

文章编号 : 0253-2239(2002)10-1170-06

铌酸锶钡薄膜的微结构与电光性能的研究*

叶 辉¹⁾ Melanie M T Ho²⁾ Mak C L²⁾

(1), 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)
(2), 香港理工大学应用物理系及材料研究中心, 香港九龙)

摘要: 本文叙述了使用溶胶-凝胶法在 MgO(001) 的衬底上制备铌酸锶钡薄膜的过程, 膜层厚度可达 5 μm 。通过 X 射线衍射、摇摆曲线、 ϕ 扫描、拉曼散射光谱等方法研究了薄膜的微结构性能, 实验发现, 铌酸锶钡薄膜具有了较好的(001)方向的优先取向性能, 并且随着薄膜厚度的增加, 其晶体取向性也会随之不断改进。熔石英的透明衬底上生长的 SBN 薄膜具有较大的电致双折射效应, 其有效电光系数能够高达 6.62×10^{-11} m/V。

关键词: 铌酸锶钡; 微结构; 电光性能

中图分类号: O484.1 文献标识码: A

1 引 言

近几年光通信产业的崛起, 推动了新型光电子材料及器件的迅速发展。已经证实电光材料在未来的光纤通信领域有着非常重要的地位。比如, 可以用于制造有源电光调制器和密集波分复用(DWDM)系统的开关等。一般来说, 铁电晶体具有比较高的电光系数并且作为非线性光学材料能够在很多领域得到应用, 如常用的铌酸锂晶体(电光系数为 $r_{33}^S = 3.08 \times 10^{-11}$ m/V)^[1]已经应用于光纤通信领域的马赫-曾德尔干涉波导器件。而铌酸锶钡($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $0.2 < x < 0.8$, 简称 SBN)晶体具有比铌酸锂大得多的电光系数和光折变特性, 而且, SBN 的制备过程中能够避免压电陶瓷等铁电材料的铅污染的问题, 所以 SBN 应用于集成电光器件的是非常有诱惑力的。然而 SBN 单晶的生长被证明是非常困难的, 外延 SBN 薄膜就成为了一种非常有效的方法。

人们通过使用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、液相外延、射频溅射沉积、脉冲激光沉积(PLD)^[2~4]、溶胶-凝胶法^[5~8]等方法获得了 SBN 优先取向(Preferred orientation)甚至是外延的薄膜。脉冲激光沉积是一种相对比较新型的制备薄膜的方法, 适合于外延生长多组分的氧化物薄膜, 其最大的优点在于能够使得蒸镀在衬底上的薄膜组分与靶材

的成分相一致, 实验证明, 只要控制好蒸镀条件, 能够获得外延性能非常好的铌酸锶钡薄膜。然而, 脉冲激光沉积的方法无法制备面积较大的薄膜, 而且, 膜层的均匀性非常差, 大大限制了其应用的范围, 另外该方法对设备的要求也相当高, 制作成本昂贵。而使用溶胶-凝胶法制备 SBN 铁电薄膜, 能够精确地控制薄膜的组分, 获得均匀的、大面积的厚度可以调节的薄膜。并且具有设备简单、成本低、易于操作等优点。从 20 世纪 90 年代开始就有许多研究者尝试使用溶胶-凝胶法制备铁电氧化物薄膜, 特别是对于铌酸锶钡薄膜而言, 使用不同的先驱物, 包括醇盐、无机盐、金属等以及不同的溶剂并采用不同的工艺方法都获得了较为理想的铌酸锶钡薄膜, 并广泛地研究了薄膜的制备工艺, 薄膜成分与结晶性能之间的关系。一般制备的薄膜厚度都在 1 μm 以下, 没有关于特别厚的薄膜制备的报道。

本文使用溶胶-凝胶法结合甩胶与逐层生长的方法, 成功获得非常厚的薄膜, 膜层厚度可以达到 5 μm , 膜层的结晶性、晶体取向性能都非常好, 在单晶 MgO(001) 的衬底上能够实现近似的外延生长。众所周知, 在厚度较大且晶体取向性好的铁电薄膜中可能实现薄膜波导结构, 并以此获得低 π 电压, 低损耗的电光调制器件。所以, 研究薄膜微结构, 特别是厚度与结晶性能的关系就显得非常重要, 本文通过 X 射线衍射、摇摆曲线、 ϕ 扫描、拉曼散射光谱等方法研究了薄膜的微结构性能。在熔石英的透明衬底上生长 SBN 薄膜, 测试其电致双折射性能, 获得了非常大的电光系数。

* 浙江省自然科学基金(500077)资助课题。

E-mail: huiye@cise.zju.edu.cn

收稿日期: 2001-10-18; 收到修改稿日期: 2001-12-10

2 实 验

使用溶胶-凝胶法制备 SBN60($\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_9$) 薄膜, 流程如图 1 所示。

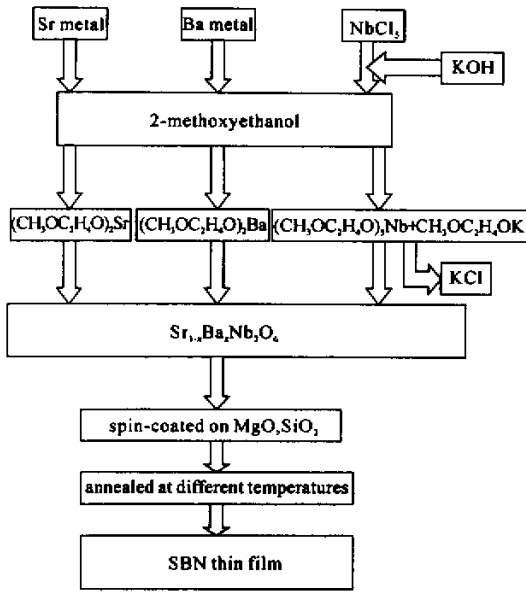


Fig.1 Flow chart for the fabrication of SBN thin film by the sol-gel process

在氧化镁(MgO χ 001)单晶衬底上逐层生长 SBN 薄膜, 薄膜厚度通过逐层生长的层数来控制。选择 MgO 为衬底主要是从结晶学与光学性能方面考虑, MgO 属立方晶系, 晶格常数为 0.4201nm , SBN

属四方晶系, 晶格常数是 $a = b = 1.2449\text{nm}$, $c = 0.3935\text{nm}$ 。所以当 SBN 沿 C 轴生长时与 MgO 的晶格失配率只有 1.2% , 因而在 MgO (χ 001) 衬底上生长 SBN 薄膜对于提高薄膜的晶体取向性无疑是非常有益的。 MgO 衬底在使用前在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下热处理 12 h , 镀膜混合溶液的浓度控制在 0.1 mol/L 左右, 使用甩胶 (Spin-Coating) 的方法将溶液均匀地涂于 MgO (χ 001) 衬底上, 转速控制在 3000 r/min , 然后将样品置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的热台上加热 10 min , 再放入 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下加热 15 min 。多层薄膜可以通过多次重复以上的过程来完成, 膜层最多可达 100 层。

样品的晶体结构特性是用 X 射线衍射仪 (Philip PW3710) 来测定的。使用 $\text{CuK}\alpha$ 线, 分别使用线扫描和点扫描来测定薄膜晶体的摇摆曲线 (Rocking Curve) 与 ϕ 扫描衍射图谱, 薄膜的厚度是由扫描电子显微镜 (SEM) 获得的。薄膜样品的拉曼光谱是用氩离子激光器 (Coherent Innova 70) 的 488 nm 的激光激发的, 为了保证样品在测试过程中不被加热, 激光的功率需控制在 50 mW 以下, 使用一个焦距 55 mm 的 $f/1.8$ 镜头来收集散射光, 整体分辨率能够达到 0.1 cm^{-1} 。

用透明熔石英作为衬底获得的 SBN 薄膜被用来测试电光效应, 采用的是 Adachi 所描述的测试薄膜电致双折射的方法^[9]。测试系统是自建的, 如图 2 所示。

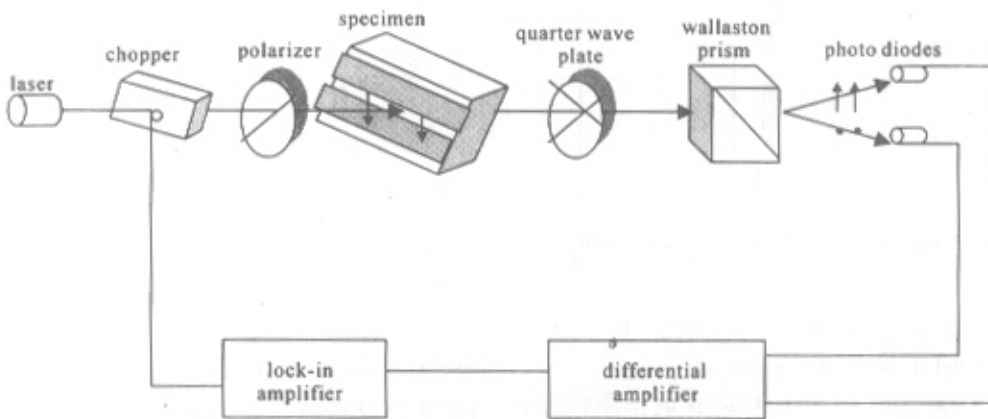


Fig.2 Experimental set-up for measuring the electro-optical effect of SBN thin films

测试时, 调整起偏器的角度与四分之一波片的位置, 使得由偏振棱镜输出的两束偏振方向相互垂直的光的光强相等。对样品加上电压以后, 由于铁电薄膜特有的电致双折射效应, 使得两束光的光强会随着电压值改变而产生差别, 在锁相放大器上能

读出这种微弱的信号, 计算出薄膜的电光系数。在熔石英上 SBN 薄膜同样是采用甩胶和热处理的逐层生长法制备的, 测试样品需要的电极为条状铂金属薄膜, 采用脉冲激光沉积的方法镀在样品的表面, 中间的空隙为 1 mm 。

3 结果与讨论

从 SBN60 薄膜的 X 射线衍射图(图 3)中得知,除了属于正方相钨青铜结构的 SBN(001)和(002)峰以外,几乎没有别的方向峰存在,而且,随着薄膜厚度的不断增加,从 X 射线衍射图中得知晶体的取向性越来越好。位于 $2\theta = 28.7^\circ$ 的(121)峰强度越来越弱,说明了在 MgO(001)衬底上使用溶胶-凝胶法能够获得较厚的取向性非常好的 SBN 薄膜。当然,与脉冲激光沉积相比,溶胶-凝胶 SBN 薄膜的取向性还不是很好,不能算是单晶外延薄膜。这是由于在甩胶的过程中衬底保持在室温,刚甩上去的薄膜中还存在很多有机溶剂,并没有表现出结晶性,而当后期热处理时才会产生溶剂散失、结晶。所以在整个制备过程中很容易引起结构缺陷。然而,实验中发现,在溶胶-凝胶薄膜中存在的膜厚与晶体取向好的关系并不是由于热处理时间的延长引起的,而是因为当逐层生长的时候,底下的数层充当了缓冲层的作用。由于 MgO(001)的晶格常数与 SBN 晶体的有一定的差别,在逐层生长的过程中,接近衬底的膜层由于晶格失配而导致结晶性能差,同时这些膜层又充当了缓冲层,使得随着厚度的增加,晶格失配的影响渐渐减弱,最后,上层薄膜的结晶性能大大改善。导致(001)方向不断增强,别的结晶方向不断受到抑制。这样的特性对于获得优先取向的薄膜无疑是极为重要的。

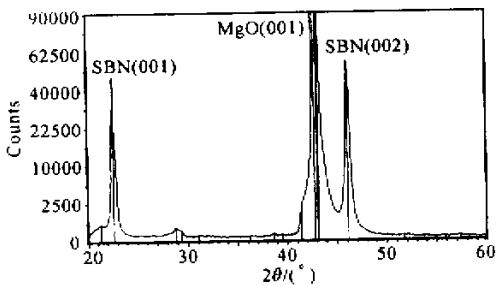


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of SBN60 thin films deposited on MgO(001) substrate

图 4 显示的是 100 层 SBN60 薄膜的横截面扫描电镜照片,从图中能够非常清晰地看见 100 层薄膜的厚度大约在 5 微米,而且,还能够看见膜层中沿着垂直方向生长的柱状结构(Column structure),也说明了薄膜沿着(001)方向生长的事情。

图 5 是 60 层 SBN 薄膜的(002)方向的 X 射线摇摆曲线(Rocking Curve),一般来说,X 射线摇摆曲线的峰值半峰全宽大小决定薄膜晶体取向性的好

坏。Thony^[2]等人曾经使用脉冲激光沉积的方法在 MgO 衬底上制备了 SBN 外延薄膜的(002)摇摆曲线,得到的半峰全宽只有 0.5° 。我们用溶胶-凝胶法得到的 SBN 薄膜的摇摆曲线的半峰全宽数值就会大得多,在 3° 左右。但是相比于 Koo^[7]人的结果(SBN60 薄膜的摇摆曲线半峰全宽大于 4° ,我们的薄膜取向性更好。而且,不同厚度薄膜的摇摆曲线半峰全宽表现出随厚度增加而半峰全宽减少的趋势。与我们在 X 射线衍射实验中得到的结果相似。说明了增加薄膜厚度能够改善晶体的取向性能。溶胶-凝胶薄膜的半峰全宽展宽主要原因是由于后期热处理生长薄膜时引起结构缺陷所致。

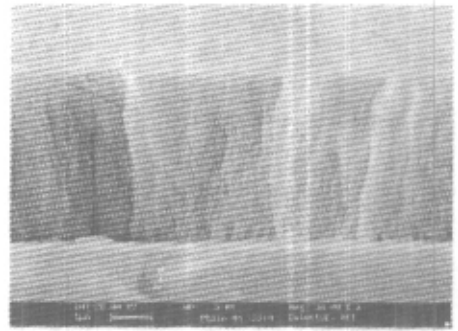


Fig. 4 Cross-sectional SEM micrograph of SBN60 thin films on MgO(001) substrate, the film thickness was measured as $5 \mu\text{m}$

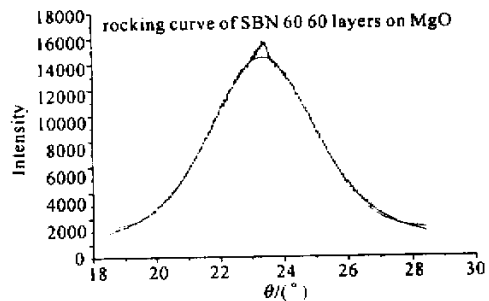


Fig. 5 Rocking curve of the(002) X-ray peak of SBN60 thin films on MgO(001) substrate

图 6(a)为衬底 MgO(111)面的 ϕ 扫描图,图 6(b)为 SBN 薄膜样品(221)面的 ϕ 扫描图,在图 6(b)中能够清晰地看到 SBN 在薄膜的平面内有两个方向的取向,分别是沿着距离 MgO(111)面 $\pm 18.4^\circ$ 方向相互对称的两个反相畴(antiphase domains),这与 Thony 等人用脉冲激光沉积制得的薄膜的结果非常相近。产生这样的结构估计是由于晶格匹配以及在异质外延过程中引起的静电能所致。与脉冲激光沉积薄膜的结果稍有不同的是,图 6 所显示的 ϕ 扫描结构峰半峰全宽更加宽,而且每一个峰都被

分裂成两个大小相等的次峰。我们认为,峰的展宽大概是由于晶体取向性的不足所导致。而峰分裂的原因有待进一步的研究,这也与薄膜的缺陷有关。

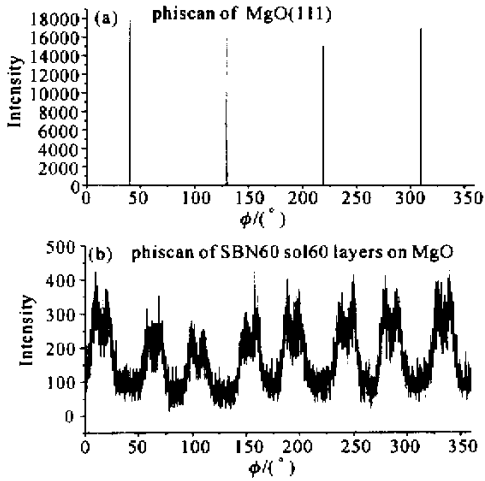


Fig. 6 ϕ scan around a(111) direction of the MgO substrate (a), and a(221) direction of the SBN thin films(b)

SBN 薄膜的厚度为 40 层的受激拉曼散射光谱可见于图 7,图中已经将衬底的散射峰消除。从图 7 中能够清晰地看见位于 260 cm^{-1} 和 635 cm^{-1} 的两个非常宽而强的声子峰,图 7 的结果与 Amzallage^[10]关于 SBN60 单晶在光学声子频率附近的拉曼光谱非常相似,只不过我们的薄膜光谱的散射峰相对更加宽。

在逐层生长的过程中,随着薄膜厚度的增加,散射峰的位置没有变化,只是峰的强度逐渐增加,说明了薄膜的结构比较完整,晶体属钨青铜的结构,晶体的取向性非常好。

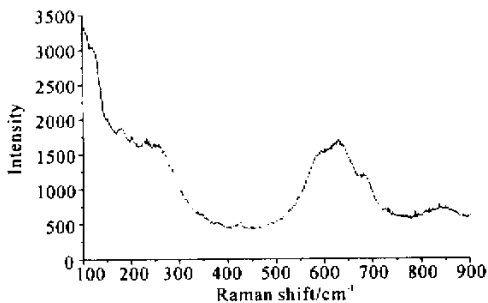


Fig. 7 The Raman spectrum of SBN60 thin film with the thickness of $2\text{ }\mu\text{m}$

利用相同的工艺,将 SBN60 薄膜沉积在熔石英的衬底上,膜层厚度为 $1\text{ }\mu\text{m}$,在 X 射线衍射图中,仍然能够观察到薄膜在(001)方向的优先取向,只是相

对于 $\text{MgO}(001)$ 而言取向性较差。且没有随厚度增加而改变的现象。在熔石英衬底上的 SBN 铁电薄膜的电控双折射响应,如图 8 所示。

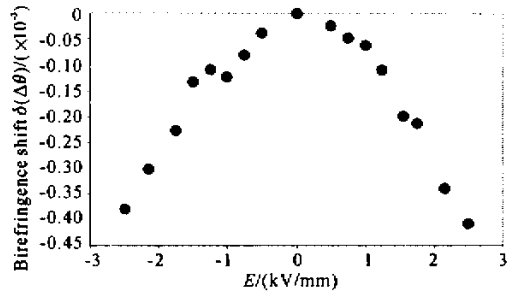


Fig. 8 Measured birefringence shift in SBN60 thin film

on fused silica as a function of applied electric field. 直流电场加在相距 1 mm 的平面电极之间,在薄膜中由于电光效应就会产生双折射现象,对 e 光和 o 光的折射差可以表示为

$$\Delta n = n(P // E) - n(P \perp E),$$

P 为光的偏振方向, E 为在薄膜上所加的电场强度。在锁相放大器中读出两个光路的电压差值,从而能够方便地计算出相位延迟的数值 $\Delta\theta$,再通过以下的公式来计算对 e 光和 o 光的折射率差:

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta\theta}{\pi d}, \tag{1}$$

其中 λ 为入射激光的波长, d 是薄膜的厚度。通常,为了计算的方便,在所加的电场强度足够小的情况下,通过近似可以将薄膜的有效电光系数表示为

$$r_c = \frac{2\Delta n}{n^3 E}, \tag{2}$$

式中 r_c 是薄膜的有效电光系数,而 n 是薄膜线性折射率。用椭圆偏振仪测得 SBN60 薄膜在 $\lambda = 632.8\text{ nm}$ 处的线性折射率为 $n = 1.68$,通过计算得到在熔石英衬底上生长的 SBN 薄膜的有效电光系数为 $6.62 \times 10^{-11}\text{ m/V}$ 。对比铌酸锂单晶($r_{33}^S = 3.08 \times 10^{-11}\text{ m/V}$, $r_c^S = 2.1 \times 10^{-11}\text{ m/V}$)和铌酸锶钡单晶(对 SBN50, $r_c^T = 20.5 \times 10^{-11}\text{ m/V}$; 对 SBN75, $r_c^T = 140 \times 10^{-11}\text{ m/V}$)在 $\lambda = 632.8\text{ nm}$ 处的有效电光系数,溶胶-凝胶法生长的 SBN60 薄膜的有效电光系数是铌酸锂单晶材料的 2 倍,比 SBN 单晶体的有效电光系数小 1 个数量级。

从图 8 中得知, SBN 薄膜的电致双折射与所加电场之间没有呈现线性关系。而图 9 是 SBN 的电控 e 光和 o 光折射率差值与所加电场的平方之间的关系,可见,在熔石英衬底上由溶胶-凝胶法制得的

SBN 薄膜在低电场作用下(小于 3 kV/mm)所表现出来的电光效应更接近二阶电光效应(克尔效应)。Sakamoto 等^[11]研究了 SBN 单晶的电致双折射效应,发现晶体表现出了两种效应,线性电光效应和电光记忆效应。当外加电场较小的时候,晶体由于极化的反转而产生剩余双折射,导致电致双折射的非线性效应。也称为电光记忆效应,当所加电场足够大的时候,晶体就会呈现线性的电光响应。我们的 SBN60 薄膜在低电场作用下表现出明显的电光记忆特性。Yuhuan Xu 等^[8]在熔石英衬底上镀上 800 nm 的 SBN60 薄膜,再在其表面镀上叉指状金和铬的电极,中间的空隙为 8 μm ,加上电压后薄膜的电致双折射效应特性曲线与我们的结果非常相似,只是其有效电光系数要小 1 倍左右。对比其 X 射线衍射曲线,发现其晶体定向是杂乱无章的,且没有(001)峰出现,我们认为改进晶体的取向能够有效地改进薄膜的电光效应。

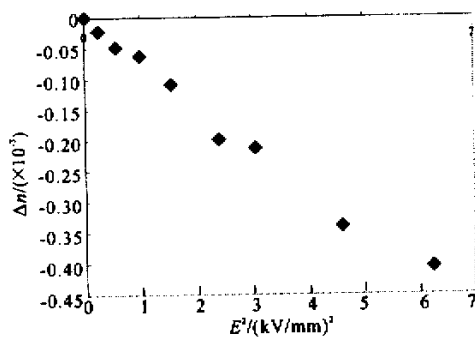


Fig. 9 Measured birefringence crystal Δn (difference between the refractive index for extraordinary wave and ordinary wave) in SBN60 thin film on fused silica as a function of the square of the applied electric field

通过对熔石英衬底 SBN 薄膜的 X 射线分析得知,在熔石英衬底上,SBN 晶体在(001)方向上的优先取向性大大降低,所以薄膜所能够表现出的电致双折射效应就会随之减少。由于薄膜的有效电光系数与 SBN 薄膜的晶体取向有着直接的关系,所以相信在 MgO 衬底上的 SBN 薄膜的有效电光系数会更高,这部分研究工作正在进行中。

结论 1)使用溶胶-凝胶法能够在 MgO(001)衬底上成功地生长 SBN60 铁电薄膜,薄膜厚度可以高达 5 μm ,在此范围以内薄膜均匀,没有裂纹。

2)用 X 射线衍射、摇摆曲线、 ϕ 扫描、拉曼散射

光谱等方法研究了薄膜的微结构和性能,发现:当使用逐层生长法沉积薄膜时,随着薄膜厚度的增加,其结晶的优先取向性也随之增加。可能是当逐层生长的时候,底下的数层充当了缓冲层的作用,使得衬底和薄膜的晶格失配影响渐渐减少所致。

3)在熔石英的衬底上沉积了 SBN60 薄膜,并测得薄膜的有效电光系数为 6.62×10^{-11} m/V,比铌酸锂单晶材料的有效电光系数高 2 倍以上。

参 考 文 献

- [1] Xu Yuhuan. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991. 82~84
- [2] Thony S S, Youden K E, Harris J S. Growth of epitaxial strontium barium niobate thin films by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(16):2018~2020
- [3] Zhu J G, Singh S K, Thomas P A *et al.*. Crystalline properties of strontium barium niobate thin films produced by pulsed-laser deposition. *Philos. Mag. (A) Physics of condensed matter structure defects and mechanical properties*, 1999, **79**(11):2869~2876
- [4] Fernandez F E, Liu H M, Jin C M *et al.*. SBN thin film growth by pulsed laser deposition and study of nonlinear optical properties. *Integrated Ferroelectrics*, 2000, **29**(1~2):A111~A126
- [5] Koo J, Jang J H, Bae B S. Preparation and characteristics of seeded epitaxial (Sr,Ba)₂Nb₂O₆ optical waveguide thin films using sol-gel method. *J. Mater. Res.*, 2001, **16**(2):430~436
- [6] Oral A Y, Mecartney M L. Phase and microstructural development of sol-gel-derived strontium barium niobate thin films. *J. Mater. Res.*, 2000, **15**(6):1417~1423
- [7] Koo J, Jang J H, Bae B S. Crystallization behavior of sol-gel-derived strontium barium niobate thin films. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(1):193~199
- [8] Xu Y H, Chen C J, Xu R *et al.*. Ferroelectric Sr_{0.60}Ba_{0.40}Nb₂O₆ thin films by the sol-gel process: Electrical and optical properties. *Phys. Rev. (B)*, 1991, **44**(1):35~41
- [9] Adachi H, Kawaguchi T, Setsune K *et al.*. Electro-optic effects of (Pb,La)(X,Zr,Ti)O₃ thin films prepared by rf planar magnetron. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **42**(10):867~869
- [10] Amzallag E, Chang T S, Pantell R H. Raman scattering by Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**(8):3254~3256
- [11] Sakamoto S, Yazaki T. Electro-optic coefficient of ferroelectric strontium barium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **22**(5):429~434

Microstructure and Electrooptical Properties of Strontium Barium Niobate Thin Film

Ye Hui¹⁾ Melanie M T Ho²⁾ Mak C L²⁾

(1), *State Key Lab of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027*
(2), *Department of Applied Physics and Materials Research Center, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong*

(Received 18 October 2001 ; revised 10 December 2001)

Abstract : Strontium barium niobate thin film was successfully deposited on MgO(001) substrate with the sol-gel process, the film thickness was up to 5 μm . The film microstructure was studied by the methods of X-ray diffraction, X-ray rocking curve, ϕ scan, as well as Raman scattering spectroscopy. The results show that the SBN thin films have the(001) preferred orientation, and the SBN tetragonal phase with enhanced(001) orientation were observed in thicker films. A very large value of 6.62×10^{-11} m/V of effective transverse electro-optical coefficient for the SBN film deposited on transparent fused silica substrate was measured.

Key words : strontium barium niobate ; microstructure ; electro-optical property