文章编号: 1007 - 4252(2022)02 - 0002 - 121　　DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0023

基于 Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 相变材料的非易失性可调光开关及其性能研究

张　玉, 蔡林莹, 吕业刚*
(宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江省光电材料与器件重点实验室, 浙江 315211)

摘要: 因具有较低的消光系数、较大的折射率差异和较高的热稳定性等性质, Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 是发展低损耗、可调制和非易失性集成光子器件最具前景的候选相变材料之一。本文采用原位升温电学测试平台和椭偏仪研究 Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 材料的热稳定性和折射率性质, 利用相变材料与硅基微环波导混合集成技术, 设计了一种基于 Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 薄膜的硅基微环 1×1 非易失性可调光开关, 并利用时域有限差分法(FTDT)进行仿真分析, 比较了它们的器件性能。结果表明, 在 1 518~1 575 nm 的波长范围内, Sb_2S_3 光开关的消光比(*ER*)和插入损耗(*IL*)分别为 20.63 dB 和 1.35 dB。基于 Sb_2Se_3 的光开关, *ER* = 25.2 dB, *IL* = 0.07 dB。Sb_2Se_3 光开关比传统 $Ge_2Sb_2Te_5$(GST)光开关的 *ER* 高 6.5 dB, *IL* 小 1.88 dB。由此, Sb_2Se_3 在改善光开关的消光比和插入损耗等性能方面更具有吸引力。

关键词: 相变材料; 折射率; 消光比; 热稳定性; 光开关
中图分类号: TN256　　**文献标志码:** A

Nonvolatiletunable optical switches based on Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 phase change materials and their properties

ZHANGYu, CAI Lin-ying, LU Ye-gang*
(Faculty of Electrical Engineering and Computer Science Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo University, Zhejiang 315211, China)

Abstract: Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 are one of the most promising phase change materials for the development of low loss, modulable and non-volatile integrated photonic devices due to their low extinction coefficient, large refractive index difference and high thermal stability. In this paper, the thermal stability and refractive index properties of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 materials have been studied by in-situ heating electrical test platform and ellipsometry. A silicon based 1×1 non-volatile tunable optical switch based on Sb_2S_3 or Sb_2Se_3 film has been designed by hybrid integration of phase change materials and silicon based microring waveguide. The simulation analysis has been carried out by using the finite difference time domain (FDTD) method, and their device performance has been compared. It is shown that in the wavelength range of 1 518~1 575 nm, the extinction ratio (*ER*) and insertion loss (*IL*) of the Sb_2S_3-based optical switch

收稿日期: 2022-04-02;　　**修订日期:** 2022-04-23
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61874062); 浙江省自然科学基金杰出青年项目(LR22F040002); 宁波市自然科学基金重点项目(202003N4012).
通信作者: 吕业刚, 男, 博士, 教授, 主要研究方向为相变存储器 (E-mail: lvyegang@nbu.edu.cn).

are 20.63 dB and 1.35 dB, respectively. For Sb_2Se_3, ER = 25.2 dB, IL = 0.07 dB. Its ER is 6.5 dB higher than that of the conventional $Ge_2Sb_2Te_5$(GST)-based optical switch, and the IL is 1.88 dB smaller. Thus, Sb_2Se_3 is more attractive in improving the performance of optical switches such as extinction ratio and insertion loss.

Key words: Phase change material; Refractive index; Extinction ratio; Thermal stability; Optical switch

0 引言

在信息技术时代,海量的数据对存储和处理的需求呈现出前所未有的爆炸式增长。随着后摩尔时代的推进,电子器件的信息处理速度逼近极限,信号传输受到带宽限制。随着晶体管尺寸的缩小,电子存储与搬移变得难以控制,芯片高度集成面临热串扰等问题,半导体晶体管体积的缩小也将接近极限值[1]。为了解决上述问题,人们逐渐将目光转向光互联。光子作为信息的直接载体,具有许多独特的优势:(1)光互连的延迟时间比电互联低几个数量级;(2)光互连避免了电互联中散热的问题;(3)光互连能够实现超大的带宽和超高的速率,具有较大的数据处理能力。

近年来,相变材料(PCM)在非易失性混合硅光子学方面显示出了巨大的潜力,促进了有源光子器件,如调制器[2]、开关[3]、耦合器[4]、光子晶体[5]、存储器[6]、显示器[7]等的发展。传统相变材料 $Ge_2Sb_2Te_5$(GST)因其具有良好的综合相变性能而脱颖而出,但由于晶态的高吸收,GST 在振幅和相位调制之间呈现出强耦合,这种耦合严重影响了潜在的调制方案。同时,由于固有损耗的存在,从根本上限制了其诸多应用[8]。由于新兴光学相变材料 Sb_2S_3和 Sb_2Se_3具有较低的消光系数和高折射率对比度,被认为是可调谐非易失性光子器件中最有前景的候选材料之一[9]。这种材料伴随着在相变温度下化学键的重新配置,从而引起光学性质的变化,如折射率、消光系数。此外,这种材料的折射率接近于硅的折射率,因此可以直接将 PCM 贴片集成到标准的绝缘层上的硅(SOI)集成光子平台上,并与 SOI 波导进行良好的模式匹配。

本文首先研究 Sb_2S_3和 Sb_2Se_3相变材料的热稳定性、结晶速率和光学性能,并基于 Sb_2S_3和 Sb_2Se_3相变材料,设计了一种微环 1×1 非易失性可调光开关,利用时域有限差分法(FTDT)对它们的器件性能进行仿真分析。

1 实验

通过磁控溅射系统,采用直径为 50 mm、纯度均为 99.9%以上的 Sb_2S_3和 Sb_2Se_3合金靶材,在 SiO_2/Si 衬底上制备了 Sb_2S_3和 Sb_2Se_3薄膜。腔体真空度低于 5.6×10^{-4} Pa,氩气流量固定为 50 sccm,溅射气压设置为 0.4 Pa。Sb_2S_3和 Sb_2Se_3合金靶材都分别固定在射频(RF),功率固定为 40 W,制备薄膜。通过表面探针轮廓仪测量薄膜的厚度,获得薄膜的沉积速率,制备厚度约为 100 nm 的薄膜。

通过四点探针法测量薄膜方块电阻随温度变化(R-T)的关系,加热速率为 50 ℃/min。将其保持在一定温度下,测得薄膜随保持时间的关系,推算其 10 年数据保持能力。利用 M-2000DI 型光谱椭偏仪测量薄膜在 800~1 600 nm 波段的光学常量(Ψ, psi)。建立物理结构模型和色散模型拟合出薄膜的折射率(n)和消光系数(k)。

通过电子束光刻和干法刻蚀,在 2 μm 厚的氧化层上制造出 220 nm 厚硅波导,20 nm 厚的 Sb_2Se_3或 Sb_2S_3相变薄膜覆盖在微环硅波导上。通过施加光脉冲实现晶态和非晶态的可逆转变。

2 结果分析与讨论

2.1 热稳定性

图 1 为 Sb_2S_3和 Sb_2Se_3薄膜在升温速率为 50 ℃/min时,电阻随温度变化的关系曲线。随着温度的升高,薄膜电阻缓慢下降,这是由于热激发使得载流子增加。当温度升高到相变温度时,薄膜的电阻值急剧下降,表明发生了非晶态到晶态的相转变。薄膜电阻变化最大所对应的温度称为结晶温度(T_c),Sb_2S_3和 Sb_2Se_3的结晶温度分别为 265±1 ℃和 210±1 ℃,远高于传统相变材料 GST(~168 ℃)[10]。结晶温度越高,表明热稳定性越高,即 Sb_2S_3的热稳定性高于 Sb_2Se_3。

Sb_2S_3和 Sb_2Se_3的热稳定性也可以通过 10 年数

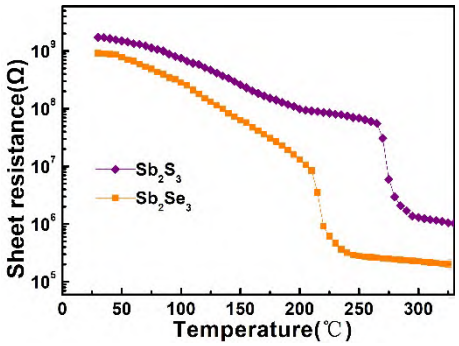

图 1　Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 薄膜的 $R-T$ 关系

Fig. 1 R-T curve of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 films

据保持温度来评估，通过 Arrhenius[11] 方程 $t=\tau\exp(E_a/k_BT)$ 外推拟合，其中 t、τ、E_a 和 k_B 分别为失效时间、时间常数、结晶激活能和玻尔兹曼常数。当电阻值下降到初始电阻值的一半时所用的时间定义为失效时间 t。失效时间与温度的 Arrhenius 关系如图 2 所示。Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 的 10 年数据保持温度分别为 172.3 ℃和 117.3 ℃，表明 Sb_2S_3 的热稳定性高于 Sb_2Se_3，与 $R-T$ 结果一致。

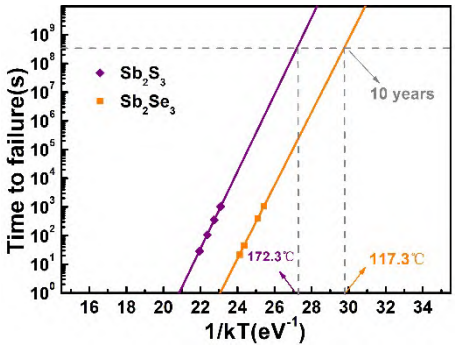

图 2　Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 薄膜 10 年数据保持温度拟合曲线

Fig. 2 10-year date retention of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 films

2.2　结晶速率

结晶行为是相变材料的一个十分重要的特性[12]。通过对差分电阻随着温度升高变化的曲线进行积分，得到 Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 薄膜的结晶度相对于温度变化的关系。从图 3(a) 中可以观察到 Sb_2S_3 完全结晶的温度高于 Sb_2Se_3，与 $R-T$ 结果一致。通过结晶度对温度微分得到结晶速率，如图 3(b) 所示。Sb_2Se_3 的峰强度高于 Sb_2S_3，较高的强度对应较快的结晶速率，表明 Sb_2Se_3 的结晶速率高于 Sb_2S_3。

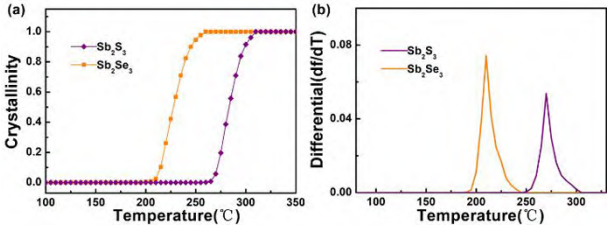

图 3　Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 薄膜的(a) 结晶度与温度的关系；(b) 结晶度导数与温度的关系

Fig. 3 (a) Crystalline fraction of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 films as a function of temperature; (b) Derivative of crystallinity of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 films with respect to temperature

2.3　光学性质

通过使用 M-2000DI 型光谱椭偏仪对沉积态和 300 ℃退火后的 Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 薄膜进行了光学性能的表征。测量薄膜在 800～1 600 nm 波长范围内的基本光学常量(Ψ, psi)，光谱分辨率设为 16 cm^{-1}，为了避开布鲁斯特角(64°或 66.5°)，入射角选择为 65°和 75°。通过建立物理结构模型和色散模型拟合光学常量，使用最小均方误差(MSE)[13] 函数：

$$MSE=\sqrt{\frac{1}{3m-l}\sum_{i=1}^{m}[(N_{Ei}-N_{Gi})^2+(C_{EI}-E_{Gi})^2+(S_{Ei}-S_{Gi})^2]} \quad (1)$$

其中 m 是波长数，l 是拟合参数的数量，而 $N=\cos(2\Psi)$，$C=\sin(2\Psi)\cos(\Delta)$，$S=\sin(2\Psi)\sin(\Delta)$。一般而言，当 MSE 的值低于 100 时，拟合结果较为可靠；当 MSE 的值低于 20 时，拟合结果比较准确。本文的 MSE 均低于 10，即拟合结果较为准确。

图 4 为 Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 薄膜在 800～1 600 nm 波长范围内的非晶态和晶态折射率(n) 和消光系数(k)。Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 薄膜的 n 和 k 都随着波长增大而减小，表明该波段是属于材料的正常色散行为区间。由于 Sb-Se 键的极化率高于 Sb-S 键，使得 Sb_2Se_3 的 n 高于 Sb_2S_3[14]。消光系数随着波长的增加而降低，这表明由于吸收较少，透过率会随着波长的增加而增大。图 4(b) 可见，Sb_2S_3 的非晶态和晶态 k 均低于 Sb_2Se_3，较低的 k 表明薄膜的损耗低，即 Sb_2S_3 的光学损耗低于 Sb_2Se_3。

2.4　SOI 微环 1×1 非易失性可调光开关

通过在微环谐振器中引入相变材料，实现 SOI

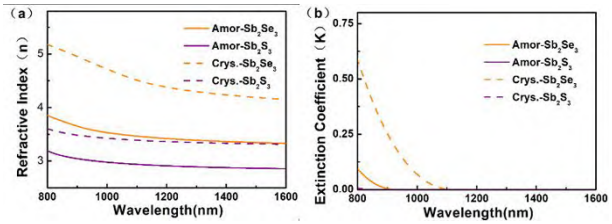

图 4 Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 薄膜在晶态和非晶态下的光学常量：(a) 折射率；(b) 消光系数

Fig. 4 Optical properties of the amorphous and crystalline Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 films: (a) refractive indices and (b) extinction coefficients

微环 1×1 非易失性可调光开关，器件由一条直通矩形硅波导、微环硅波导和覆盖在微环上的相变材料组成，结构示意图如图 5(a) 所示。本文设置波导宽度(W_{Si}) 和微环半径(R) 分别为：W_{Si} = 450 nm，R=5 μm，直波导与微环之间的间隙为：W_g = 220 nm。图 5(b) 给出了在微环硅波导顶部沉积相变单元的截面图。厚为 120 nm 的硅衬底(h_{Si}) 建立在 2 μm 厚的 SiO_2 掩埋层上。在硅衬底上通过电子束曝光-刻蚀工艺制备出 220 nm 厚的硅波导(H_{Si})，构成以 SOI 脊形掩埋式光波导。通过在微环硅波导上沉积，在硅微环波导顶部沉积厚为 20 nm 的 Sb_2Se_3 和 Sb_2S_3 薄膜，实现硅基相变混合集成。最后采用剥离工艺，使得在硅波导上的相变薄膜长和宽分别为 1 μm 和 450 nm。

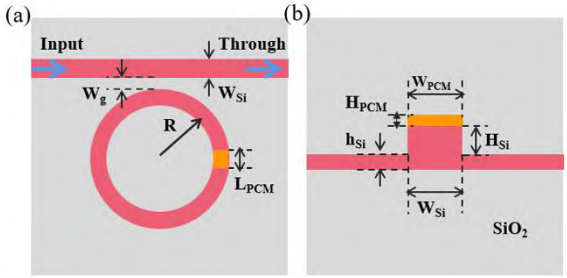

图 5 (a) Si-PCM 混合集成的光开关结构示意图；(b) 微环硅波导相变材料处的截面图

Fig. 5 (a) Schematic diagram of Si-PCM hybrid integrated optical switch; (b) Cross-sectional diagram along PCM hybird microring silicon waveguide

利用 Lumerical FDTD 仿真软件研究基于这两种相变材料的光开光性能。在波长 1 550 nm 处，硅和二氧化硅的折射率分别为：n_{Si} = 3.48，n_{SiO_2} = 1.44。在晶态和非晶态，Sb_2Se_3 的折射率分别为：$n_{c-Sb_2Se_3} = 4.16752 + 0i$，$n_{a-Sb_2Se_3} = 3.33863 + 0i$；$Sb_2S_3$ 的折射率分别为：$n_{c-Sb_2S_3} = 2.88801 + 0i$，$n_{a-Sb_2S_3} = 2.712 + 0i$。图 6(a) 展示了两种相变材料在晶态和非晶态下，全通型谐振器输出端的归一化透过率随波长变化的关系曲线图。结果表明，当 Sb_2Se_3 处于非晶态时，在波长为 1 555.86 nm 处的透过率最小，为-25.2 dB。图 7(a) 给出了此参数下的光场分布图，可以看出，在满足相位匹配条件时，大部分的输入光场由直波导耦合到微环中，只有少部分的光从输出端口中输出。Sb_2Se_3 转变为晶态时，谐振波长红移了 0.18 nm，在 λ = 1 556.04 nm 的透过率为 -21.9 dB。图 7(b) 和 7(c) 分别显示了在 1 550 nm 波长下，非晶态 Sb_2Se_3($a-Sb_2Se_3$) 和晶态 Sb_2Se_3($c-Sb_2Se_3$) 波导内基模 TE_0 的光场分布图。非晶态时波导内的有效折射率为：n_{eff} = 2.8038+0i，晶态时波导内的有效折射率为：n_{eff} = 2.8201+0i。两态下光场均主要分布在硅波导中，这是由于 $a-Sb_2Se_3$ 和 $c-Sb_2Se_3$ 的折射率虚部均为零，实部折射率接近硅折射率所致。相变材料变为 Sb_2S_3 时，λ = 1 555.74 nm 处非晶态的透过率为 -21.98 dB，晶态时在 λ = 1 555.86 nm 的透过率为 -20.8 dB，此时波长红移了 0.12 nm。波长红移是由两态折射率实部之间存在差异所导致的。Sb_2Se_3 薄膜因折射率差较大，其波长红移较大。这种红移能增大器件的消光比，有利于调制多个开光态。

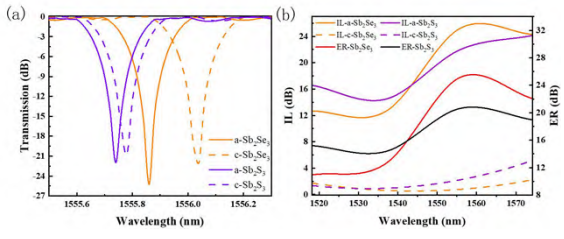

图 6 (a) 沉积 Sb_2Se_3 和 Sb_2S_3 两种相变材料对应的归一化透射率图；(b) 器件的插入损耗和消光比图

Fig.6 (a) The normalized transmission of Sb_2Se_3 and Sb_2S_3 deposited phase change materials; (b) Insertion loss and extinction ratio of the device

接下来进一步分析器件在晶态和非晶态时的插入损耗($IL = 10\log(T_{in}/T_{out})$) 和消光比($ER = IL_a - IL_c$)[15]，如图 7(b) 所示。在 1 518~1 575 nm 波长范围内，基于 Sb_2S_3 的光开关，在谐振波长

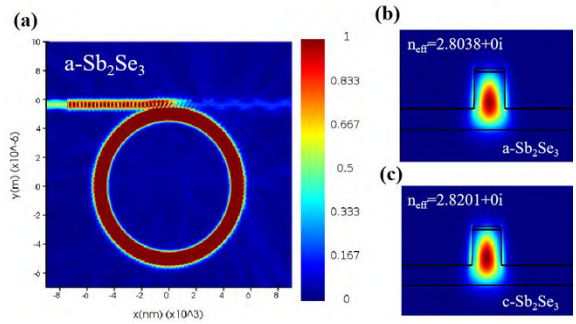

图 7　谐振波长为 1 555.86 nm 时，Sb_2Se_3 在非晶态下的(a) 光场分布图；Sb_2Se_3 在(b) 非晶态和(c) 晶态时的波导基模 TE_0

Fig.7 (a) The optical field distribution of the designed device at the resonance wavelength of 1 555.86 nm in the amorphous of Sb_2Se_3; TE_0 modes of the waveguide in the (b) amorphous and (c) crystalline states of Sb_2Se_3

1 555.74 nm 处，晶态的插入损耗为 1.35 dB，非晶态的插入损耗为 21.98 dB，消光比存在最大值，ER = 20.63 dB。Sb_2Se_3 器件谐振波长在 λ = 1 555.86 nm 处，晶态下的插入损耗低至 0.07 dB，非晶态的插入损耗为 25.22 dB，消光比达到最大，ER = 25.2 dB。基于 GST-Si 混合集成的微环谐振器也能实现光开关功能[16]。将相同尺寸的 GST 嵌入在硅微环中，在光开关的 through 端口可获得 18.76 dB 的消光比和 1.95 dB 的插入损耗。本文采用的 Sb_2Se_3 光开关比 GST 光开关的 ER 高 6.5 dB，IL 小 1.88 dB。因此，应用在集成光子器件的 Sb_2Se_3 材料在插入损耗和消光比等性能上更具有优势。

3　结论

综上所述，Sb_2S_3 薄膜具有较高的结晶温度(265 ℃) 和十年数据保持温度(172.3 ℃)，表明 Sb_2S_3 具有更高的热稳定性，但 Sb_2Se_3 的结晶速率高于 Sb_2S_3。Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 薄膜的 n 和 k 都随着波长增大而减小，且 Sb_2Se_3 的 n 和 k 均高于 Sb_2S_3。基于 Sb_2S_3 的开关的消光比最大可达 20.63 dB，而基于 Sb_2Se_3 的开关的消光比最大能达到 25.2 dB 以上和低至 0.07 dB 的低插入损耗，有利于实现集成光开关的低插入损耗和高消光比的性能。

参考文献：

[1] Jia S，Li H，Gotoh T，et al. Ultrahigh drive current and large selectivity inGeS selector [J]. Nature communications，2020，11(1) : 1-9.

[2] Guo P，Sarangan A M，Agha I. A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators [J]. Applied sciences，2019，9(3) : 530.

[3] Shen J，Jia S，Shi N，et al. Elemental electrical switch enabling phase segregation-free operation [J]. Science，2021，374(6573) : 1390-1394.

[4] Liang H，Soref R，Mu J，et al. Electro-optical phase-change 2×2 switching using three-and four-waveguide directional couplers [J]. Applied optics，2015，54(19) : 5897-5902.

[5] Ma B，Zhang P，Wang H，et al. Photonic-crystal switch divider based on $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films [J]. Applied optics，2016，55(32) : 9205-9210.

[6] Cheng Z，Ríos C，Youngblood N，et al. Device-level photonic memories and logic applications using phase-change materials [J]. Advanced Materials，2018，30 (32) : 1802435.

[7] Carrillo S G C，Trimby L，Au YY，et al. A nonvolatile phase-change metamaterial color display [J]. Advanced Optical Materials，2019，7(18) : 1801782.

[8] Faneca J，Zeimpekis I，Ilie S T，et al. Towards low loss non-volatile phase change materials in mid index waveguides [J]. Neuromorphic Computing and Engineering，2021，1: 11127.

[9] Teo T Y，Krbal M，Mistrik J，et al. Comparison and analysis of phase change materials-based reconfigurable silicon photonic directional couplers [J]. Optical Materials Express，2022，12: 447289.

[10] Ma Y，Lu Y，Li Z，et al. Tunable Phase-Change Performance of Sb-Te-Se Film for Phase Change Memory [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology，2015，5(3) : 160-163.

[11] Wang G，Shen X，Lu Y，et al. Understanding the role of Zn in improving the phase change behaviors of Sb_2Te_3 films [J]. Thin Solid Films，2015，585: 57-65.

[12] Jeyasingh R，Fong S W，Lee J，et al. Ultrafast characterization of phase-change material crystallization properties in the melt-quenched amorphous phase [J]. Nano letters，2014，14(6) : 3419-3426.

[13] Xu M，Lu Y，Li Z，et al. Compositional optimization of binary Selenium-Antimony films for low-power electrical and optical storage [J]. Journal of Alloys and Compounds，

2018，740：477-484.

[14] Dimitrov V，Sakka S. Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides [J]. Journal of Applied Physics，1996，79(3)：1736-1740.

[15] Li Y，Liu F R，HanG，et al. Design of low loss 1×1 and 1×2 phase-change optical switches with different crystal-line phases of $Ge_2Sb_2Te_5$ films [J]. Nanotechnology，2020，31(45)：455206.

[16] Wu C，Yu H，Lee S，et al. Programmable phase-changemetasurfaces on waveguides for multimode photonic convolutional neural network [J]. Nature Communications，2021，12(1)：96.