

文章编号: 0253-2239(2005)01-121-5

铁电 SBN 薄膜电光系数的测量及其在波导中的应用*

沈智如 叶辉 沈伟东 曹晓燕 郭冰

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 利用溶胶-凝胶法在 MgO(001)衬底上获得 C 轴择优取向的铁电铌酸锶钡(SBN)薄膜, 主要介绍 MgO(001)衬底上 SBN60 薄膜及掺入的 K 离子与 Nb 离子摩尔比例为 1:3 的 SBN60 薄膜横向电光系数 r_{51} 的测量, 实验测得不掺 K 的 SBN60 薄膜 r_{51} 值为 37.6 pm/V, 掺 K 的 r_{51} 值为 58.5 pm/V。并由此设计一种基于 MgO(001)衬底上的马赫-曾德尔型 SBN60 薄膜波导调制器, 计算出在 633 nm 时, 掺 K 比例为 1:3 的此种波导调制器半波调制电压值为 10 V, 不掺 K 的半波电压值为 16 V, 结果说明掺入 K 离子能增加薄膜的横向电光系数并有效的减少波导的半波调制电压。

关键词: 薄膜光学; 横向电光系数; 掺 K; M-Z 型薄膜波导调制器; 半波调制电压

中图分类号: O484.4⁺1 文献标识码: A

Measurement of Electrooptic Coefficients in SBN60 Thin Films and Their Applications in Mach-Zehnder Type Waveguide Modulators

Shen Zhiru Ye Hui Shen Weidong Cao Xiaoyan Guo Bing

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: High-quality *c*-axis oriented SBN60 thin films on MgO(001) substrates have been obtained by the sol-gel process, the transverse electrooptic coefficients r_{51} of the SBN60 without K-doped and K-doped (with the K^+/Nb^{5+} molar ratio of 1/3) SBN60 thin films were measured as 37.6 pm/V and 58.5 pm/V respectively. The transverse coefficient of the SBN60 films was shown to increase with the K ions doping. Mach-Zehnder type waveguide modulators made of SBN60 thin films were designed. Electrooptic modulation has been demonstrated with the half-wave modulation voltage $V_{\pi}=16$ V for SBN60 and that of $V_{\pi}=10$ V for the K-doped SBN60 at 633 nm wavelength. The half-wave modulation voltage was demonstrated to be decreased with the K ion doping.

Key words: thin film optics; transverse electrooptical coefficient; K-doped; Mach-Zehnder type modulator; half-wave modulation voltage

1 引 言

SBN($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, $0.2 < x < 0.8$) 铁电薄膜以其大的纵向电光系数, 良好热释电和压电特性以及高的光折变效应而受到人们的广泛重视。利用 SBN 铁电薄膜, 可以制作良好的电光波导调制器, 热释电红外探测器, 全息成像存储器等。其横向电光系数因为数值较小往往被人忽略。而掺 K 与不掺 K 的 SBN 薄膜其横向电光系数又有着很大的差异。已报道的 SBN60 晶体其横向电光系数 r_{51} 值为 42 pm/V, 而 KNSBN 晶体 r_{51} 最大值为 400 pm/V,

所以适量的掺入离子能大幅度地提高晶体的电光系数数值。而高择优取向的薄膜具有和晶体相近的物理特性, 故在薄膜中掺入离子也能实现电光特性的增强。众所周知, 在取向性较好的铁电薄膜中可以实现薄膜波导结构, 因其电光系数较大, 故由此获得比较小的半波调制电压。所以研究铁电薄膜的电光系数就显得非常重要。人们曾报道过 SBN 薄膜的纵向电光系数^[1~3]及横向电光系数^[4]的测量。本文通过测得掺 K 比例为 1:3 和不掺 K 的 SBN60 薄膜的横向电光系数, 结合设计的马赫-曾德尔型薄膜电光

* 国家自然科学基金(60008005)和浙江省自然科学基金(500077)资助课题。

作者简介: 沈智如(1979~), 浙江大学光电系在读硕士研究生。主要从事铁电 SBN 薄膜性能方面的研究工作。

E-mail: shenzhiru@sohu.com

收稿日期: 2003-12-11; 收到修改稿日期: 2004-03-18

波导调制器来说明掺入 K 离子能有效的减小其半波调制电压。

2 实 验

使用溶胶-凝胶^[5]法制备 SBN60 薄膜, MgO (001)单晶衬底上逐层生长 SBN60 薄膜, 薄膜厚度通过逐层生长的层数来控制。MgO 属于立方晶系, 晶格常量 $c = 0.4201 \text{ nm}$, SBN 属于四方晶系, SBN60 晶体的晶格常量 $a = 1.243 \text{ nm}$, $c = 0.39747 \text{ nm}$, 所以当 SBN60 沿 C 轴生长时与 MgO 的晶格失配率较小。掺 K 离子的 SBN60 溶液是通过在 SBN60 溶液中掺入 K 离子的醇盐后在超声波振荡仪中振荡 20 min 得到。溶液中 K 离子与 Nb 离子的摩尔比为 1:3。使用甩胶 (Spin-Coating) 的方法将 SBN60 溶液均匀的涂于 MgO 衬底上, 转速控制在 3000 r/min, 保持 30 s, 然后将样品置于快速升温装置 (RTP-500) 中, 350 °C 下加热 2 min, 后经 20 s 升温至 1000 °C, 加热 4 min。实验中 SBN60 薄膜厚度约为 200 nm。

样品的 X 射线是用 X 射线衍射仪 (XD-98, Philip X 光管) 来测定的。测试中射线使用 Cu-K α 线。

测量 SBN 薄膜的 r_{51} 系数是采用 Adachi^[6] 所叙述的电致双折射方法, 测试系统是自建的, 如图 1 所示。测试时, 首先调整起偏器和补偿器的位置, 使得光入射到样品上的偏振方向与入射面成 45°, 以保证分光板 (PBS) 输出的两束偏振方向相互垂直的 s 光和 p 光的光强相等。对样品施加电压后, 由于电致双折

射效应, 薄膜折射率发生改变, 使得两束光的输出光强值会随着电压的改变而产生差值, 在锁相放大器上可以得到这种微弱的差值信号, 从而计算出 SBN60 铁电薄膜的横向电光系数 r_{51} 值。薄膜上的 Al 电极是通过热蒸发法制得, 两电极间距为 0.5 mm。

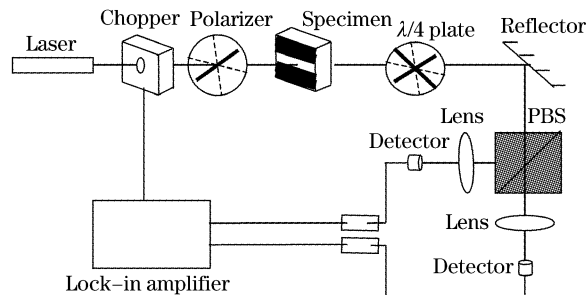


图 1 测量 SBN60 薄膜横向电光系数的实验结构图

Fig. 1 Experimental set-up for measuring the transverse electrooptic coefficient of SBN60 thin films

3 结果与讨论

从 SBN60 薄膜的 X 射线衍射图谱 (图 2) 可以看出, 除了属于四方相的钨青铜结构的 SBN(001) 和 (002) 峰外, 几乎没有其余的峰值存在。测得不掺 K 的薄膜晶格常量 $c = 0.39447 \text{ nm}$, 而掺 K 比例为 1:3 的薄膜晶格常量 $c = 0.39793 \text{ nm}$, 不掺 K 的 SBN60 薄膜取向性更好, 而掺 K 薄膜的取向性较差, 原因可能是 SBN60 的晶格和 MgO 的晶格比较匹配, 而掺入 K 离子后, K 离子填充铌氧八面体中的空位, 使得薄膜的晶格膨胀产生畸变, 从而导致 SBN60 薄膜和 MgO 衬底之间的晶格失配率增加。

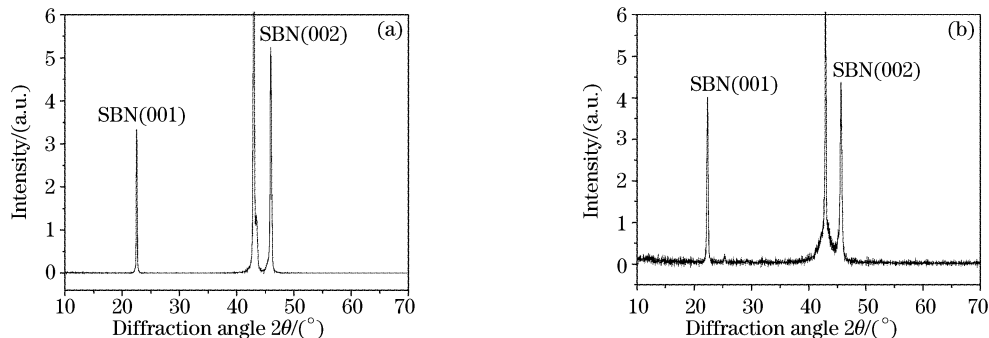


图 2 SBN60 薄膜的 X 射线衍射图谱。 (a) 不掺 K, (b) 掺 K $n(\text{K}):n(\text{Nb})=1:3$

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of SBN60 thin films. (a) Undoped with K ion, (b) $n(\text{K}):n(\text{Nb})=1:3$

测试薄膜的电光特性时, 在 Al 电极上加上电场之后, 由于自然应力双折射的作用, 调制后的双折射位移可以表示为

$$\Delta n = n(p // E) - n(p \perp E), \quad (1)$$

p 为光的偏振方向, E 为在薄膜上所加的电场强度

方向。

由 (1) 式算得双折射位移为

$$\Delta n = \lambda \cdot \Delta\theta / (2\pi d), \quad (2)$$

这里 d 为膜厚, λ 为 He-Ne 激光器波长, 相位延迟差 $\Delta\theta$ 由锁相放大器两路光强差值可得到。

实验中测得调制后的双折射位移 Δn 与所加电

场之间的关系如图 3 所示。

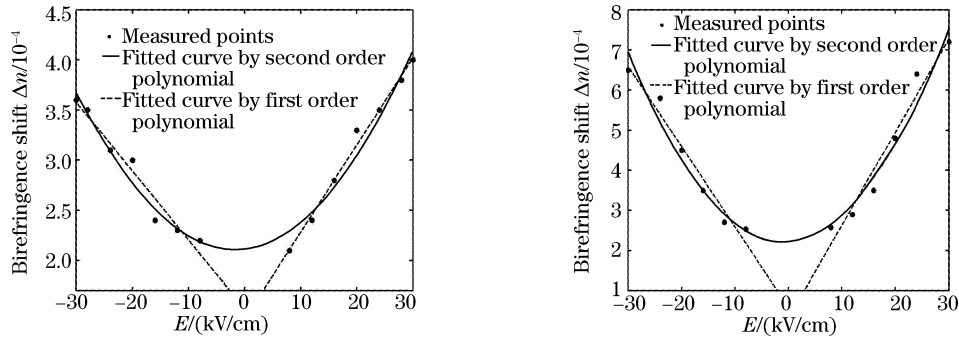


图 3 双折射位移 Δn 与所加电场之间的关系。(a)不掺 K, (b)掺 K $n(K):n(Nb)=1:3$

Fig. 3 Measured birefringence shift Δn as a function of the applied electric field.

(a) Undoped with K ion, (b) $n(K):n(Nb)=1:3$

由图 3 可知,无论是线性拟合,还是二次拟合,都不能使所有测得点得到最佳的拟合方式,也即 SBN 薄膜的电致双折射与所加的电场没有呈线性关系,也没有呈二次关系。原因可能是测量中的折射率变化既包括一次电光效应引起的变化,也包括二次电光效应引起的变化,他们之间的分界点是从场强的大小来区分的。从图中可以看出,当施加电场较小时,即电场小于 18 kV/cm 时,样品所表现出来的电光效应更接近二次电光效应(克尔效应)。当电场大于 18 kV/cm 时,样品表现出来的电光效应更接近线性电光效应。此结论与 Sakamoto 研究 SBN 单晶发现的两种效应相同^[7]。

样品的透过率曲线通过 UV-3101PC 测得,测量的波长范围是 0.4~1.1 μm ,透过率曲线如图 4 所示,图中 900 nm 附近曲线的跳动是由于 UV-3101PC 光栅换波长导致。

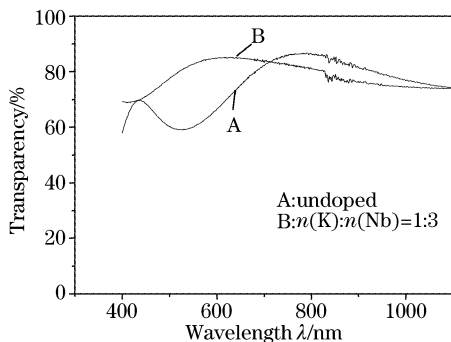


图 4 不掺 K 与掺 K 的 SBN 薄膜的透过率光谱曲线

Fig. 4 Optical transition spectrum of SBN thin films undoped and doped with K ion

实验中 SBN60 薄膜的横向电光系数可以近似表示为: $r_{51} = 2\Delta n / (n^3 \cdot E)$, 其中 n 为薄膜的折射率。借助 Cauchy 复折射率色散模型,利用改进的单纯形方法拟合薄膜的透过率光谱曲线^[8],算得

SBN60 薄膜的折射率图谱如图 5 所示。

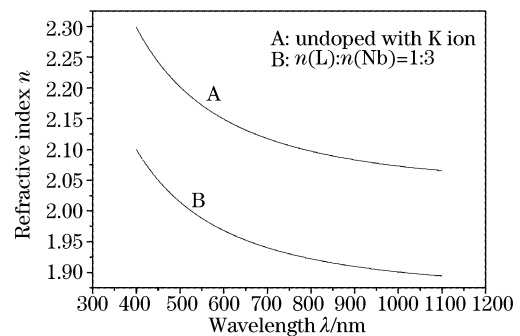


图 5 不掺 K 与掺 K 的 SBN 薄膜的折射率图谱

Fig. 5 The refractive index curve of SBN60 thin film undoped and doped with K ion

由图 5 可知,在 633 nm 时,不掺 K 薄膜的折射率 $n=2.13$,掺 K 的薄膜折射率 $n=1.96$ 。计算得到在 MgO 衬底上,不掺 K 的 SBN60 薄膜的电光系数 r_{51} 值为 37.6 pm/V,比等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法^[4]制得薄膜 r_{51} 值要大,掺 K 的 SBN60 薄膜的电光系数 r_{51} 值为 58.5 pm/V,从结果可知,掺 K 的薄膜其横向电光系数比不掺 K 的大。至于掺 K 量的多少对电光系数的影响,后续实验正在进行中。

马赫-曾德尔型波导是我们常见的波导结构,由于其利用的是双光路干涉效应来对光进行调制,故在调制过程中能对光波较容易的进行控制。其半波电压是衡量器件产品化的一个重要指标。半波电压越小,其应用越广。故实验采用这种波导结构来说明不掺 K 与掺 K 的 SBN 薄膜制成的波导调制器的半波调制电压。根据计算,设计的波导结构如图 6 所示。设计的单臂传输宽度为 2 μm ,高 50 nm,保证 633 nm 的光波在传输层中单模传输,缓冲层的膜厚为 1 μm ,电极为采用蒸镀法镀上去的 Al,长度

为 5 mm, 相邻电极间的距离为 50 μm, 器件的光波输入端和输出端经过抛光处理。对于此种波导型调

制器件, 施加的电场方向垂直于光轴方向。

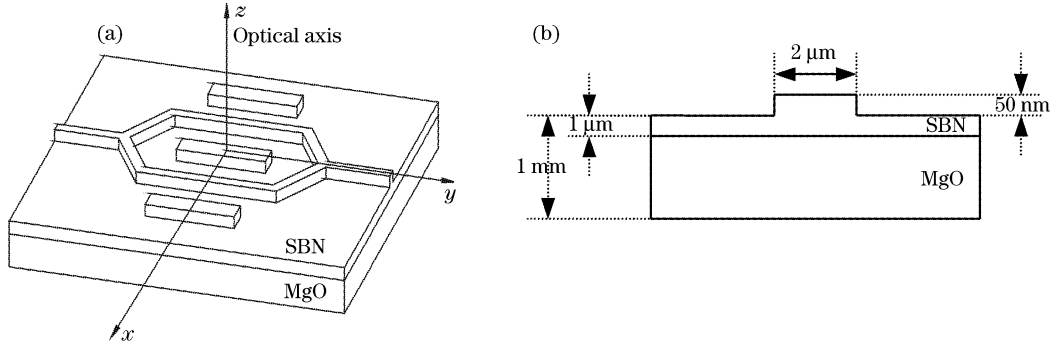


图 6(a) 马赫-曾德尔型调制器的设计图, (b) 调制器的横截面图

Fig. 6 (a) Designed Mach-Zehnder modulator, (b) cross section of the modulator

当加上电场后, 由于电致双折射的作用, n_x, n_y, n_z 方向的折射率分别变为^[9,10]

$$n'_x = n_o - \frac{n_o^3}{4} \left[\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} - \sqrt{\left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right) + 4r_{51}^2 E_x^2} \right], \quad (3)$$

$$n'_y = n_o, \quad (4)$$

$$n'_z = n_e + \frac{n_e^3}{4} \left[\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} - \sqrt{\left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right) + 4r_{51}^2 E_x^2} \right]. \quad (5)$$

第一臂的双折射相位延迟为

$$\Gamma_1 = \frac{2\pi L}{\lambda} (n'_x - n'_z) = \frac{2\pi L}{\lambda} \left[n_o - n_e - \frac{1}{4} (n_o^3 + n_e^3) \left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} - \sqrt{\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} + 5r_{51}^2 E_x^2} \right) \right]. \quad (6)$$

第二臂的双折射相位延迟为

$$\Gamma_2 = \frac{2\pi L}{\lambda} (n'_x - n'_z) = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_o - n_e). \quad (7)$$

用琼斯矢量来表示光波, 设入射光波的琼斯矢量为 $\mathbf{J} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$, 两臂光波在出射处发生干涉, 则出射光波

的琼斯矢量为 $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = \begin{bmatrix} A_{TE} \\ A_{TM} \end{bmatrix}$, 其中 \mathbf{J}_1 为加电

场后被调制一臂出射光波的琼斯矢量, \mathbf{J}_2 为另一臂的出射光波琼斯矢量, 最后算得出射光的强度为 $I = |A_{TE}|^2 + |A_{TM}|^2$. 近似取不掺 K 的 SBN60 薄膜 $n_o \approx n_e \approx 2.13$, 掺 K 的 SBN60 薄膜的 $n_o \approx n_e \approx 1.96$, 结合上面测得的不掺 K 和掺 K 的薄膜的 r_{51} 值, 通过数值模拟可以得到不掺 K 和掺 K 的 SBN60 薄膜在 633 nm 时的半波调制曲线, 如图 7 所示。

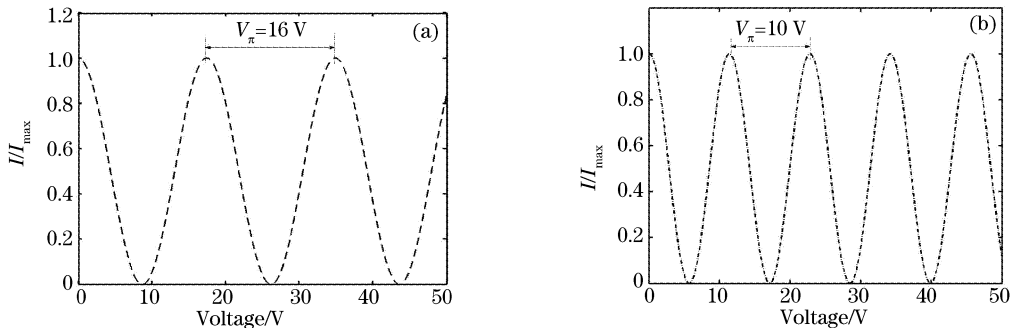


图 7 马赫-曾德尔型电光薄膜调制器与所加电压在 633 nm 时的半波调制曲线。(a) 不掺 K, (b) 掺 K $n(K):n(Nb)=1:3$

Fig. 7 Intensity modulation of electrooptical thin-film Mach-Zehnder modulator vs applied voltage at 633 nm.

(a) Undoped with K ion, (b) $n(K):n(Nb)=1:3$

从图 7 可以看出, 掺 K 的 SBN60 薄膜制成的

波导, 其半波调制电压明显要比不掺 K 的波导半波

调制电压低。可能是因为掺 K 后, 横向电光系数 r_{51} 明显增大的缘故, 故在 SBN 波导器件中, 可以适当的掺入些 K 离子来减小其半波电压。

4 结 论

1) 使用溶胶-凝胶法在 MgO(001) 衬底上生长出高择优取向的掺 K 比例为 1:3 与不掺 K 的 SBN60 铁电薄膜, 并成功测得掺 K 的薄膜横向电光系数 r_{51} 为 58.5 pm/V, 不掺 K 时的 r_{51} 值为 37.6 pm/V。

2) 成功的设计出一种马赫-曾德尔型电光波导调制器, 并算得在 633 nm 时, 不掺 K 的 SBN60 薄膜半波调制电压为 16 V, 掺 K 的半波调制电压为 10 V。因此在不太影响薄膜波导取向的情况下, 适当的掺入 K 离子能有效的减小波导的半波调制电压。

参 考 文 献

- 1 Tayebati P, Trivedi D, Tabat M. Pulsed laser deposition of SBN:75 thin films with electro-optic coefficient of 844 pm/V[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(8): 1023~1025
- 2 Trivedi D, Tayebati P, Tabat M. Measurement of large electro-optic coefficients in thin films of strontium barium niobate ($\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$)[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(23): 3227~3229
- 3 Junmo Koo, Changho Lee, Jae Hyeok Jang *et al.*. Measurement of the linear electro-optic coefficients of sol-gel derived strontium barium niobate thin films using a two-beam polarization interferometer[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(19): 2671~2673
- 4 Zhu L D, Zhao J, Wang F *et al.*. Epitaxial electro-optical $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ films by single-source plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(13): 1836~1838
- 5 Ye Hui, Melanie M T Ho, Mak C L. Microstructure and electro-optical properties of strontium barium niobate thin film[J]. *Acta Optica Sinica* 2002, **22**(10): 1170~1175 (in Chinese)
- 叶 辉, Malanie M T Ho, Mak C L. 铌酸锶钡薄膜的微结构与电光性能的研究[J]. *光学学报*, 2002, **22**(10): 1170~1175
- 6 Adachi H, Kawaguchi T, Setsune T *et al.*. Electro-optic effects of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ thin films prepared by rf planar magnetron sputtering[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **42**(10): 867~868
- 7 Sakamoto S, Yazaki T. Electro-optic coefficient of ferroelectric strontium barium niobate[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **22**(5): 429~434
- 8 Shen Weidong, Liu Xu, Ye Hui *et al.*. A new method for determination of the optical constants and thickness of thin film. [J] *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(7): 885~889 (in Chinese)
- 沈伟东, 刘 旭, 叶 辉等. 确定薄膜厚度和光学常数的一种新方法[J]. *光学学报*, 2004, **24**(7): 885~889
- 9 Amnon Yariv. *Optical Electronics in Modern Communications* [M]. 5th ed. New York: Oxford University Press, 1997
- 10 Petraru A, Schubert J, Schmid M *et al.*. Ferroelectric BaTiO₃ thin-film optical waveguide modulators[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(8): 1375~1377