

综合评述

基于硫系玻璃的微纳光子器件研究进展

菅佳玲^{1,2}, 叶羽婷^{1,2}, 李钧颖³, 施依琳^{1,2}, 孙春雷^{1,2}, 马辉³, 吴江宏^{1,2},
罗邺^{1,2}, 林宏春³, 李兰^{1,2}

(1. 西湖大学工学院, 浙江省3D微纳加工和表征研究重点实验室, 杭州310024;
2. 浙江西湖高等研究院前沿技术研究所, 杭州310024; 3. 浙江大学信息与电子工程学院, 杭州310027)

摘要: 硫系玻璃由于具有较高的折射率、宽的红外波段透明窗口、较低的非线性损耗和较快的非线性响应, 在光学器件领域具有巨大的应用潜力。随着近年来微纳器件加工技术的进步, 基于硫系玻璃制备的新型微纳光子器件, 在通信、安全、医疗、环境等领域得到了广泛的应用。本工作从硫系玻璃的物理光学性质出发, 就硫系玻璃的薄膜制备工艺、微纳器件加工方法、光学器件应用及发展前景分别展开论述。

关键词: 硫系玻璃; 微纳光子器件; 集成光学; 中红外传感; 相变材料; 柔性光子

中图分类号: TN256 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2021)12-2676-15

网络出版时间: 2021-10-29



Recent Progress of Micro/Nano Photonic Devices Based on Chalcogenide Glasses

JIAN Jialing^{1,2}, YE Yuting^{1,2}, LI Junying³, SHI Yilin^{1,2}, SUN Chunlei^{1,2}, MA Hui³, WU Jianghong^{1,2},
LUO Ye^{1,2}, LIN Hongtao³, LI Lan^{1,2}

(1. Key Laboratory of 3D Micro/Nano Fabrication and Characterization of Zhejiang Province, School of Engineering, Westlake University, Hangzhou 310024, China;

2. Institute of Advanced Technology, Westlake Institute for Advanced Study, Hangzhou 310024, China;

3. College of Information Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Chalcogenide glass possesses significant potentials for applications in photonic devices due to its high refractive index, wide infrared transparency window, low nonlinear loss, and fast nonlinear response. With the development of nanofabrication technology in recent years, novel micro/nano photonic devices based on chalcogenide glass have been widely used in the fields of telecommunication, security, medical and environmental applications. In this review, recent work on the preparation technologies of chalcogenide glass thin films, micro-/nano-device fabrication methods, the application and future prospects of chalcogenide glass optical devices was represented, respectively, based on the physical and optical properties of chalcogenide glasses.

Keywords: chalcogenide glasses; micro/nano photonic devices; integrated photonics; mid-infrared sensing; phase change materials; flexible photonics

微纳光子器件是尺寸相比拟于或小于光波波长的光子器件。随着微纳光子学的发展及其制备技术的进步, 光学结构能够在微纳尺度实现对光的传输、耦合与调制等, 推动了光子学集成化的发展^[1]。如

应用于集成光学系统的微纳光子器件可以通过多种材料集成, 实现信号的上传与下载、复用与解复用、衰减、探测等多种功能, 具有大带宽、低功耗、小尺寸、抗电磁干扰等特点, 在高速信息传输、生物化

收稿日期: 2021-02-25。 修订日期: 2021-04-07。

基金项目: 国家自然科学基金(62175202, 12104375, 91950204); 西湖大学启动基金。

第一作者: 菅佳玲(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 李兰(1987—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2021-02-25. Revised date: 2021-04-07.

First author: JIAN Jialing (1994—), female, Doctor candidate.

E-mail: jianjialing@westlake.edu.cn

Correspondent author: LI Lan (1987—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: lilan@westlake.edu.cn

学无标定检测、精密测量、无创精准刺激等方面具有明显的优势^[2]。一个完整的集成光学系统通常包括无源器件如耦合光栅器件、传输波导^[3]、光偏振器^[4]、微纳谐振腔等, 以及有源器件如光源与探测器、光放大器^[5-6]、光开关^[7]、光调制器^[8]等。除了应用于集成光学领域, 亚波长微纳器件(超表面、衍射元器件、等离子器件等)在新型空间光场调控方向也有广泛应用, 实现了如负折射^[9]、隐身^[10]、光学存储^[11]、光探测^[12]等不同功能。不同功能的微纳光学器件对于光学材料的需求各不相同, 目前使用的主要材料包括硅基材料、III-IV 族材料、铌酸锂、聚合物材料、及功能玻璃材料如硫系玻璃等^[13]。

硫系玻璃主要是指以硫(S)、硒(Se)、碲(Te)这 3 种元素(元素周期表第 VIA 族元素)为基础, 并与砷(As)、锑(Sb)、锗(Ge)、镓(Ga)等其他一种或多种元素结合形成的无机非氧化物玻璃材料^[14]。与氧化物玻璃相比, 硫系玻璃具有相对较弱的化学键能和较大的原子质量, 使得硫系玻璃具有较宽的红外透明窗口(0.5~25.0 μm)^[15-17], 在红外传感和热成像方面具有突出的应用优势。硫系玻璃还具有较高的线性(2~3.5)^[16,18-19]和非线性折射率[(2~20)×10⁻¹⁸ m²/W]^[20-22]、较快非线性响应速度、非易失相变特性以及相对较弱的双光子吸收[(0.01~1)×10⁻¹² m/W]^[21,23]等特点, 在非线性光学、可重构集成光子以及超表面器件领域均有广泛应用。同时, 硫系薄膜可以在较低的温度下制备, 能直接在柔性衬底、低维材料表面沉积而不影响材料光电性能, 常用于新型柔性光电子器件模型的开发^[24-25]。另外, 硫系微纳结构制备也与当前半导体器件加工工艺兼容。基于硫系玻璃制备的微纳光子器件自 20 世纪中受到了国内外许多科研团队的关注, 随着硫系玻璃光学薄膜与器件的相关制备加工工艺不断提升, 硫系玻璃微纳光子器件得到了进一步的发展^[26-28]。

本工作介绍了硫系玻璃薄膜的制备工艺及硫系光波导器件加工的研究进展, 并对硫系玻璃在中红外传感、非线性光学、相变调控、与二维材料和柔性衬底集成等方面应用的研究进展进行了综述。

1 硫系薄膜制备工艺

沉积高品质的硫系玻璃光学薄膜是制备微纳光子器件的首要条件, 目前硫系薄膜制备方式主要包括: 溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积^[29]、热蒸发^[30]和溅射沉积^[31-32]。

溶胶-凝胶法目前主要用于制备含有 As 的二元

化合物材料, 如 As₂S₃、As₂Se₃ 和 As₂Te₃ 等。该方法通过在液相下将材料均匀混合, 通过水解、缩合等步骤生成透明单分散的溶胶, 溶胶内的颗粒通过缓慢的聚合, 形成紧凑的空间结构, 溶剂在其中形成凝胶, 将有机溶剂蒸发后硫系薄膜材料制备完成, 这种方法具有可大规模制备, 简单易操作、薄膜均匀性好、成本低的优势。但其同时也具有溶剂残留导致薄膜致密性变差, 光学吸收损耗大, 材料浪费严重的缺点, 一般可通过热处理将材料中的有机溶剂蒸发对薄膜质量进行改善^[33-34]。脉冲激光沉积法是用激光烧蚀靶材形成等离子体羽辉, 等离子体羽辉沿着靶面法线方向做局部等温膨胀发射运动, 在基片上形成玻璃薄膜。该技术常用于制备复杂组分的玻璃薄膜, 其实验装置比较简单且易于操作, 靶材只需局部升温无需冷却。然而这种方法制备的薄膜表面粗糙度大、均匀性较差, 常需要通过使用高频率、低能量的脉冲激光来改善薄膜表面粗糙度和用偏轴法沉积薄膜来提升薄膜厚度的均匀性^[35]。热蒸发法是在真空腔体内采用加热蒸发舟的方式将里面盛放的硫系玻璃汽化成蒸汽, 汽化的分子在真空中运动一定的距离后冷凝在预先放置的基片上形成薄膜。蒸发材料在不同温度下容易汽化成不同的化合物与单质的混合气体, 通过调节蒸发温度、蒸发速率等工艺参数来优化薄膜品质^[36]。磁控溅射技术是在真空中利用射频电场生成等离子体, 电场加速等离子体进而高速轰击靶材, 将靶材物质溅射出来沉积到基片上形成薄膜, 利用该制备方法制备的薄膜致密性好, 薄膜与衬底黏附性强, 工艺重复性好, 但该方法速度较慢, 需要合理匹配溅射电源类型与靶材, 提升电离效率, 减少电荷积累来进一步改进工艺^[37]。

2 硫系波导制备

光波导是用来约束光在空间中定向传播的器件, 是集成光学链路的基本器件单元, 常见结构主要包括: 条形波导、脊型波导、平面波导等。在上世纪 70 年代, 科研人员就以铌酸锂晶体和氟化钡晶体为衬底在上面制备了亚微米级的硫系波导^[38-39]。光波导的传输损耗主要来源于材料的吸收损耗与波导的散射损耗, 为实现集成光学的进一步集成化及小型化, 需要不断优化材料制备工艺来减少波导制备过程带来的散射损耗。目前制备硫系波导主要工艺包括干法刻蚀, 剥离法, 激光直写及纳米压印等。

2.1 干法刻蚀

利用干法刻蚀的波导器件具有良好的表面光滑

度, 因此干法刻蚀是最常使用的波导制备工艺。目前制备硫系波导的干法刻蚀技术主要包括反应离子束刻蚀(RIE)与感应耦合等离子体刻蚀(ICP), 而将电子束光刻(EBL)和干法刻蚀工艺结合制备波导是最为常见的工艺方式。利用 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 硫系薄膜制备的波导, 如图 1a 所示, TM 模式传输损耗为 2.6 dB/cm , 波导中没有双光子吸收和自由载流子吸收, 具有应用到全光处理的潜力^[40]。2016 年, Krogstad 等利用 EBL 制作了单模 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 条形波导, 并且在 $1530\sim1550 \text{ nm}$ 范围内对其光学性能进行表征, 得到了以散射损耗为主的 4.0 dB/cm 的最低线性损耗。在 1550 nm 通信波长范围内, 波导的非线性损耗 β 和非线性折射率 n_2 分别为 $(0.014\pm0.003) \text{ cm/GW}$ 和 $(5\pm2)\times10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$, 具有良好的非线性应用潜力, 如图 1b 所示^[41]。利用上述方法, 还可制备如光栅耦合器, 微盘, 微环等不同种类的无源器件。在 1553 nm 条件下, 利用 $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ 薄膜制备的全刻蚀光栅耦合器具有 5.3 dB/cm 的耦合损耗和 3.4% 的插入损耗, 在此基础上进一步开发的 GeSbS-Si 耦合器和绝热耦合器, 混合对接耦合器具有 2.7 dB/cm 的耦合损耗和 9.2% 的背反射, 混合绝热耦合器的耦合损耗为 0.7 dB/cm ^[42]。2019 年, Zhang 等制备了 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 悬浮微盘结构, 在 1556 nm

处获得了 2.87×10^4 的品质因子(Q 值), 这种悬浮微盘结构具有良好的温度敏感性, 促进硫系玻璃薄膜在机械传感中的应用^[43]。

调整刻蚀气体组分、比例及刻蚀功率、气压等参数是优化硫系玻璃波导结构的刻蚀工艺, 降低波导损耗的最常用方法。Hu 等采用 SF_6 干法刻蚀了 1 个 $6 \mu\text{m}$ 宽的 $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ 沟道波导, 在 1550 nm 处的耦合损耗为 2.3 dB/cm ^[44]。Chiles 等采用氯等离子体蚀刻法制备了低损耗的 $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ 波导和谐振器, 得到了 4.5×10^5 的 Q 值^[45]。2016 年, Du 等将 Cl_2 化学刻蚀改为使用氟基等离子体刻蚀, 制备了低损耗的 $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ 硫系波导器件, 其中制备的波导最低的传播损耗为 0.5 dB/cm 和制备的微盘谐振器的 Q 值为 1.2×10^6 , 这是当时在平面硫系玻璃波导器件中报道的最低损耗^[46]。

2018 年, Zhang 等通过优化 CF_4/CHF_3 刻蚀参数制备了 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 波导, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 波导在 1550 nm 的损耗为 2.4 dB/cm , 微环谐振器的 Q 值为 2.3×10^5 , 波导的非线性折射率 n_2 为 $5.12\times10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ ^[47]。Ruan 等则采用 CF_4 和 O_2 结合的刻蚀方式制备了 As_2S_3 波导, $5 \mu\text{m}$ 脊波导在 1550 nm 处的光损耗为 0.25 dB/cm ^[22]。Madden 等通过氟基等离子体刻蚀图案化后的 As_2S_3 硫系薄膜, 波导的传播损耗最低为 0.05 dB/cm ^[48]。

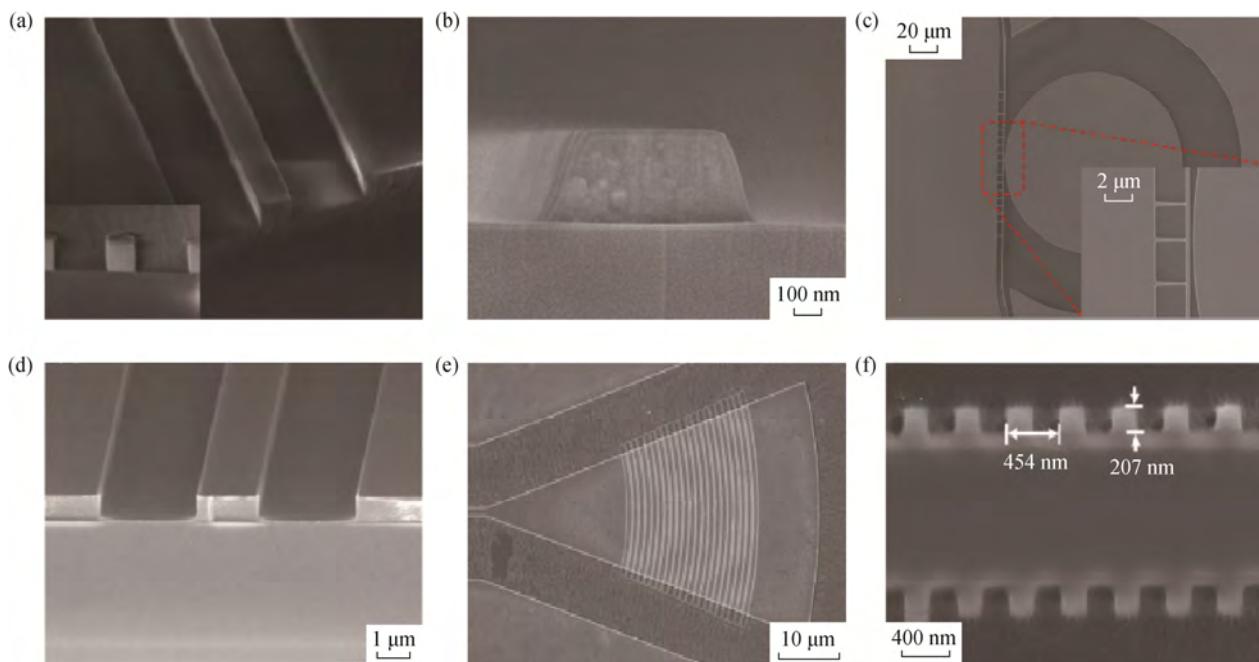


图 1 (a) $630 \text{ nm}\times500 \text{ nm}$ $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 波导的 SEM 照片^[40]; (b) $700 \text{ nm}\times340 \text{ nm}$ Ge—Sb—Se 波导的 SEM 照片^[41]; (c) 波导集成悬浮硫系玻璃微盘谐振器 SEM 照片^[49]; (d) As_2S_3 条形波导 SEM 截面图; (e) 聚焦光栅耦合器的 SEM 照片; (f) 一维光子晶体 SEM 照片^[50]

Fig. 1 (a) SEM image of $630 \text{ nm}\times500 \text{ nm}$ $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ waveguide^[40]; (b) Cross-section SEM image of $700 \text{ nm}\times340 \text{ nm}$ Ge—Sb—Se waveguide^[41]; (c) SEM image of the isolated chalcogenide microdisk resonator^[49]; (d) Cross-section view of the strip waveguides; (e) SEM image of the fabricated grating coupler; (f) SEM image of the fabricated Bragg gratings^[50]

在上述研究的基础上, 2020年, Zhang等通过给优化刻蚀方案将波导的传播损耗降至 0.48 dB/cm , 同时也获得了 Q 值为 1.1×10^6 无悬浮微盘谐振器, 如图1c所示, 接近平面硫系光器件中迄今报道的最高值^[49]。同年, 该团队利用干法刻蚀等工艺在基于 As_2S_3 平台上设计和制作了一系列在 $2\mu\text{m}$ 波段工作的基本光学器件(图1d~图1f), 高度为 600 nm 的 As_2S_3 条波导在 $2\mu\text{m}$ 时的传播损耗为 1.447 dB/cm , 该工作实现了更宽的波长带宽和更好的制造公差^[50]。

2.2 剥离法(Lift-off process)

Lift-off工艺与Si-CMOS工艺兼容, 能够制造出尺寸低于亚微米范围单模波导, 可以降低波导侧壁粗糙度。同时lift-off是一种低温工艺, 在图案化后进行薄膜沉积使得该种工艺在制备无残胶波导和避免显影剂腐蚀硫系波导方面更具有优势。Lift-off工艺主要包括光刻胶的旋涂、前烘、紫外光刻、后烘、显影技术、镀膜及剥离技术。其工艺流程如下:首先, 在准备好的基片上均匀地涂上一层光刻胶, 然后进行图案化曝光, 再通过显影过程将剩余的光刻胶洗掉, 经过后烘、定影之后, 基片上就形成了所需要的图案, 如图2a所示^[51]。2006年, Frantz等采用该工艺基于掺铒硫系薄膜制备了波导放大器, 这是已报道最早使用lift off工艺制备硫系波导

的工作^[52]。随后2007年, Hu等将lift-off工艺应用于波导加工, 通过该工艺制备了单模 $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ 条波导与脊波导, 如图2b所示, 这些波导在 1550 nm 波长下的平均损耗为 $(2.3\pm0.4)\text{ dB/cm}$, 展现出lift off技术晶圆级加工的潜力^[53]。2015年, Krogstad等将 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃热蒸发到具有 $3\mu\text{m}$ SiO_2 厚的硅片上, 并利用lift-off制备了 $2.2\mu\text{m}\times450\text{ nm}$ 的Ge-Sb-Se波导, 平均线性损耗为 11.9 dB/cm 且以散射损耗为主, 非线性损耗 β 为 $(3.5\pm0.2)\text{ cm/GW}$, 如图2c所示^[54]。该团队在2016年的工作中, 采用lift-off法成功地设计和制作了条形波导, 在 1550 nm 处, 不同波导尺寸的光损耗从 4.0 dB/cm 到 6.1 dB/cm 不等^[47]。

除用上述方法降低波导损耗, 2019年, Dai等采用lift-off技术与热回流相结合的方式使用 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 硫系薄膜制备了波导, 如图2d所示, 发现热回流过程有效地减少了光刻胶图案的缺陷, 降低了从光刻胶到波导的侧壁粗糙度, 在 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 回流后, 波导侧壁粗糙度降低了 36% 和光损耗降低了 37% ^[51], 在此基础上, 该课题组2020年将lift-off工艺与干法刻蚀工艺结合, 通过光刻和ICP制备微沟道, 将硫系薄膜沉积到微沟道后使用lift-off工艺将多余部分剥离。该方法简化了波导制造工艺, 在 1550 nm 处实现了较低的分别为 1.7 dB/cm 线性光损耗^[55]。

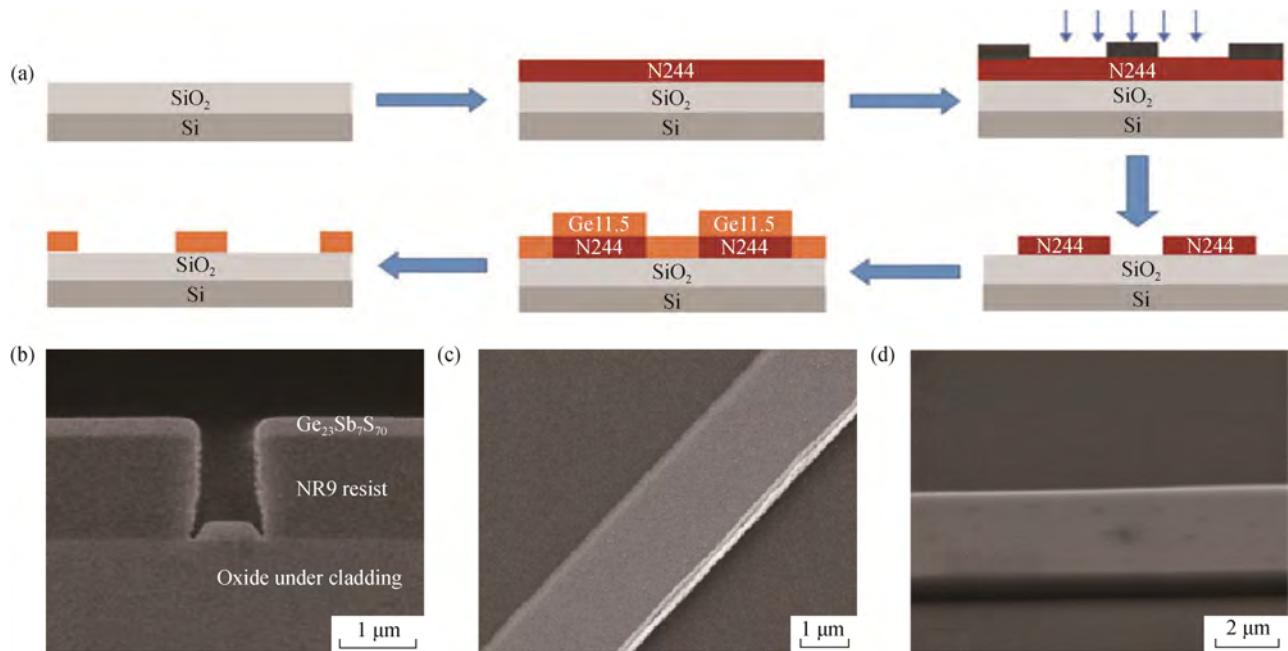


图2 (a) 用lift-off工艺制备的 $\text{Ge}_{11.5}$ 波导的工艺流程示意图^[51]; (b) lift-off去胶前的波导的SEM照片^[53]; (c) 在SOI平台上制备 $2.2\mu\text{m}\times45\text{ nm}$ 的Ge-Sb-Se波导SEM照片^[54]; (d) lift-off后经过 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 热回流处理的 $\text{Ge}_{11.5}$ 波导的SEM照片^[51]

Fig. 2 (a) Schematic overview of the lift-off process for the fabrication of $\text{Ge}_{11.5}$ waveguides^[51]; (b) SEM image of the fabricated waveguide before lift-off process^[53]; (c) SEM image of a chalcogenide strip waveguide^[54]; (d) Top-view SEM image of the strip $\text{Ge}_{11.5}$ waveguides via a thermal reflow process at $330\text{ }^\circ\text{C}$ ^[51]

2.3 激光直写

激光直写技术是一种利用光敏材料的光暗化效应，通过控制激光聚焦位置对基片特定部位进行曝光的工艺方式，这种工艺省去了造价昂贵的高精度掩模板，提高了制备效率，也降低了成本。但是激光偏振方向、脉冲数、激光强度、入射角、脉冲持续时间、波长和脉冲重复频率等因素都会影响大面积的周期性结构的制备。由这些因素共同调控所制备的波导结构精度较低，适用于较大尺寸的波导结构的制备。Morris 等用中心波长为 4.6 μm 的飞秒脉冲泵浦截面为 6 μm×15 μm 的 Ge₂₂As₂₀Se₅₈ 波导时产生了从 2.5 μm 到 6.5 μm，谱宽大约 4 μm 中红外超连续光谱，且该波导的最低损耗为 (1.4±0.21) dB，这是到目前为止利用超快激光直写波导产生波长范围最广的中红外超连续光谱^[56]。然而，激光直写这种工艺方式的缺点在于硫系薄膜在高光功率激光下折射率可能会再次发生改变甚至造成永久热损伤，导致传输模式改变或传输损耗增加。

2.4 纳米压印

纳米压印是用带有微纳结构的模具模板挤压具有光敏感性或热敏性的聚合物层进行光固化或热固化，将模板上的微纳结构转移到聚合物材料的工艺方式。对于硫系玻璃，主要是将退火后的硫系薄膜加热至其玻璃化温度之上，用模具进行压印，然后放入速冷装置中利用硫系薄膜与模具之间热膨胀系数的差异实现薄膜和模具之间的分离，这种工艺不使用光学曝光且不存在衍射，分辨率较高，在制备微小结构方面具有明显的优势，同时这种工艺具备高产量、低成本的优点，具有规模化器件制造的潜力。

硫系薄膜制备方式直接关系到利用纳米压印制

备的波导的器件性能。2008 年，Pan 等使用热压印制备了 As₄₀Se₆₀ 为芯层，Ge₁₇As₁₈Se₆₅ 为包层，端面尺寸为 5 μm×1.7 μm 的光波导结构，在 1 550 nm 处波导 TE 模的最低损耗为 2.2 dB/cm^[57]。2010 年，Tsay 等利用溶液黏度和模具的尺寸调控 As₂S₃ 硫系薄膜溶液流量并通过毛细作用将 As₂S₃ 硫系薄膜溶液填充到 PDMS 微通道，如图 3a 所示，这种互补工艺可以直接在衬底上大面积制备直径小于 10 μm 的低损波导结构^[58]。2011 年，Han 等在 As₂S₃ 层上热蒸镀了一层 Ge_{11.5}As₂₄Se_{64.5} 薄膜防止 As₂S₃ 由于热压印过程中温度过高而发生氧化，这种方式获得了损耗低至 0.41 dB/cm 且侧壁陡直光滑的波导，如图 3b 所示^[59]。2014 年，Zou 等在硅衬底上低温沉积硫系玻璃薄膜制备波导并利用聚合物做包层，开发了一种具备高折射差硫系光子微纳结构的通用工艺，制备的微环谐振器在 1 550 nm 波长具有 4×10^5 的 Q 值^[60]。在上述工作的基础上，Zou 等又对上述工艺进行优化，将硫系玻璃的沉积方式由低温沉积改为溶液溶胶法，同时又使用该方法制备了 As₂Se₃ 混合聚酰亚胺衍射光栅，通过机械变形来调节光栅器件的衍射性能，这种简便工艺为在柔性等非常规衬底上实现混合制备高折射率差光子器件奠定了基础^[61]。随后，Moneim 等基于磁控溅射沉积的 As₂S₃ 薄膜，采用热压印工艺制备里低损耗的单模硫系脊波导，在 1 550 nm 处，TE 模式下损耗小于 0.81 dB/cm，TM 模式下损耗小于 0.78 dB/cm，比上述工作中利用热蒸发制备的硫系薄膜波导的损耗低^[62]。Dai 等在 2016 年，采用熔融猝灭法制备了 Ge₂₀As₂₀Se₁₅Te₄₅ 硫系玻璃，如图 3c 所示，并且通过硬 PDMS 模具与软 PDMS 模具结合的方式制备了 Ge₂₀As₂₀Se₁₅Te₄₅

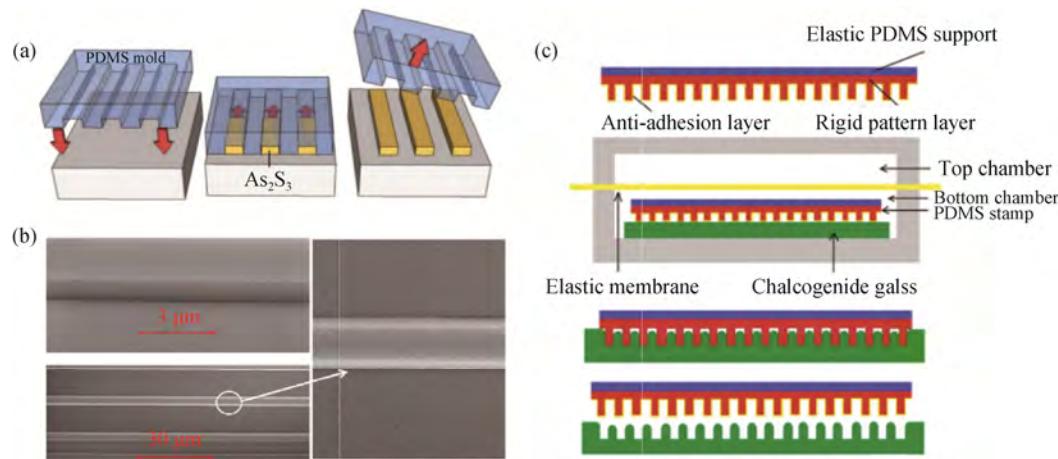


图 3 (a) 在基板上利用毛细管作用将 As₂S₃ 溶液注入图案化的 PDMS 模具放置形成波导^[58]；(b) 模具和纳米压印的波导横截面 SEM 照片^[59]；(c) 纳米压印光刻原理图^[63]

Fig. 3 (a) Waveguides by micro-molding in capillaries^[58]；(b) Cross-sectional SEM image of the channel in the mold and waveguide^[59]；(c) Schematic diagram of nanoimprint lithography^[63]

光栅, 制备的光栅器件具有透射范围宽、线性和非线性折射率高、热稳定性好等优势^[63]。

由此可见, 热压印技术作为一种新型的微纳加工技术, 适用于玻璃化温度较低的硫系薄膜材料, 具有成本低廉, 制备周期短且可大规模制备的优势, 但是该技术具有一定的局限性, 如在压印过程中薄膜会出现分解, 结晶等问题; 脱模时模具与器件难以分离, 侧壁容易受损, 从而增加波导的传输损耗。

3 应用

3.1 红外传感

大多数气体分子会在3~10 μm波长范围内表现出特有的吸收线^[64], 研究工作在该波段范围的高灵敏度传感器件在化学气体分子探测, 光电信号探测及信息传输中具有重要应用价值。

在2006年, Ho等在硅基衬底上制备了As基硫系玻璃多层薄膜平面波导结构, 在λ=8.4 μm时测量的平均TE传播损耗为0.5 dB/cm, TM传播损耗为1.1 dB/cm, 证明了硫系波导在中红外应用设计和制造集成光学器件的可行性^[65]。随后Hu等利用硫系玻璃薄膜材料在硅基片上制备了硫系玻璃平面波导整体集成的微流控装置^[44], 并结合二维材料将硫

系玻璃应用到中红外探测、调制方面, 硫系薄膜和二维材料分别作为波导和栅极介质层, 实现了高性能的中红外探测^[66]。2013年, Lin等研究出一种用于光谱传感的ChG-on-CaF₂中红外谐振器, 在5.2 μm波长具有近0.7 dB/cm的低传播损耗, 微环谐振器的Q值可达2×10⁵, 大大提高了光谱检测的灵敏度, 如图4a所示^[67]。2016年, Gutierrez等制备了多构型(螺旋、Y结、S弯)单模Ge—Sb—Se脊波导用于检测大气中的CH₄和NO, 如图4b所示^[68]。硅基材料传输窗口波长小于3 μm, 无法在中红外波段进行光传输, 因此, Starecki等利用硫系玻璃薄膜低声子能量、中红外领域低损耗光传输等优势, 结合稀土元素Dy³⁺发光特性, 实现了在低压^[69]和高压环境下^[70]的二氧化碳中红外原位探测。Dai等利用As₂S₃结合悬芯结构, 实现了浓度小于100×10⁻⁶甲烷气体的探测^[71]。2019年, Su等在硅平台上整体集成了中红外Ge₂₃Sb₇S₇₀硫系螺旋波导传感器与片上PbTe探测器, 传感器可以在3.31 μm波段检测1%甲烷, 噪声带宽为0.078 Hz, 在小范围内提供了更长的探测路径, 如图4c所示^[72]。

以上各方面应用证明了在中红外传感领域, 硫系玻璃利用其中红外透明、低损传输等特点, 有非常广阔的应用前景。

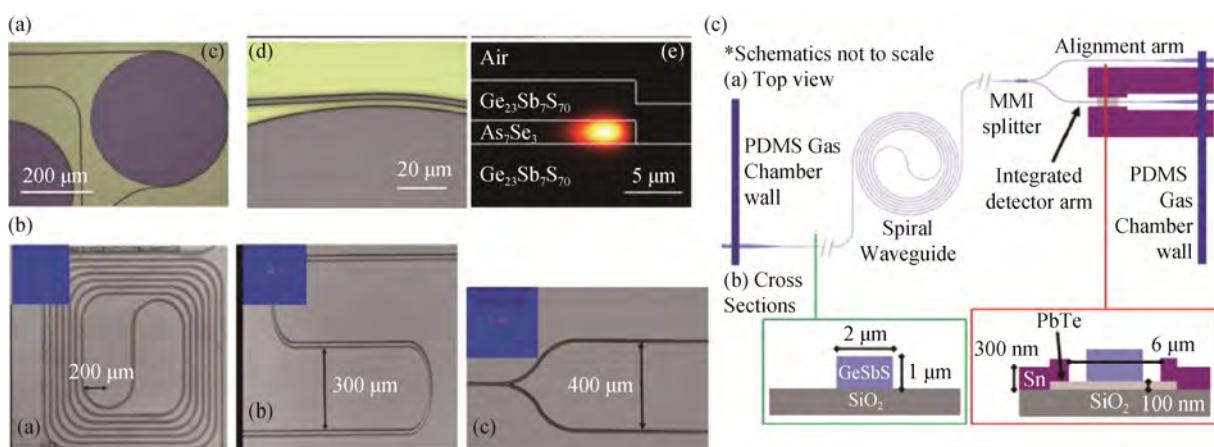


图4 (a) 半径为200 μm中红外谐振器的光学显微镜图像及场剖面图^[67]; (b) 螺旋状, S形, Y结制成的单模Ge—Sb—Se脊波导的光学显微镜图^[68]; (c) 融合硫系波导与直接集成在波导下面PbTe探测器的示意图^[72]

Fig. 4 (a) Optical microscope top-view image of a 200 μm radius mid-IR resonator and simulated field intensity profile of the fundamental whispering gallery mode of the ChG microdisk resonator^[67]; (b) Microscopic images of Ge—Sb—Se single-mode ridge waveguides in spiral, S, and Y-shape^[68]; (c) Schematic diagram of the spiral chalcogenide waveguide integrated PbTe detector^[72]

3.2 非线性光子器件

高光学非线性的硫系玻璃在制作集成波导和基于异质结构的非线性光学器件有着突出优势, 硫系玻璃的低能量声子使其在红外光谱范围内宽透射窗

口可以应用于超快全光信号处理。

Kuriakose等提出了一种基于Ge_{12.5}Sb₂₅Se_{62.5}薄膜的超高速光学非线性测试方法, 在1200 nm处测得Ge_{12.5}Sb₂₅Se_{62.5}薄膜的非线性折射率高达

$(69 \pm 11) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ ^[73]。Tomáš Halenkovíč 等基于 GeSe₄ 和 Sb₂Se₃ 靶材采用共溅射法制备了非晶态 GeSbSe 薄膜，在 1 550 nm 处测得 GeSe₄–Sb₂Se₃ 共溅射薄膜的非线性折射率在 $(4.9 \sim 21.0) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 之间，Ge₇Sb₂₅Se₆₈ 和 Ge₉Sb₂₀Se₇₁ 薄膜非线性折射率约为 $10.1 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 与 $13.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ ^[74]。Almeida 等利用超短激光脉冲研究了 Ag₂S 纳米晶掺杂 As₂S₃ 薄膜的非线性特性，在 775~1 600 nm 波长范围内，薄膜的非线性折射率在 $(2.3 \sim 5.2) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 之间^[75]。

基于硫系玻璃优良的中红外透明性、低非线性吸收、高三阶非线性、色散可调、易于制造和加工等优点，硫系玻璃光纤可以产生宽带超连续光谱，是一种理想的超快全光信号平台，近年来受到了广泛的关注。Zhang 等利用低损高数值孔径的 GeAsSe/GeAsS 光纤，在长度为 13.5 cm 的范围内产生了动态范围为 $\pm 10 \text{ dB}$ 、平均功率为 $\sim 3 \text{ mW}$ 、覆盖范围为 $1.8 \sim 9.8 \mu\text{m}$ 超连续谱^[76]。该团队还制备了 Ge–Sb–Se/Ge–Se 光纤，实现了覆盖 $2.2 \sim 12 \mu\text{m}$ 光谱范围的超连续谱，平均输出功率约为 17 mW ^[77]。Yu 等通过采用 330 fs 脉冲从光参量放大器中泵浦一根长 11 cm 的阶跃折射率硫系玻璃光纤，在相对较低的功率阈值($3\ 000 \text{ W}$)下，在 15 dB 的动态范围内产生从约为 $1.8 \mu\text{m}$ 到 $\sim 10 \mu\text{m}$ 的中红外超连续谱^[78]。Wang 等利用自制的锥形平台精确地控制锥形 As₂S 光纤芯直径和过渡区长度，首次泵浦光在正常色散区产生迄今为止范围最宽的超连续谱($1.4 \sim 7.2 \mu\text{m}$)^[79]。

集成光波导由于其高模场约束特性是实现硫系玻璃高性能非线性应用的优异平台。Yu 等基于硫系玻璃脊波导实现了超连续谱，范围为 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ ，消光比为大于 100 ^[80]。Serna 等基于 Ge₂₃As₇Se₇₀ 材料，实现了非线性折射率 n_2 为 $(0.93 \pm 0.08) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ ，双光子吸收系数 β_{TPA} 为 $(0.010 \pm 0.003) \text{ cm/GW}$ ，线性传输损耗为 0.5 dB/cm 的高性能硫系玻璃波导^[81]。Delcourt 等研究 GeSbSe 脊波导中的三阶光学非线性效应，在 1.1 cm 长的集成 GeSbSe 器件上，在 15.8 W 的峰值功率下，自相位调制的最大非线性相移为 2.02π ；在 28 mW 的泵浦功率下，四波混频的外部转换效率为 -42.6 dB ^[82]。

3.3 硫系相变光学器件

3.3.1 可重构光子器件及系统 有些硫系化合物材料具有独特的非易失性相变性能，可在光脉冲或电脉冲作用下发生快速、可逆的热致非晶–晶相转变，并经由相变过程中的材料原子排布变化产生巨

大的光学常数反差，可以在很短的作用长度内实现光振幅和相位的改变，因而能够实现大规模集成的近零功耗非易失可重构光子链路，近年来受到了许多研究团队关注。

由于硫系相变材料的各个状态都具有非易失性，是一种非常适合用作存储器的材料，数据在其中可稳定保存百年以上。早在硫系相变材料的可逆非易失性变换特性被发现之初，Ovshinsky^[83]就提出了利用其实现电存储器的构想。而后 21 世纪集成电子技术的发展极大地促进了相变随机存取存储器的研究^[84–85]。随着大数据时代下数据量的爆炸性增长，对大带宽、超高速的光子数据传输、存储和处理都有了迫切的需求。

2012 年，Pernice 等提出了第一个全光多级存储器设计，将 Ge₂Sb₂Te₅ (GST) 覆盖在 Si₃N₄ 波导顶部^[86]，光学谐振腔的增强作用有利于减小相变材料体量并降低功耗。2015 年，Rios 等沿着这一路径真正实现了基于微环谐振腔的全光多位多级存储器^[87]，其读写原理示意图如图 5a 所示。图 5a 插图展示了 GST 为非晶态时波导横截面的模场分布，高功率控制激光(波长 1 560 nm)和低功率信号激光(波长 1 570 nm)均在 Si₃N₄ 脊形波导中传输并与波导顶部覆盖的 GST 薄膜相互作用，一层 ITO 薄膜被覆盖在相变薄膜上以防止 GST 在相变过程中被氧化，将 3 个谐振波长接近但不同的微环谐振腔(覆盖有 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 的 GST 薄膜)接入同一传输波导(如图 5b 所示)。对于覆盖有 GST 薄膜的微环谐振腔，当控制激光进行写入使 GST 非晶化时，传输波导中的信号光耦合进微环，在传输波导的透射谱中产生大消光比的谐振峰，读出的信号光在谐振波长处呈现低透过率；当控制激光进行擦除使 GST 完全结晶时，由于 GST 损耗增大、折射率升高，传输波导与谐振腔的耦合条件被破坏，信号光呈现高透过率，对应数字信号“1”，如图 5c 所示。谐振腔的波长选择特性使得 3 个微环上的相变材料可以独立进行状态切换(如图 5d 所示)，从而实现 3 bit 存储功能。而通过控制激光输入一串以非晶化能量开始并逐渐减弱的脉冲序列，使每个 GST 根据末位脉冲的能量而发生不同程度的部分重结晶，即可在每个微环谐振腔中产生介于“0”和“1”之间的多个状态，并最终在全光存储器中实现 8 级存储功能，如图 5e 所示，该全光存储器利用单脉冲写入、多脉冲序列擦除。2018 年，光脉冲宽度调制法(固定脉冲序列中脉冲的峰值功率而仅改变脉宽)被证明相比此前所采用的幅度调

制^[88]对于加热相变材料的非晶区域更快速、有效,且更有利于控制相变全光存储器的擦除过程。将 $4\text{ }\mu\text{m} \times 1.3\text{ }\mu\text{m}$ 的 GST 薄膜覆盖在 Si_3N_4 波导上,通过光脉冲宽度调制改变 GST 的状态使其消光系数(损耗)发生改变,进而改变波导输出的光强,实现

了 11 个可任意相互转换的存储状态(如图 5f 所示)^[89]。2019 年,硫系相变材料 GST 集成于波导顶部所实现的全光存储器已可通过双台阶单脉冲进行写入和擦除,并实现了 5 bit 以上 34 级存储,如图 5g 所示^[90]。

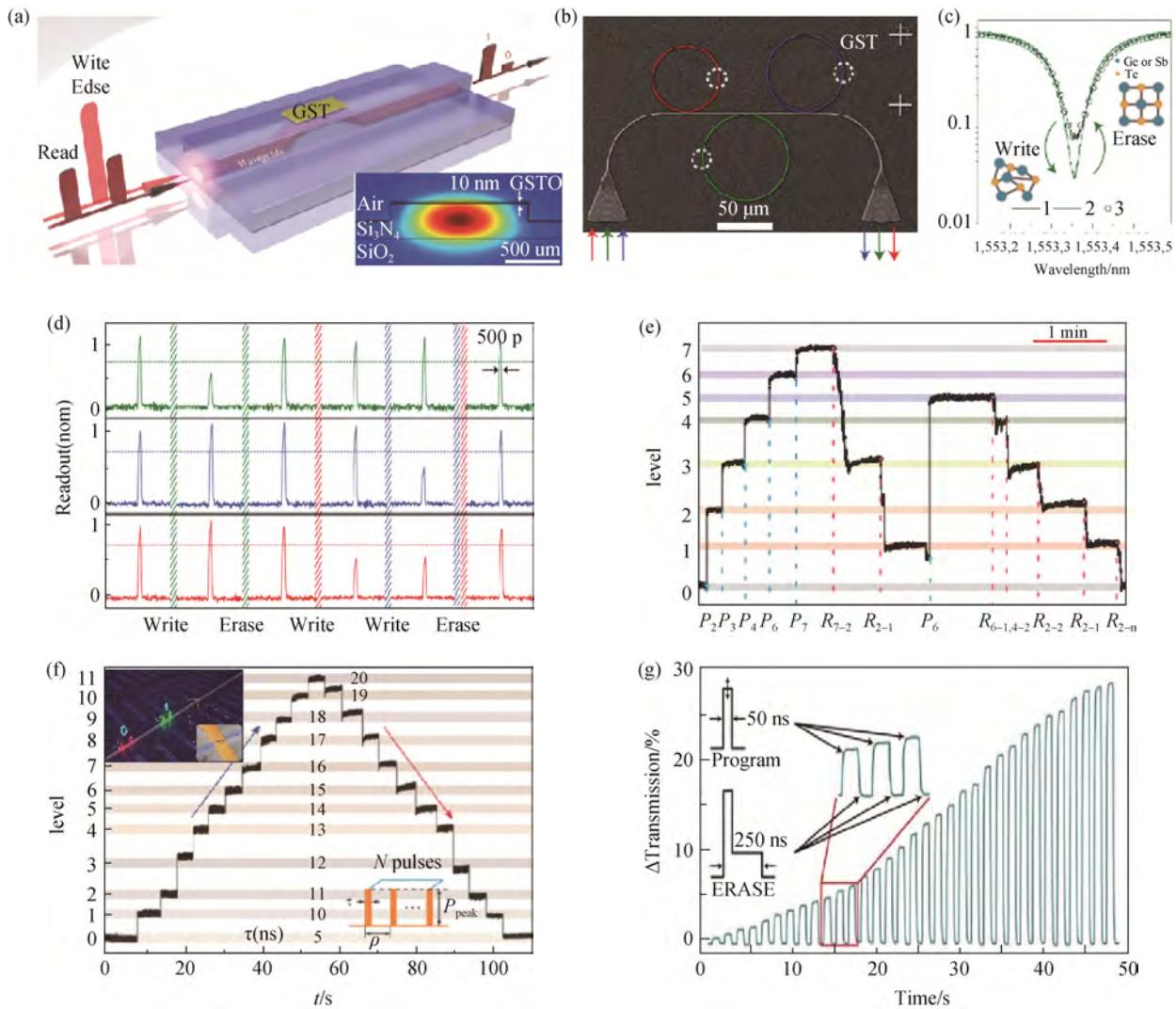


图 5 硫系相变材料集成全光存储器: (a) 相变集成全光存储器示意图, 插图: GST 相变材料(此时为非晶态)覆盖区域波导横截面光模场分布仿真; (b) 基于微环谐振腔的 3 位 8 级相变全光存储器结构 SEM 图; (c) 基于微环谐振腔的存储器写入/擦除后输出光谱的变化; (d) 3 位 8 级相变全光存储器各微环上信息的独立写入和擦除; (e) 8 级相变全光存储器各级间的任意切换^[87]; (f) 光脉冲宽度调制实现的 11 级相变集成全光存储^[89]; (g) 双台阶单脉冲实现的 34 级相变集成全光存储^[90]

Fig. 5 Chalcogenide phase change material integrates all-optical memory: (a) Schematic diagram of the phase-change integrated all-optical memory, inset: simulating the optical mode field distribution of the waveguide section in the area covered by the GST phase-change material (in the amorphous state at this time); (b) The 3-bit 8-level phase of the optical memory structure; (c) The change of the output spectrum after writing/erasing the memory based on the micro-ring resonator; (d) About each micro-ring of the 3-bit 8-level phase change all-optical memory Independent writing and erasing of information; (e) Switch arbitrarily among all levels of 8-level phase change all-optical memory^[87]; (f) 11-level phase-change integrated all-optical memory realized by optical pulse width modulation^[89]; (g) 34-level realized by double-step single pulse phase change integrated all-optical storage^[90]

尽管实现了光子存储器,但在 Von Neumann 计算机架构中,CPU 与存储器之间的数据传输速率受限是关键的性能瓶颈之一,硫系相变材料快速的非

易失性重构使得在全光计算中处理和存储操作可以同时发生在同一位置。2017 年, Feldmann 等在波导交叉点放置相变材料单元,利用经过编码的皮秒脉

冲可以独立地对每个单元进行处理，实现加减、乘除等基础运算^[91]。在此工作的基础上，在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 平台上制备一层 10 nm GST，使用 10 nm ITO 作为包层构成一个相变材料单元，由一个或多个相变材料单元构成集成光路，实现了标量运算与矩阵矢量乘法计算，此工作对于实现如图像处理和机器学习等重要的数据处理操作奠定了基础，进一步促进了全光计算机的发展^[92]，2020 年，该课题组将上述 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 平台上的可重构的相变单元与光学频率梳结合，对矩阵向量进行并行乘法运算进而实现了二维卷积运算，在光子神经网络应用中具有极大潜力^[93]。

与此同时，利用大脑处理信息的方式可以克服传统的计算架构将存储和计算分离工作，难以实现高效低损耗的计算的限制。集成相变单元可以作为神经突触和神经元，作为全光计算硬件的中心组件，可以提升操作速度和降低能量消耗，能够实现如图像处理、语音识别、人工智能和深度学习等重要计算任务。2017 年，Cheng 等实现了集成相变光子突触，主要通过在锥形 Si_3N_4 波导上一个利用倏逝波耦合离散型 GST 岛实现神经信号的传递，其原理是来自前神经元的探针光传输到光子突触，通过光循环器定向到后神经元，GST 岛能够控制突触重量，这项工作利用集成相变光学单元制备的硬件突触实现了超快运算速率、几乎无限带宽和无电互连功率损耗^[94]。2019 年，Feldmann 等用 4 个神经元、60 个突触组成，利用突触相变单元的相变，将 N 个输入波导耦合到 N 个小环形谐振器，每个谐振器具有特定的共振波长（直径），将输入脉冲（即突触后尖峰）组合并反馈到单

个输出波导中，利用波长划分多路复用技术实现了光子神经网络的可伸缩电路体系结构，成功地进行了模式识别，构成了能够进行机器学习的平台^[95]。

3.3.2 可调谐超表面结构的光子器件

近年来，相位或振幅可调的超表面光子器件引起了研究人员极大的兴趣，通过引入半导体、石墨烯，硫系玻璃、二氧化钒等材料实现超表面的可调控性，其中利用硫系玻璃相变材料制备可调谐超表面是近年来的研究热点。目前基于硫系玻璃的相变超表面通常采用的设计方案包括：1) 相变材料与金属结构结合。以经典的 MIM 结构为例，其中上层、下层为金属，中层为相变材料，常用材料为 GST 等。当入射波在一定条件下在金属结构-介质表面激发表面等离激元，GST 等相变材料的介电系数改变进而自身的谐振模式改变，介质层的吸收与辐射得到有效调控，相位或振幅发生变化；2) 利用相变材料自身的谐振模式。GST 等相变材料在入射波的作用下，介质本身会激发出电偶极子共振、磁偶极子共振 2 种模式，2 种共振模式发生干涉时，光场被束缚在相变材料内部，引起前向散射加强以及背向散射减弱，改变介质层的介电系数、厚度等参数，可以引起波谱中由于磁偶极子共振以及电偶极子共振形成的波峰或波谷振幅及相位变化，从而达到调控的目的。目前基于硫系相变材料制备的超表面波前调控器件可以分为振幅调控器件、相位调控器件 2 类。

在振幅调控方面，2015 年，Andreas 等提出了由 Al-GST-Al 组成的经典 MIM 结构实现了多光谱热成像功能，如图 6a 所示，其中上下铝层在 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$

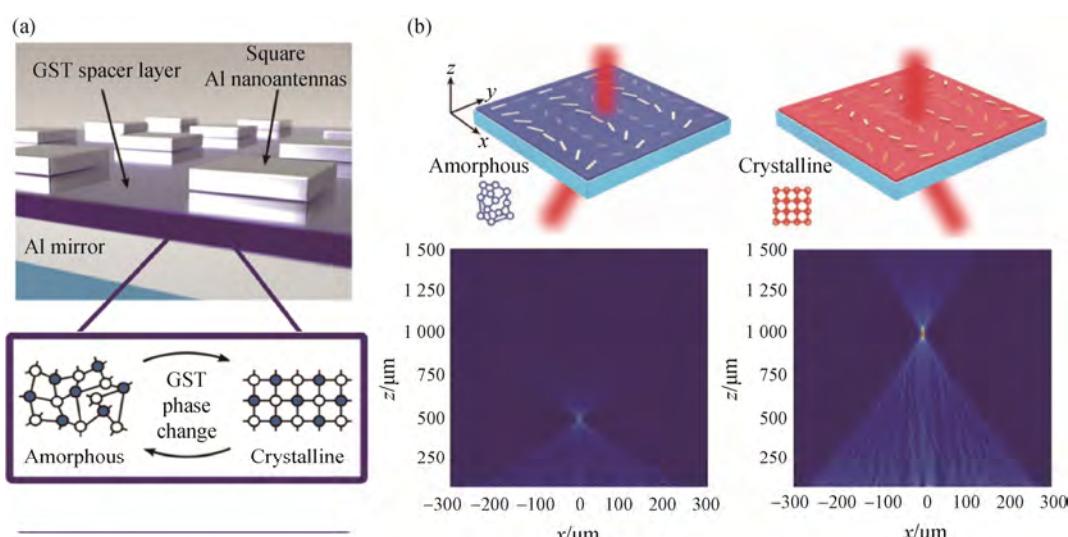


图 6 (a) 基于相变材料的超表面 MIM 结构吸收器结构图^[96]；(b) 基于相变材料 GST-326 的相位调控器件结构示意图及 GST 2 种相态下器件的场强仿真图^[100]

Fig. 6 (a) Metasurface MIM structure absorber based on phase change material^[96]; (b) Phase control device based on the phase change material GST-326 field intensities arising in devices at different GST-326 phases^[100]

(GST-326)介质层激发出表面等离极化激元, 共振波长处的能量被吸收, 吸收率达到90%, 改变天线的长度可以有效调控共振吸收峰的位置^[96]。2017年, Qiu等利用GST与金属基底实现了中红外波段的可调热辐射器。当GST层为晶态时, 与底部的金属层结构一起构成完美吸收器, 达到接近理想黑体最大值的发射率(接近0.8), 最大消光比达到了10 dB^[97]。通过控制GST非晶态和晶态分子的比例, 可以实现热发射率的连续调控。然而, 金属层的加入在一定程度上会引入Ohm损耗, 引起器件性能的降低, 近年来全介质的相变材料的研究逐渐引起了研究人员的关注。2016年, Artemios等利用由GST材料构成的光栅层与氧化硅基底结构设计了透射、反射振幅可调的可调控器件^[98]。器件在TM光的入射下于特定波长处会引起反射或透射的加强, 通过控制GST的状态以及光栅的周期大小可以调控工作波长的位置, 其中相变材料GST的2种相态在1 μm至1.8 μm处反射比达到1:5, 透射比达到了1:3。同年, Pogrebnyakov等利用相变材料GST与氧化硅基底的结合, 设计了一种工作在近红外波段的吸波器, 1 550 nm通讯波段附近相变材料非晶态与晶态透射比达到7.5:1.0, 吸收比达到5.4:1.0^[99]。

在相位调控方面, 2017年, Yin等利用GST-326材料和Au材料的组合实现了可调光束偏转器和变焦透镜, 如图6b所示。改变GST-326的相态时可

实现对透射光偏转角度的调控^[100]。按照一定的顺序将结构排布成超透镜时, 可通过调节相变材料状态实现对超透镜焦距的调控。

3.4 硫系玻璃与二维材料的集成光学器件

相较于二维材料/硅的异质结构, 二维材料/硫系材料异质结存在一些明显的优势。二维材料原子级的厚度导致其很容易受到破坏, 硫系材料可以通过热蒸发沉积在二维材料表面且不对材料的光电性能造成影响, 易实现单片集成。二维材料/硅的异质结构中, 需要对上表面进行填平处理避免二维材料在波导边缘处断裂, 而二维/硫系材料可以直接在平面衬底上集成, 增强二维材料与光相互作用的同时也简化了制备工艺。

2017年, Lin等以硫系玻璃为核心, 与二维材料相结合实现平面光子学集成的新方案。验证了Ge₂₃Sb₇S₇₀硫系玻璃可以直接低温沉积在多种二维材料(石墨烯, MoS₂, 黑磷, InSe玻璃)上而不伤害衬底及其上的器件结构, 同时还制备了混合波导集成的中红外石墨烯波导调制器, 将单层石墨烯作为热电极, 并且将硫系波导刻蚀成光子晶体, 实现高速、低功耗的热光调制器, 如图7a~图7c所示。多功能硫系玻璃薄膜同时作为波导和栅极介质, 以静电调节石墨烯中的Fermi能级, 利用石墨烯的禁带宽度为零的性质来实现硫系玻璃波导集成的宽带中红外探测器和调制器^[101]。

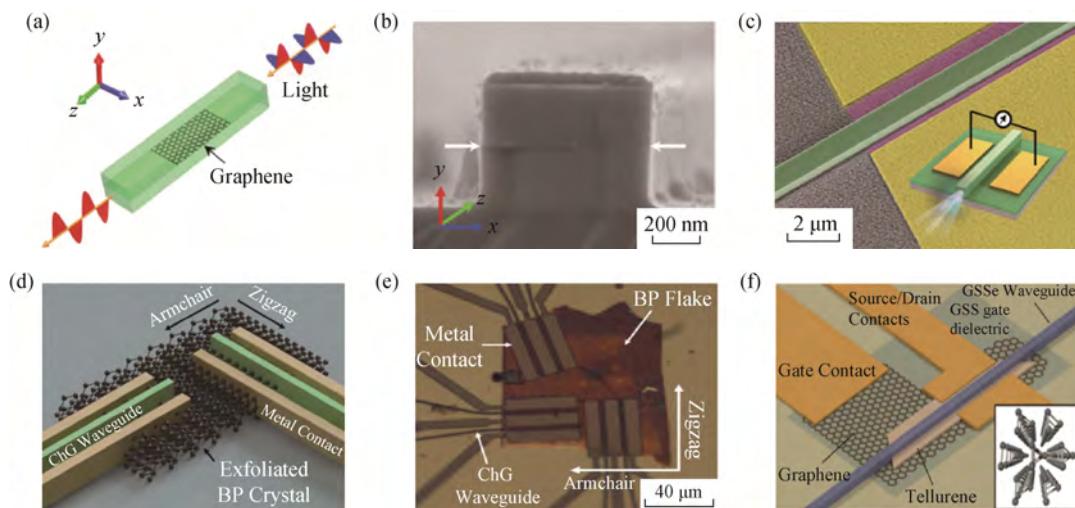


图7 三明治结构石墨烯波导偏振器: (a) 示意图; (b) 截面SEM照片; (c) 中红外集成波导探测器的斜视SEM图, 插图为器件示意图^[101]; (d) 图案化的GSSe硫系波导示意图; (e) 在同一片黑磷上制作的6个集成波导光电探测器光学显微镜图像^[102]; (f) 集成波导碲光电探测器示意图, 插图为沿[001]轴的碲晶体结构^[66]

Fig. 7 Sandwich structure graphene waveguide polarizer: (a) schematic diagram; (b) cross-sectional SEM image; (c) oblique SEM micrograph of the mid-infrared integrated waveguide detector, the inset is the schematic diagram of the device^[101]; (d) patterned GSSe chalcogenide waveguide; (e) Six waveguide integrated photodetector images made on the same piece of black phosphor^[102]; (f) Schematic diagram of integrated waveguide tellurium photodetector. The illustration shows the tellurium crystal structure along the [001] axis^[66]

和石墨烯相比，黑磷有带隙且可调，能实现具有暗电流更低、光电响应更灵敏的中红外探测。2018年，Skylar 等基于黑磷，采用硫系玻璃作为波导材料与钝化层，制备了硫系玻璃–黑磷异质集成的中红外波导光探测器，如图 7d 所示。在 2 185 nm 波长下，器件的最佳响应率可达 40 mA/W，噪声等效功率低至 $30 \text{ pW/Hz}^{1/2}$ ，如图 7e 所示^[102]，2019 年，该团队在上述工作的基础上采用新型二维材料 Tellurene，在室温下 Tellurene 的断裂结构具有反转对称性和巨大的电光活性使它能够应用于超快低能耗的调制器，如图 7f 所示。制备的光电探测器在 3 μm 波长下具有 $0.03 \text{ fW/Hz}^{1/2}$ 的噪声，而优化后的硫系玻璃–碲烯调制器半波电压长度积($V_{\pi}L$)为 2.7 V·cm，开关能量为 12.0 pJ/bit，是现有相关性能最佳的探测器和调制器。Tellurene 可在任意衬底上低温合成，这种制备优势进一步促进了其在功能集成光子电路的集成。可以预见性能强大可实现多功能复用的黑磷、碲烯等材料在中红外光电探测方面具有极强的应用潜力^[66]。

相信随着具有不同光电特性的二维材料的不断开发，二维材料/硫系材料异质结构将被用作构建不限于探测器、调制器、隔离器、起偏器等的新型高性能集成光电器件。

3.5 柔性光子器件

柔性集成光子学是近几年兴起的技术，开启了

柔性微纳集成光学在柔性光互连、共形传感、新型光场调控、生物光遗传等新兴领域的应用。硫系玻璃材料可以在相对较低的温度($\leq 250^\circ\text{C}$)下直接沉积在柔性聚合物薄膜等非传统衬底上，同时利用岛桥结构、多中性面结构、分立结构等机械设计可以克服玻璃材料高度易碎的缺陷，在柔性聚合物基片上直接集成光子器件，器件弯曲半径可小至亚毫米量级。

利用硫系玻璃的柔性三维光子芯片的制作工艺制备的柔性微盘谐振腔阵列具有优良的机械柔韧性如图 8a，器件经过多次弯曲后， ϕ 值和消光比没有发生明显变化，表明该器件具有优异的机械鲁棒性。该谐振腔的 Q 值高达 4.6×10^5 ，是迄今为止报道的柔性微腔 Q 值达到的较高值。这种技术还可以扩展到多层结构的制备中，如利用该方法制备的层间环形滤波器(图 8b)、层间宽谱耦合器、三维堆垛式光子晶体^[103]。在柔性器件的实际应用中，通常要求器件不仅可弯曲而且可拉伸。Li 等采用硫系玻璃和有机硅胶，首次制备了可拉伸单模集成光子器件，并开发了一种使功能光学元件位于孤立的坚固的“岛屿”上的机械设计，如图 8c 岛屿处的局部硬化衬底可以有效减少施加在光学元件上的应变；同时采用欧拉弯曲波导形状连接，大大降低光波导传输损耗。这种设计制造的器件可以承受 41% 的拉伸应变，经过 3 000 次拉伸循环，光学性能不会明显下降^[104]。

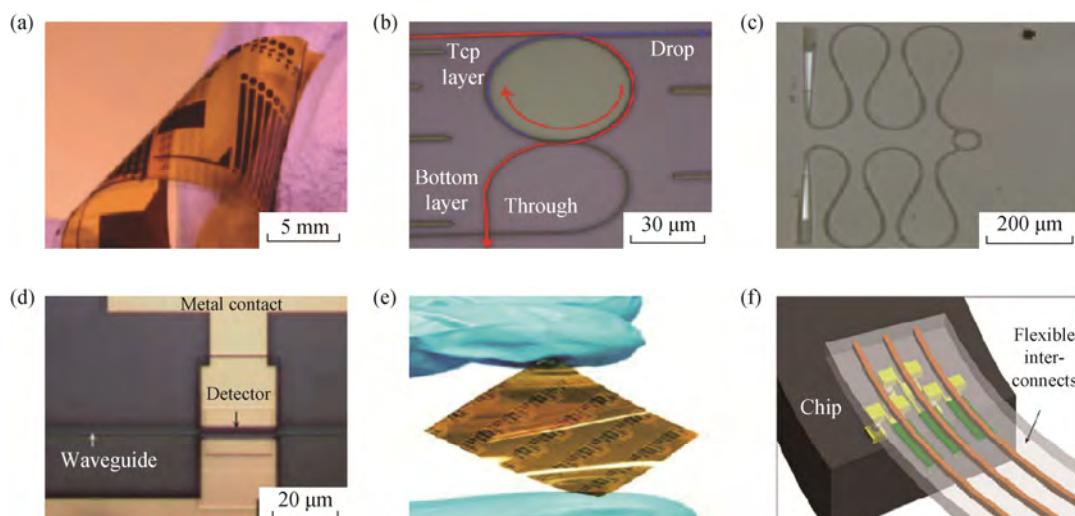


图 8 (a) 柔性微盘谐振器线性阵列；(b) 柔性层间滤波器的光学显微镜图像^[103]；(c) 可拉伸光子器件的光学显微镜照片^[104]；(d) 光电探测器光学显微镜俯视图^[105]；(e) 在 50 μm 厚的聚酰亚胺箔上的柔性互补电路和薄膜晶体管^[106]；(f) 柔性高折率差单模波导高密度集成光互连设计方案^[107]

Fig. 8 (a) Flexible microdisk resonators array; (b) Optical microscope images of vertically coupled filters^[103]; (c) Optical micrograph of the stretchable optical device^[104]; (d) Top view microscope image of the flexible waveguide integrated photodetector^[105]; (e) Flexible complementary circuits and thin-film transistors on 50 μm thick polyimide foil^[106]; (f) Flexible optical interconnect design scheme based on highly packed single-mode waveguides with high-refractive-index contrast^[107]

上述方法也适用于有源光电子器件与无源玻璃器件的混合集成, 如图 8d^[105]。传统的光探测器只捕获自由空间光, 波导集成可以使光模块体积变小, 大大提高器件的信噪比和集成度。除了卓越的光学性能外, 该探测器在 0.8 mm 弯曲半径下经过 1 000 次弯曲, 光电性能没有发生明显变化, 展示了优异的机械鲁棒性。硫系玻璃还可以用于柔性晶体管的制备, 苏黎世电子实验室的 Daus 等^[106]采用超薄 P 型硫系玻璃 GST 半导体层制备柔性薄膜晶体管(图 8e)。该晶体管显示出饱和输出特性, 开/关比率高达 388。通过使用 5 nm 厚的超薄非晶 GST 层和 20 nm 厚的 Al₂O₃ 栅极介质, 通道电流调制大大增强, 这些结果表明: 硫系玻璃可以与其他光电学材料自由集成, 实现多种功能应用的探索。

在光互连和热成像方面, 基于高折射率玻璃波导的柔性光互连传输芯片来连接不同计算及存储核心间的通信方案, 如图 8f, 该设计方案的双向数据传输带宽可达 100 Tbit/cm², 为超大规模并行运算中带宽传输受限问题提供了解决方案^[107]。该方法不需要进行光学对准, 片间芯片相连仅仅使用电学接口衔接; 具有超低的结构厚度(互连芯片总厚度可缩小至 25 μm 以下), 与倒装芯片焊球阵列封装(BGA)技术兼容; 同时高折射率柔性玻璃波导可高密度集成, 允许高速宽带数据传输。Ventura 等^[108]提出了一种用于热成像的柔性相干中红外光纤束, 由 1 200 根 Ge₃₀As₁₃Se₃₂Te₂₅ 玻璃芯嵌入到氟化乙丙烯(FEP)聚合物包层中。硫系玻璃和聚合物包层之间的高折射率对比可以减小像素间的串扰, 而聚合物包层的低 Young's 模量使其具有很好的柔韧性。

4 总结与展望

硫系玻璃具有宽的红外透明窗口、较宽范围可调的折射率和非线性光学性能、以及可低温沉积薄膜的特点, 使得基于硫系玻璃的微纳光子器件可以与多种其他材料集成, 也可以直接在柔性聚合物等非常规衬底上集成, 同时光子器件的工作波长还可扩展到中红外区间, 在通信、传感、光场调控、生命健康等领域都有所应用。随着材料工艺与器件制备技术的不断成熟, 基于硫系玻璃制备的微纳光学器件结合新材料和新工艺有望进一步促进微纳光学器件的功能性和应用性的探索。

未来可以从以下方向拓展基于硫系玻璃的微纳光子器件研究:

1) 优化硫系玻璃的微纳器件制备工艺, 最大化减小微纳器件的边缘粗糙度, 减小硫系光波导传输损耗, 提高微腔的品质因子, 促进器件在中红外传感、非线性方向的应用;

2) 开发新型相变材料, 揭示其光、电调控机理, 实现高速、低功耗多级相变调控, 进一步拓展硫系相变材料在可重构超表面、全光多级存储、全光计算等领域的应用;

3) 结合有源光电材料, 在柔性硫系集成光子平台上, 实现光源、传感、探测等多个功能单元的系统集成, 探索具有生物兼容性的柔性可穿戴、可植入柔性多功能光电链路。

参考文献:

- [1] 陈瑞, 柳夏, 王虹, 等. 从亚波长光栅到超构光栅原理设计及应用[J]. 红外与激光工程, 2020, 49(9): 20201039.
CHEN R, LIU X, WANG H, et al. Infr Laser Eng (in Chinese), 2020, 49(9): 20201039.
- [2] 叶羽婷, 马辉, 孙春雷, 等. 柔性光子材料与器件的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(3): 030001.
YE Y, MA H, SUN C, et al. Laser Optoelectron Prog (in Chinese), 2020, 57(3): 030001
- [3] ZHANG X, LIU Y, LEE S T, et al. Coupling surface plasmon resonance of gold nanoparticles with slow-photon-effect of TiO₂ photonic crystals for synergistically enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(4): 1409–1419.
- [4] WU C, ARJU N, KELP G, et al. Spectrally selective chiral silicon metasurfaces based on infrared fano resonances[J]. Nat Commun, 2014, 5(1): 3892.
- [5] MOSS D J, MORANDOTTI R, GAETA A L, et al. New CMOS-compatible platforms based on silicon nitride and hydex for nonlinear optics[J]. Nat Photon, 2013, 7(8): 597–607.
- [6] NEO R, SCHROEDER J, PAQUOT Y, et al. Phase-sensitive amplification of light in a $\chi^{(3)}$ photonic chip using a dispersion engineered chalcogenide ridge waveguide[J]. Opt Express, 2013, 21(7): 7926–7933.
- [7] SCHOLTZ L U, LADANYI L, MULLEROVA J. Numerically analyzed spectral and temporal management of all-optical switching based on chalcogenide bistable fiber bragg gratings[J]. Opt Quant Electron, 2017, 49(2): 48.
- [8] HAFFNER C, CHELLADURAI D, FEDORYSHYN Y, et al. Low-loss plasmon-assisted electro-optic modulator [J]. Nature, 2018, 556(7702): 483–486.
- [9] SMITH D R, PENDRY J B, WILTSIRE M C K. Metamaterials and negative refractive index[J]. Science, 2004, 305(5685): 788–792.
- [10] CAI W S, CHETTIAR U K, KILDISHEV A V, et al. Optical cloaking with metamaterials[J]. Nat Photonics, 2007, 1(4): 224–227.
- [11] SIMPSON R E, FONS P, KOLOBOV A V, et al. Interfacial phase-change memory[J]. Nat Nanotechnol, 2011, 6(8): 501–505.
- [12] ORAVA J, GREER A L, GHOLIPOUR B, et al. Ultra-fast calorimetry study of Ge₂Sb₂Te₅ crystallization between dielectric layers [J]. Appl Phys Lett, 2012, 101(9): 091906.

- [13] CHILES J, FATHPOUR S. Silicon photonics beyond silicon-on-insulator[J]. *J Optics*, 2017, 19(5): 13.
- [14] SEDDON A B. Chalcogenide glass—a review of their preparation, properties and application [J]. *J Non Cryst Solids*, 1995, 184: 44–50.
- [15] FENG X, MAIRAJ A K, HEWAK D W, et al. Nonsilica glasses for holey fibers[J]. *J Lightwave Technol*, 2005, 23(6): 2046.
- [16] ZHANG Y, CHOU J B, LI J, et al. Broadband transparent optical phase change materials for high-performance nonvolatile photonics[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 4279.
- [17] YUAN W. 2–10 μm mid-infrared supercontinuum generation in As₂Se₃ photonic crystal fiber[J]. *Laser Phys Lett*, 2013, 10(9): 095107.
- [18] SHENG X, BOWER C A, BONAFEDE S, et al. Printing-based assembly of quadruple-junction four-terminal microscale solar cells and their use in high-efficiency modules[J]. *Nat Mater*, 2014, 13(6): 593–598.
- [19] MADDEN S J, CHOI D Y, BULLA D A, et al. Long, low loss etched As₂S₃ chalcogenide waveguides for all-optical signal regeneration[J]. *Opt Express*, 2007, 15(22): 14414–14421.
- [20] DUCHESNE D, FERRERA M, RAZZARI L, et al. Efficient self-phase modulation in low loss, high index doped silica glass integrated waveguides[J]. *Opt Express*, 2009, 17(3): 1865–1870.
- [21] FU L B, ROCHEILLE M, TA'EED V G, et al. Investigation of self-phase modulation based optical regeneration in single mode As₂Se₃ chalcogenide glass fiber[J]. *Opt Express*, 2005, 13: 7637–7644.
- [22] RUAN Y, LI W, JARVIS R, et al. Fabrication and characterization of low loss rib chalcogenide waveguides made by dry etching [J]. *Opt Express*, 2004, 12(21): 5140–5145.
- [23] ASOBE M, KANAMORI T, NAGANUMA K, et al. Third-order nonlinear spectroscopy in As₂S₃ chalcogenide glass fibers [J]. *J Appl Phys*, 1995, 77(11): 5518–5523.
- [24] LIU Q, RAMIREZ J M, VAKARIN V, et al. On-chip bragg grating waveguides and fabry-perot resonators for long-wave infrared operation up to 8. 4 μm[J]. *Opt Express*, 2018, 26(26): 34366–34372.
- [25] LONG M, GAO A, WANG P, et al. Room temperature high-detectivity mid-infrared photodetectors based on black arsenic phosphorus[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(6): 1700589.
- [26] MASSELIN P, BYCHKOV E, LE C. Ultrafast laser inscription of high-performance mid-infrared waveguides in chalcogenide glass[J]. *IEEE Photon Technol Lett*, 2018, 30(24): 2123–2126.
- [27] LIU B, KOEPF M, ABBAS A N, et al. Black arsenic-phosphorus: layered anisotropic infrared semiconductors with highly tunable compositions and properties[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(30): 4423–4429.
- [28] LIU Q K, RAMIREZ J M, VAKARIN V, et al. Mid-infrared sensing between 5. 2 and 6. 6 μm wavelengths using Ge-rich Sige waveguides invited[J]. *Opt Mater Express*, 2018, 8(5): 1305–1312.
- [29] MARIA MARGARIT J, VERGARA G, VILLAMAYOR V, et al. A 2 Kfps sub-μW/pix uncooled-PbSe digital imager with 10 bit DR adjustment and fpn correction for high-speed and low-cost MWIR applications[J]. *IEEE J Solid-St Circ*, 2015, 50(10): 2394–2405.
- [30] VIENS J F, MENEGHINI C, VILLENEUVE A, et al. Fabrication and characterization of integrated optical waveguides in sulfide chalcogenide glasses[J]. *J Lightwave Technol*, 1999, 17(7): 1184–1191.
- [31] MAILOA J P, AKEY A J, SIMMONS C B, et al. Room-temperature sub-band gap optoelectronic response of hyperdoped silicon[J]. *Nat Commun*, 2014(5): 4011.
- [32] MALIK A, MUNEEB M, SHIMURA Y, et al. Germanium-on-silicon mid-infrared waveguides and Mach-Zehnder interferometers[C]. 2013 IEEE Photonics Conference, Bellevue, WA, USA, 2013: 104–105.
- [33] CHERN G C, LAUKS I, NORIAN K H. Spin-coated amorphous chalcogenide films: Photoinduced effects[J]. *Thin Solid Films*, 1985, 123(4): 289–296.
- [34] KOHOUTEK T, WAGNER T, ORAVA J, et al. Amorphous films of Ag–As–S system prepared by spin-coating technique, preparation techniques and films physico-chemical properties[J]. *Vacuum*, 2004, 76(23): 191–194.
- [35] 潘瑞琨. 脉冲激光沉积法制备硫系玻璃薄膜的结构与光学性质研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- PAN Ruikun. Study on structure and optical properties of pulsed laser deposited amorphous chalcogenide films (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [36] BULLA D A P, WANG R P, PRASAD A, et al. On the properties and stability of thermally evaporated Ge—As—Se thin films[J]. *Appl Phys A—Mater Sci*, 2009, 96(3): 615–625.
- [37] HAFIZ M M, EL-SHAZLY O, KINAWY N. Reversible phase change in Bi_xSe_{100-x} chalcogenide thin films for using as optical recording medium[J]. *Appl Surf Sci*, 2001, 171(3): 231–241.
- [38] KLEIN R M. Chalcogenide glasses as passive thin film structures for integrated optics[J]. *J Electron Mater*, 1974, 3(1): 79–99.
- [39] BESSONOV A F, GUDZENKO A I, DERYUGIN L N, et al. Thin-film chalcogenide glass waveguide for medium infrared range[J]. *Soviet J Quantum Electr*, 1976, 6(10): 1248–1249.
- [40] GAI X, MADDEN S, CHOI D Y, et al. Dispersion engineered Ge_{11.5}As₂₄Se_{64.5} nanowires with a nonlinear parameter of 136 W⁻¹·m⁻¹ at 1550 nm[J]. *Opt Express*, 2010, 18(18): 18866–18874.
- [41] KROGSTAD M R, AHN S, PARK W, et al. Optical characterization of chalcogenide Ge—Sb—Se waveguides at telecom wavelengths[J]. *IEEE Photon Technol Lett*, 2016, 28(23): 2720–2723.
- [42] SHEN B, LIN H, MERGET F, et al. Broadband couplers for hybrid silicon-chalcogenide glass photonic integrated circuits[J]. *Opt Express*, 2019, 27(10): 13781–13792.
- [43] CHEN Z, WAN L, SONG J, et al. Optical, mechanical and thermal characterizations of suspended chalcogenide glass microdisk membrane[J]. *Opt Express*, 2019, 27(11): 15918–15925.
- [44] HU J, TARASOV V, AGARWAL A, et al. Fabrication and testing of planar chalcogenide waveguide integrated microfluidic sensor[J]. *Opt Express*, 2007, 15(5): 2307–2314.
- [45] CHILES J, MALINOWSKI M, RAO A, et al. Low-loss, submicron chalcogenide integrated photonics with chlorine plasma etching[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(11): 111110.
- [46] DU Q, HUANG Y, LI J, et al. Low-loss photonic device in Ge—Sb—S chalcogenide glass[J]. *Opt Lett*, 2016, 41(13): 3090–3093.
- [47] ZHOU J, DU Q, XU P, et al. Large nonlinearity and low loss Ge—Sb—Se glass photonic devices in near-infrared[J]. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 2018, 24(4): 1–6.
- [48] MADDEN S J, CHOI D Y, BULLA D A, et al. Long, low loss etched As₂S₃ chalcogenide waveguides for all-optical signal regeneration[J]. *Opt Express*, 2007, 15(22): 14414–14421.
- [49] ZHU Y, WAN L, CHEN Z, et al. Effects of shallow suspension in low-loss waveguide-integrated chalcogenide microdisk resonators[J].

- J Lightwave Technol, 2020, 38(17): 4817–4823.
- [50] SHEN W, ZENG P, YANG Z, et al. Chalcogenide glass photonic integration for improved $2\mu\text{m}$ optical interconnection[J]. Photon Res, 2020, 8(9): 1484–1490.
- [51] ZHAO Y, LI C, GUO P, et al. Exploration of lift-off Ge—As—Se chalcogenide waveguides with thermal reflow process[J]. Opt Mater, 2019, 92: 206–211.
- [52] FRANTZ J A, SHAW L B, SANGHERA J S, et al. Waveguide amplifiers in sputtered films of Er^{3+} -doped gallium lanthanum sulfide glass[J]. Opt Express, 2006, 14(5): 1797–1803.
- [53] HU J, TARASOV V, CARLIE N, et al. Si-CMOS-compatible lift-off fabrication of low-loss planar chalcogenide waveguides[J]. Opt Express, 2007, 15(19): 11798–11807.
- [54] KROGSTAD M R, AHN S, PARK W, et al. Nonlinear characterization of $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ bulk and waveguide devices[J]. Opt Express, 2015, 23(6): 7870–7878.
- [55] LI C, GUO P, HUANG W, et al. Reverse-strip-structure $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ chalcogenide glass waveguides prepared by micro-trench filling and lift-off[J]. J Opt Soc Am B, 2019, 37(1).
- [56] MORRIS J M, MACKENZIE M D, PETERSEN C R, et al. $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ glass ultrafast laser inscribed waveguides for mid-IR integrated optics[J]. Opt Mater Express, 2018, 8(4): 1001–1011.
- [57] PAN W J, ROWE H, ZHANG D, et al. One-step hot embossing of optical rib waveguides in chalcogenide glasses[J]. Microw Opt Technol Lett, 2008, 50(7): 1961–1963.
- [58] TSAY C, ZHA Y, ARNOLD C B. Solution-processed chalcogenide glass for integrated single-mode mid-infrared waveguides[J]. Opt Express, 2010, 18(25): 26744–26753.
- [59] HAN T, MADDEN S, DEBBARMA S, et al. Improved method for hot embossing As_2S_3 waveguides employing a thermally stable chalcogenide coating[J]. Opt Express, 2011, 19(25): 25447–25453.
- [60] ZOU Y, ZHANG D, LIN H, et al. High-performance, high-index-contrast chalcogenide glass photonics on silicon and unconventional non-planar substrates[J]. Adv Opt Mater, 2014, 2(5): 478–486.
- [61] ZOU Y, MOREEL L, LIN H, et al. Solution processing and resist-free nanoimprint fabrication of thin film chalcogenide glass devices: Inorganic–organic hybrid photonic integration[J]. Adv Opt Mater, 2014, 2(8): 759–764.
- [62] ABDELMONEIM N S, MELLOR C J, BENSON T M, et al. Fabrication of stable, low optical loss rib-waveguides via embossing of sputtered chalcogenide glass-film on glass-chip[J]. Opt Quantum Electron, 2015, 47(2): 351–361.
- [63] ZHANG P, ZHAO Z, ZENG J, et al. Fabrication and characterization of $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{15}\text{Te}_{45}$ chalcogenide glass for photonic crystal by nanoimprint lithography[J]. Opt Mater Express, 2016, 6(6): 1853–1860.
- [64] KORNASZEWSKI L, GAYRAUD N, STONE J M, et al. Mid-infrared methane detection in a photonic bandgap fiber using a broadband optical parametric oscillator[J]. Opt Express, 2007, 15(18): 11219–11224.
- [65] HO N, PHILLIPS M C, QIAO H, et al. Single-mode low-loss chalcogenide glass waveguides for the mid-infrared[J]. Opt Lett, 2006, 31(12): 1860–1862.
- [66] DECKOFF J S, WANG Y, LIN H, et al. Tellurene: A multifunctional material for midinfrared optoelectronics[J]. ACS Photon, 2019, 6(7): 1632–1638.
- [67] LIN H, LI L, ZOU Y, et al. Demonstration of high-Q mid-infrared chalcogenide glass-on-silicon resonators[J]. Opt Lett, 2013, 38(9): 1470–1472.
- [68] GUTIERREZ-ARROYO A, BAUDET E, BODIOU L, et al. Optical characterization at 7.7 micron of an integrated platform based on chalcogenide waveguides for sensing applications in the mid-infrared[J]. Opt Express, 2016, 24(20): 23109–23117.
- [69] STARECKI F, CHARPENTIER F, DOUALAN J L, et al. Mid-IR optical sensor for CO_2 detection based on fluorescence absorbance of Dy^{3+} : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ fibers[J]. Sensors Actuat B-Chem, 2015, 207: 518–525.
- [70] STARECKI F, MORAIS S, CHAHAL R, et al. IR emitting Dy^{3+} doped chalcogenide fibers for in situ CO_2 monitoring in high pressure microsystems[J]. Int J Greenh Gas Control, 2016, 55: 36–41.
- [71] WANG L L, MA W Q, ZHANG P Q, et al. Mid-infrared gas detection using a chalcogenide suspended-core fiber[J]. J Lightwave Technol, 2019, 37(20): 5193–5198.
- [72] SU P, HAN Z, KITA D, et al. Monolithic on-chip mid-IR methane gas sensor with waveguide-integrated detector[J]. Appl Phys Lett, 2019, 114(5): 051103.
- [73] KURIAKOSE T, BAUDET E, HALENKOVIC T, et al. Measurement of ultrafast optical Kerr effect of Ge—Sb—Se chalcogenide slab waveguides by the beam self-trapping technique[J]. Opt Commun, 2017, 403: 352–357.
- [74] HALENKOVIC T, GUTWIRTH J, KURIAKOSE T, et al. Linear and nonlinear optical properties of co-sputtered Ge—Sb—Se amorphous thin films[J]. Opt Lett, 2020, 45(6): 1523–1526.
- [75] ALMEIDA J M P, BARBANO E C, ARNOLD C B, et al. Nonlinear optical waveguides in $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Ag}_2\text{S}$ chalcogenide glass thin films[J]. Opt Mater Express, 2016, 7(1): 93–99.
- [76] ZHANG B, GUO W, YU Y, et al. Low loss, high NA chalcogenide glass fibers for broadband mid-infrared supercontinuum generation[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(5): 1389–1392.
- [77] ZHANG B, YU Y, ZHAI C, et al. High brightness 2–12 μm mid-infrared supercontinuum generation in a nontoxic chalcogenide step-index fiber[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(8): 2565–2568.
- [78] YU Y, ZHANG B, GAI X, et al. 1–8–10 μm mid-infrared supercontinuum generated in a step-index chalcogenide fiber using low peak pump power[J]. Opt Lett, 2015, 40(6): 1081–1084.
- [79] WANG Y Y, DAI S X, LI G T, et al. 1–4–7–2 μm broadband supercontinuum generation in an As—S chalcogenide tapered fiber pumped in the normal dispersion regime[J]. Opt Lett, 2017, 42(17): 3458–3461.
- [80] YU Y, GAI X, MA P, et al. Experimental demonstration of linearly polarized 2–10 μm supercontinuum generation in a chalcogenide rib waveguide[J]. Opt Lett, 2016, 41(5): 958–961.
- [81] SERNA S, LIN H, ALONSO-RAMOS C, et al. Nonlinear optical properties of integrated GeSbS chalcogenide waveguides[J]. Photon Res, 2018, 6(5): 37–42.
- [82] DELCOURT E, JEBALI N, BODIOU L, et al. Self-phase modulation and four-wave mixing in a chalcogenide ridge waveguide[J]. Opt Mater Express, 2020, 10(6): 1440–1451.
- [83] OVSHINSKY S. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures[J]. Phys Rev Lett, 1968, 21: 1453.
- [84] PELLIZZER F, BENVENUTI A, GLEIXNER B, et al. A 90 nm phase change memory technology for stand-alone non-volatile memory

- applications[C] 2006 Symposium on VLSI Technology, USA, 2006: 122–123.
- [85] SERVALLI G. A 45 nm generation phase change memory technology[C]. 2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), Baltimore, USA, 2009: 1–4
- [86] PERNICE W, BHASKARAN H. Photonic non-volatile memories using phase change materials[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 171101.
- [87] RÍOS C, STEGMAIER M, HOSSEINI P, et al. Integrated all-photonic non-volatile multi-level memory[J]. *Nat Photon*, 2015, 9(11): 725–732.
- [88] VON K, FELDMANN J, GRUHLER N, et al. Reconfigurable nanophotonic cavities with nonvolatile response[J]. *ACS Photon*, 2018, 5(11): 4644–4649.
- [89] CHENG Z, RÍOS C, YOUNGBLOOD N, et al. Device-level photonic memories and logic applications using phase-change materials[J]. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802435.
- [90] LI X, YOUNGBLOOD N, RÍOS C, et al. Fast and reliable storage using a 5 bit, nonvolatile photonic memory cell[J]. *Optica*, 2018, 6(1): 1–6.
- [91] FELDMANN J, STEGMAIER M, GRUHLER N, et al. Calculating with light using a chip-scale all-optical abacus[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 8.
- [92] RÍOS C, YOUNGBLOOD N, CHENG Z G, et al. In-memory computing on a photonic platform[J]. *Sci Adv*, 2019, 5(2): 5759.
- [93] FELDMANN J, YOUNGBLOOD N, KARPOV M, et al. Parallel convolutional processing using an integrated photonic tensor core[J]. *Nature*, 2021, 589(7840): 52–58.
- [94] CHENG Z, RÍOS C, PERNICE W H P, et al. On-chip photonic synapse[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(9) 1700160.
- [95] FELDMANN J, YOUNGBLOOD N, WRIGHT C D, et al. All-optical spiking neurosynaptic networks with self-learning capabilities[J]. *Nature*, 2019, 569(7755): 208–214.
- [96] TITTL A, MICHEL A K U, SCHAFERLING M, et al. A switchable mid-infrared plasmonic perfect absorber with multispectral thermal imaging capability[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(31): 4597–4603.
- [97] DU K K, LI Q, LYU Y B, et al. Control over emissivity of zero-static-power thermal emitters based on phase-changing material GST[J]. *Light Sci Appl*, 2017, 6(1): 16194.
- [98] KARVOUNIS A, GHOLIPOUR B, MACDONALD K F, et al. All-dielectric phase-change reconfigurable metasurface[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 109(5): 051103.
- [99] POGREBNYAKOV A, BOSSARD J, TURPIN J, et al. Reconfigurable near-IR metasurface based on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change material[J]. *Opt Mater Express*, 2018, 8: 2264.
- [100] YIN X H, STEINLE T, HUANG L L, et al. Beam switching and bifocal zoom lensing using active plasmonic metasurfaces[J]. *Light Sci Appl*, 2017, 6: 17016.
- [101] LIN H, SONG Y, HUANG Y, et al. Chalcogenide glass-on-graphene photonics[J]. *Nat Photon*, 2017, 11(12): 798–805.
- [102] DECKOFF-JONES S, LIN H, KITA D, et al. Chalcogenide glass waveguide-integrated black phosphorus mid-infrared photodetectors [J]. *J Opt*, 2018, 20(4): 044004.
- [103] LI L, LIN H, QIAO S, et al. Integrated flexible chalcogenide glass photonic devices[J]. *Nat Photon*, 2014, 8(8): 643–649.
- [104] LI L, LIN H, QIAO S, et al. Monolithically integrated stretchable photonics[J]. *Light Sci Appl*, 2018, 7(2): 17138.
- [105] LI L, LIN H, HUANG Y, et al. High-performance flexible waveguide-integrated photodetectors[J]. *Optica*, 2018, 5: 44–51.
- [106] DAUS A, HAN S, KNOBELSPIES S, et al. Flexible CMOS electronics based on *p*-type $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and *n*-type InGaZnO_4 semiconductors[C]. 2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), San Francisco, USA, 2017: 8. 1. 1–8. 1. 4
- [107] LI L, ZOU Y, LIN H, et al. A fully-integrated flexible photonic platform for chip-to-chip optical interconnects[J]. *J Lightwave Technol*, 2013, 31(24): 4080–4086.
- [108] VENTURA A, SLIMEN F B, LOUSTEAU J, et al. Flexible mid-IR fiber bundle for thermal imaging of inaccessible areas[J]. *Opt Express*, 2019, 27(15): 20259.