是 Te 氧化为玻璃态 TeO_2所导致的有效折射率变化（对应图3d、图4d中的数值）。根据上述方程提取氧化导致的有效折射率变化（$\Delta n_{eff\_Te\text{-}TeO2}$）时，已考虑 Te 薄片长度（$L_{Te}$）的影响。

VI. 二维碲覆盖长度依赖的硅微环谐振器本征损耗 **r**

另外两种碲-硅混合器件也经过了表征，以考察转移一片碲薄片后本征品质因数的变化。图 S5a 中的混合器件厚度为 20 nm，覆盖长度为 1.3 μm。本征品质因数略有下降，从 152.2k 降至 151.9k （图 S5b ）。图 S4c 中的另一种混合器件厚度超过 30 nm，覆盖长度为 31 μm。本征品质因数从 29.8k 降至 13.9k（图 S5d）。

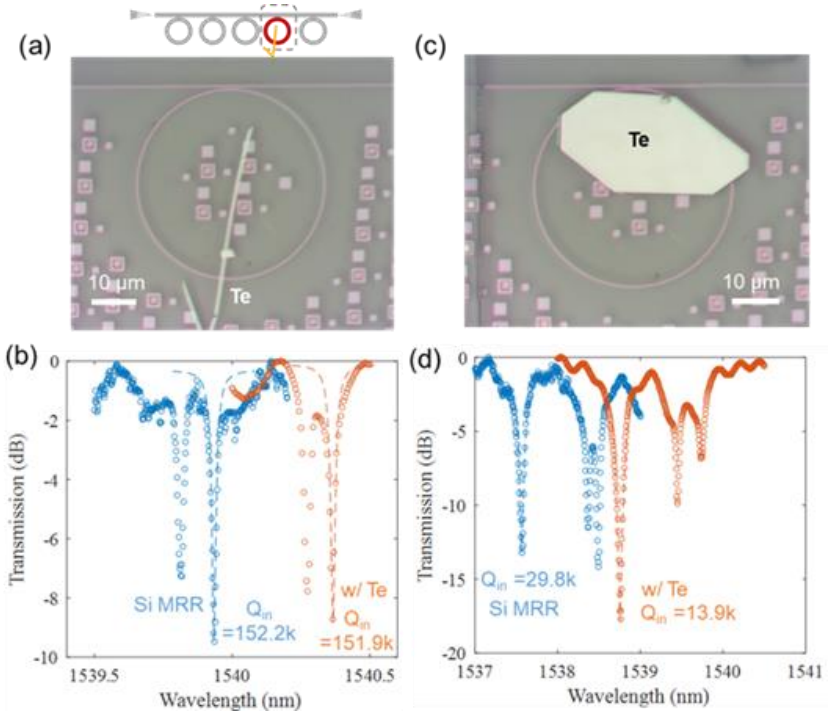


图 S5. 展示碲覆盖长度依赖的硅微环谐振器（MRR）本征损耗的示例器件。a) 覆盖了沿转移的碲薄片长度为 ~2μm 的 MRR 的光学显微镜图像。b) 转移前（移除顶部氧化层）（蓝色）和转移后（红色）同一器件对应的透射光谱。谐振偏移归因于数日内的环境温度波动。c) 另一种覆盖长度长得多的器件（31 μm）。d) c 中器件转移碲薄片前（蓝色）和转移后（红色）的透射光谱。

参考文献

[1] C. Ríos, M. Stegmaier, P. Hosseini, D. Wang, T. Scherer, C.D. Wright, H. Bhaskaran, W. Pernice, 《自然·光子学》2015, 9, 11[2] C. Wu, H. Yu, H. Li, X. Zhang, I. Takeuchi, M. Li, 《ACS光子学》2018, 6, 1[3] Y. Zhang, J.B. Chou, J. Li, H. Li, Q. Du, A. Yadav, S. Zhou, M.Y. Shalaginov, Z. Fang, H. Zhong, C. Roberts, P. Robinson, B. Bohlin, C/ Ríos, H. Lin, M. Kang, T. Gu, J. Warner, V. Liberman, K. Richardson, J. Hu, 《自然·通讯》2019, 10, 1[4] T. Li, Y. Wang, W. Li, D. Mao, C.J. Benmore, I. Evangelista, H. Xing, Q. Li, F. Wang, G. Sivaraman, A. Janotti, S. Law, T. Gu, 《先进材料》2022, 6, 2108261[5] C. Castellan, A. Chalyan, M. Mancinelli, P. Guilleme, M. Borghi, F. Bosia, N.M. Pugno, M. Bernard, M. Ghulinyan, G. Pucker, L. Pavesi, 《光学快报》2018, 26, 4[6] Q. Xu, S. Manipatruni, B. Schmidt, J. Shakya, M. Lipson, 《光学快报》2007, 15, 2[7] D. Mao, M. Chen, X. Ma, A. Soman, H. Xing, T. Kananen, N. Augenbraun, C. Cheng, M. Doty, T. Gu, 《光学材料快报》2020, 10, 9[8] F. Wang, L. Zhao, Y. Xiao, T. Li, Y. Wang, A. Soman, H. Lee, T. Kananen, X. Hu, B. P. Rand, T. Gu, 《先进光学材料》2021, 12, 2100783[9] I. Datta, S. Chae, G. Bhatt, M. Tadayon, B. Li, Y. Yu, C. Park, J. Park, L. Cao, D. Basov, J. Hone, M. Lipson, 《自然·光子学》2020, 14, 256–262