文章编号: 0253-2239(2008)04-0804-05

脉冲激光沉积法制备钛酸锶钡薄膜及其光电性质

王艳敏 孟海卫 王 燕 王伟田

(烟台大学光电信息学院,山东烟台 264005)

摘要 用脉冲激光沉积技术制备了钛酸锶钡(Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃)薄膜。用 X 射线光电子能谱和原子力显微镜分别分析了薄膜的化学组分和表面形貌。在交流信号为 50 mV 和 100 kHz 时测量了薄膜的介电系数和介电损耗随外加电场的变化关系,得出最高的介电可调率达到 45%。利用单光束纵向 Z 扫描的方法研究了薄膜的非线性光学性质,得到非线性折射率为 5.04×10⁻⁶ cm²/kW,非线性吸收系数为 3.59×10⁻⁶ m/W,测量所用光源的波长为 532 nm,脉宽为 55 ps,表明 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜有较快的非线性光学响应。

关键词 薄膜光学;脉冲激光沉积;介电系数;非线性;Z扫描

中图分类号 O484.4 文献标识码 A

Dielectric and Optical Properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Thin Films Fabricated by Pulsed-Laser Deposition

Wang Yanmin Meng Haiwei Wang Yan Wang Weitian

(Institute of Opto-Electronic Information Science and Technology, Yantai University, Yantai, Shandong 264005, China)

Abstract Thin films of barium strontium titanate ($Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO_3$) were fabricated by pulsed-laser deposition technique. X-ray photoelectron spectroscopy and atomic-force microscopy were used to characterize the chemical composition and surfacial profile of the films. The permittivity and dielectric loss as a function of applied electric field were conducted with an alternating current (AC) signal of 50 mV at 100 kHz. The obtained value of dielectric tunability is about 45%. The nonlinear optical properties of the films were determined by a single beam z-scan method at a wavelength of 532 nm with laser pulse duration of 55 ps. The results show that $Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO_3$ thin films exhibit a fast third-order nonlinear optical response with the nonlinear refractive index and nonlinear absorption coefficient of $5.04 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kW}$ and $3.59 \times 10^{-6} \text{ m/W}$, respectively.

Key words thin film optics; pulsed-laser deposition; dielectric coefficient; nonlinearity; z-scan

1 引 言

非线性光学材料、介电材料在全光开关、微波器 件等领域有重要的应用前景。但是,传统的光学材 料的三阶非线性光学效应很小,几乎可以忽略。 BaTiO₃和SrTiO₃材料有较好的铁电、介电或者电 光特性^[1~6],掺杂一些元素,某些物理性质可以有效 地改善或提高,比如Ce:BaTiO₃或Rh:BaTiO₃都有 较好的非线性光学响应^[7~9]。Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 薄膜被 认为是可调微波器件的一种重要的基础材料,其介 电系数的可调制性吸引了研究者的注意^[10,11],同时 光学性质也倍受关注^[12]。从应用的角度来看,此类 薄膜的制备和光电性质的研究具有重要意义。

Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 薄膜的制备方法很多,最为典型 的是溶胶-凝胶法^[12,13]、磁控溅射法、金属有机物化 学气相沉积法^[14]和脉冲激光沉积法^[15,16]。近来用 脉冲激光沉积技术(PLD)的方法成功地制备了金属

收稿日期: 2007-06-06; 收到修改稿日期: 2007-09-26

基金项目:国家自然科学基金(10704065)资助课题。

作者简介: 王艳敏(1981-), 女, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要从事低维材料的制备及其光学性质的等方面的研究。 E-mail: wangyanmin670749@163.com

导师简介:王伟田(1965-),男,山东蓬莱人,教授,硕士生导师,主要从事低维材料的制备及其光学性质等方面的研究。 E-mail: wtwang@ytu.edu.cn

纳米团簇复合薄膜并测量了其非线性光学性 质^[17,18]。本文制备了表面光滑、结晶良好的 Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ (BST)薄膜,并用 X 射线光电子能谱和原 子力显微镜分别分析了薄膜的化学组分和表面形 貌。在交流信号为 50 mV 和 100 kHz 时测量了 BST 薄膜的介电系数和介电损耗随外加电场的变 化关系,利用单光束纵向 Z 扫描的方法^[19,20]研究了 薄膜的非线性光学性质,得到非线性折射率和非线 性吸收系数。结果表明 BST 薄膜有较高的介电可 调率和较快的非线性光学响应。

2 样品制备与表征

BST 靶材用传统的固态反应法烧结而成。将满 足化学计量比的 BaCO₃, SrCO₃ 和 TiO₂ 在 980 °C 预 烧,把得到的 BST 陶瓷粉末挤压成直径为 25 mm,厚 度为 4 mm 的圆柱形靶材,在 1380 °C 烧结 12 h 就得 到了结构致密的 BST 靶材。

激光光源是 XeCl 准分子激光器(λ =308 nm, τ =17 ns, f=4 Hz, E=260 mJ/pulse)。激光束经 过石英透镜聚焦, 光束焦点落在旋转的 BST 靶材 上,焦点处的能量密度约为 2 J/cm²。在沉积前, 把 双面抛光的 MgO 基片(5 mm×10 mm×0.5 mm) 在 800 ℃ 保温 20 min, 使基片的表面更加干净光滑。 沉积时保持温度为 800 ℃, 氧气压为 2×10⁻³ Pa。沉 积结束后, 增大氧气压为 500 Pa, 并在原位退火 10 min。用 DEKTAK 台阶仪测得薄膜的厚度约为 110 nm。

样品的表面形貌研究在 Digital Instrument Nanoscope III a 型原子力显微镜下进行,形貌分析 数据由该设备相应的软件给出。用 VGESCALab-5 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscope, XPS)分析了样品的化学组分。测量 时的背景气压为 1.33×10^{-8} Pa,并用 C 1s 的结合 能(284.6 eV)对结果进行校正。

为了测量 BST 薄膜的介电和电学性能,首先在 基片上沉积一层导电的 SrRuO。氧化物薄膜电极 层,然后再沉积 BST 薄膜,在薄膜的表面用脉冲激 光沉积技术方法溅射银靶材,同时在薄膜的前方放 置掩模板沉积银的点电极,直径为 0.2 mm,以组成 金属-绝缘体-金属(MIM)的电容结构。将其放入 快速退火炉中在 600 ℃退火 10 min,以使银电极和 薄膜界面结合牢靠且减小界面的缺陷。薄膜的介电 性能用HIOKI3532阻抗分析仪来测量,测量的温 度为室温。

样品的三阶非线性光学性质的测量在标准的单 光束纵向 Z 扫描实验系统上进行。光源为调 Q 的 YAG 激光器,波长为 λ =532 nm,脉宽为 τ =55 ps, 工作频率为 1 Hz,透镜的焦距为 120 nm,束腰半径 w_0 =30 μ m。为了消除激光能量波动等外界因素对 测量结果的影响,我们采用双通道的能量计分别测 量透射光和参考光,并计算其比值为每一点的测量 结果。小孔的线性透射率 S=0.2。在测量样品之 前,用 CS₂ 对的 Z 扫描系统进行校正。

3 结果与讨论

图 1 给出了样品的原子力显微镜(AFM)的测量结果。图 1(b)是图 1(a)中所画直线处的高度分布,最大的高度起伏大约 2 nm。样品表面在 10 μ m× 10 μ m, 5 μ m×5 μ m, 2 μ m×2 μ m 范围内的均方根粗糙度分别为 0.665 nm, 0.555 nm, 0.533 nm,表明了制备样品的平整和表面的光滑。





图 2 给出了样品的 Ba 3*d*, Sr 3*d* 和 Ti 2*p* 的 X 射线衍射(XPS)谱。在图 2(a)中,位于 780.6 eV 的 峰来自 Ba²⁺ 3*d*_{5/2}的结合能,而图 2(c)中 458.9 eV 处 的峰表明了 Ti⁴⁺ 2*p*_{3/2}的结合能。图 2(b)中的峰可 以分解为位于 135.3 eV 和 133.55 eV 的两个峰, 分别对应于 Sr²⁺ 3*d*_{3/2}和 3*d*_{5/2}的结合能。根据 X 射 线衍射的数据也可以计算出 Ba、Sr 和 Ti 的原子数 比大致为 $n(Ba):n(Sr):n(Ti)=1:1:2,表明 Ba_{0.5}$ Sr_{0.5} TiO₃ 样品的成功制备。



图 2 BST 薄膜的 X 射线光电子能谱。(a) Ba 3d, (b) Sr 3d, (c) Ti 2p

Fig. 2 Ba 3d (a), Sr 3d (b), Ti 2p X-ray photoelectron spectroscopy spectrum of BST films

图 3 给出 BST 薄膜的介电系数(a)和介电损耗 (b)随外加电场的变化。测量在室温下进行,采用 的交流信号为 50 mV 和 100 kHz。在测量过程中, 外加电场从+330 kV/cm 扫描至-330 kV/cm。从 图中可以看出,介电系数受到外加电场的强烈影响, 随着外加电场的增加而非线性的减小。BST 薄膜 的介电系数随外加电场的变化率可以用介电可调率 来描述:

$$T = \frac{\varepsilon_{\rm r}(0) - \varepsilon_{\rm r}(E)}{\varepsilon_{\rm r}(0)} \times 100\%,$$

式中 ε_r(0)为零场下的介电系数,ε_r(E)为施加的最 大外加电场下的介电系数。从图中的结果可以推算 出,在 330 kV/cm 的外加电场条件下,BST 薄膜在 室温下具有最高的介电可调率达到 45%。外加电 场对 BST 薄膜的介电损耗也有一定的影响,且在 330 kV/cm 的外加电场范围内,也随着外加电场的 增加而表现非线性的降低。对于应用到可调微波器 件的 BST 薄膜来说,低的介电损耗也是一个关键的 参量,因为过高的介电损耗会增大器件的差损和功 耗,极大地破坏器件的性能。





Fig. 3 Variation of permittivity (a) and dielectric loss (b) of the BST thin film as a function of applied electric field 图 4 给出了 Z 扫描的测量结果,其中实线为理



图 4 BST 薄膜的 Z 扫描归一化透射率。(a)闭孔结果,(b) 开孔结果。其中实线是理论曲线

Fig. 4 Normalized transmittance with (a) closed-aperture and (b) open-aperture of BST film by z-scan technology. The solid curves are the theoretical fits to the data

论曲线。闭孔的测量结果有先峰后谷的特征,表明 样品有负的非线性折射率。而开孔结果在焦点处有 峰值,表明样品在测量条件下有非线性饱和吸收的 特性。用同样的方法对基片 MgO 测量表明,其非 线性性质很弱,几乎可以忽略。可以认为图 4 的结 果表明了 BST 薄膜的非线性光学性质。

非线性折射率 n_2 和非线性吸收系数的计算参 见文献[19,20]。非线性折射率 $n_2(m^2/W)$,和三阶 非线性极化率的实部 $\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu})$ 由以下方程给出:

$$n_2 = rac{\lambda \Delta T_{
m p-v}}{0.812(1-s)^{0.25} L_{
m eff} I_0},$$

 ${
m Re}\chi^{(3)} = rac{c n_0^2}{120\pi^2} n_2,$

式中 ΔT_{p-v} 为归一化透射率的峰谷差值, I_{0} 为焦点 处的光强, $L_{eff}=1-\exp(-\alpha L)/\alpha$ 为样品的有效厚度, n_{0} 为样品的线性折射率.通过计算可得样品的 n_{2} 和 $\operatorname{Re}_{\chi}^{(3)}$ 为5.04×10⁻⁶ cm²/kW和6.76×10⁻⁷ esu。

样品的非线性吸收系数 β (m/W) 由以下公式给出:

$$T(z,S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} rac{\left[-q_0(z)
ight]^m}{(m+1)^{3/2}},$$

式中 $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2 / z_0^2)$ 。通过计算可以得到 $\beta = 3.59 \times 10^{-6} \text{ m/W}$ 。

由公式 $Im\chi^{(3)} = \frac{c^2 n_0^2}{120\pi^2 \omega} \beta$,可得到三阶非线性极 化率的虚部为 $Im\chi^{(3)} = 2.03 \times 10^{-7}$ esu。对样品的不 同部分测量,在同样的测量条件下得到同样的结果, 这也说明制备的样品的一致性和测量结果的可靠性。 把得到的结果与文献报道的一些常见氧化物的非线 性光学性质^[21]相比,结果如表 1 所示。说明 BST 薄 膜在本测量条件下有较大的三阶非线性极化率。

表 1 几种氧化物薄膜材料的光学性质

Table 1 Optical properties of several oxide films

Sample	Thickness /nm	Linear refractive index n_0	Nonlinear polarizability $\chi^{(3)}/(10^{-8} \text{ esu})$
BST	110	2.35	0.706
CuO	33.3	1.87	5.7
$\mathrm{Co}_3\mathrm{O}_4$	60.4	1.71	4.60
$Mn_{3}O_{4}$	32.2	1.78	2.80
Cr_2O_3	44.0	1.23	1.90

根据非线性光学原理,高折射率,即高介电常数的材料应该具有大的光学非线性极化率,较高的线性折射率和介电常数使BST薄膜的非线性光学性质非常明显。铁电或介电薄膜材料的非线性增强效应在PbLaTiO₃和SrBi₂Ta₂O₉薄膜光学性质研究中也有表现^[22-23]。另外,薄膜材料,表面和界面效应在光学性质的研究中起着重要的作用。从图2可以看出,样品表面有很多的纳米颗粒和岛,尺寸效应会产生介电和局域场效应,进而由介电和局域场效应产生非线性效应的增强。

4 结 论

用脉冲激光沉积方法在 MgO 基片上制备了表面 光滑、结晶性良好并有单一取向的 Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ 薄 膜。在 330 kV/cm 的外加电场条件下测得 BST 薄膜 的介电可调率达到 45%。用单光束 Z 扫描的方法测 量了样品的三阶非线性光学性质,得到三阶非线性极 化率的实部和虚部分别为 6.76×10^{-7} esu 和 2.03×10^{-7} esu。结果表明, Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ 薄膜有较大的三阶非线性极化率和较好的介电可调制性,可作为一种新型材料在许多光电领域中得到应用。

参考文献

- 1 G. C. Yi, B. A. Block, G. M. Ford *et al.*, Luminescence quenching in Er-doped BaTiO₃ thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(12): 1625~1627
- 2 H. A. Lu, L. A. Wills, B. W. Wessels *et al.*. Second-harmonic generation of poled BaTiO₃ thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(12): 1314~1316
- 3 Tong Zhao, Fan Chen, Huibin Lu *et al.*. Thickness and oxygen pressure dependent structural characteristics of BaTiO₃ thin films grown by laser molecular beam epitaxy[J]. J. Appl. Phys., 2000, 87(10): 7442~7447
- 4 Wang Weitian, Sun Yuming, Dai Zhenghong *et al.*. Third-order optical nonlinearity and preparation of Au-BaTiO₃ composite films by pulsed laser deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1265~1268 王伟田,孙玉明,戴振宏等. Au-BaTiO₃ 复合薄膜的脉冲激光沉

和制备及其非线性光学效应[J]. 光学学报, 2006, **26**(8): 1265~1268

- 5 Dongyi Guan, Zhenghao Chen, Kuijuan Jin *et al.*. Ultrafast nonlinear optical response of Ag: BaTiO₃ composite films at the near-ultraviolet wavelengths[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, 4(6): 370~372
- 6 Xu Xinguang, Mu Xiaodong, Hu Juguang *et al.*. Coupling characteristics of two-wave mixing in different cut type BaTiO₃ [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(6): 771~776 许心光, 牟晓东, 胡居广等. 不同切型 BaTiO₃ 晶体二波耦合特性 研究[J]. 光学学报, 1999, **19**(6): 771~776
- 7 Wensheng Shi, Zhenghao Chen, Ningning Liu *et al.*. Nonlinear optical properties of self-organized complex oxide Ce : BaTiO₃ quantum dots grown by pulsed laser deposition[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(11): 1547~1549
- 8 N. Huot, J. M. C. Jonathan, G. Roosen *et al.*. Two-wave mixing in photo refractive BaTiO₃ : Rh at 1. 06 μm in the nanosecond regime[J]. Opt. Lett., 1997, 22(13): 976~978
- 9 M. Kaczmarek, P. Hribek, R. W. Eason. Near-infrared incoherent coupling and photorefractive response time of 'blue' Rh:BaTiO₃[J]. Opt. Commun., 1997, **136**: 277~282
- 10 Wontae Chang, Louise Sengupta. MgO-mixed Ba_{0.6} Sr_{0.4} TiO₃ bulk ceramics and thin films for tunable microwave applications [J]. J. Appl. Phys., 2002, 92(7): 3941~3946
- 11 Wontae Chang, James S. Horwitz, Adriaan C. Carter *et al.*. The effect of annealing on the microwave properties of Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74** (7): 1033~1035
- 12 Zhang Beisun, Zhang Tianjing, Jiang Juan *et al.*. Preparation and optical properties of BST thin films by the sol-gel processing[J]. *Electronic Components* & *Materials*, 2004, **23**(12): 1~3 张柏顺,章天金,江 娟等. 钛酸锶钡薄膜的制备及其光学特性研究[J]. 电子元件及材料,2004, **23**(12): 1~3
- 13 T. J. Zhang, H. Ni, W. Wang. Preparation and characterization of epitaxial-grown Ba_{0.65} Sr_{0.35} TiO₃ thin films by the sol-gol process on Pt/MgO substrates [J]. J. Mater Synth Process, 2002, 10(1): 17~21
- 14 C. S. Chem, S. Liang, Z. Q. Shi. Heteroepitaxial growth of Ba_{1-x} Sr_xTiO₃/YBa₂Cu₃O_{7-x} by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition [J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(23): 3181~3183

15 Zhou Youhua, Zheng Qiguang, Yang Guang et al.. A-axis oriented Bi₄ Ti₃O₁₂ thin films deposited on Si (111) by femtosecond laser ablation[J]. Chin. J. Lasers, 2006, 33(6): 832~836

周幼华,郑启光,杨 光等.飞秒脉冲激光沉积 Si 基 a 轴择优取向的钛酸铋铁电薄膜[J].中国激光,2006,**33**(6):832~836

- 16 Zhou Youhua, Lu Peixiang, Long Hua *et al.*, β-FeSi₂/Si(111) thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(9): 1277~1281 周幼华,陆培祥,龙 华等. 脉冲激光沉积β-FeSi₂/Si(111)薄膜
- 的工艺条件[J]. 中国激光, 2006, **33**(9): 1277~1281 17 W. T. Wang, Z. H. Chen, G. Yang *et al.*. Resonant absorption quenching and enhancement of optical nonlinearity in Au:BaTiO₃ composite films by adding Fe nanoclusters[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(10): 1983~1985
- 18 Weitian Wang, Guang Yang, Zhenghao Chen et al.. Nonlinear refraction and saturable absorption in Au: BaTiO₃ composite films

[J]. Appl. Opt., 2003, 42(27): 5591~5595

- 19 Mansoor Sheik-Bahae, Ali A. Said, Tai-huei Wei et al.. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. IEEE J. Quant. Electron., 1990, 26(4): 760~768
- 20 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. van Stryland. Highsensitivity, single-beam n₂ measurements[J]. Opt. Lett., 1989, 14(17): 955~957
- 21 Massanori Ando, Kohei Kadono, Masatabe Haruta *et al.*. Large third-order optical nonlinearities in transition-oxides metal [J]. *Nature*, 1995, **374**: 625~627
- 22 W. F. Zhang, Y. B. Huang, M. S. Zhang. Optical properties of ferroelectric (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **158**: 185~189
- 23 W. F. Zhang, M. S. Zhang, Z. Yin *et al.*. Nonlinear optical absorption in undoped and cerium-doped BaTiO₃ thin films using Z-scan technique [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 76 (8): 1003~1005

慕尼黑上海激光、光电展绽放浦东

2008 年 3 月 18 日,第 3 届慕尼黑上海激光、光电展(LASER. World of Photonics China 2008)在上海新国际博览中心盛 大召开,来自科技部、中国科学院、上海市的各级领导及企业界的嘉宾出席了开幕式。本次展会历时 3 天,共有来自 16 个国家 和地区的 206 家展商参加了本次展会。自 2006 年首次举办以来,短短两年时间,该展会已经成为行业内顶尖级展会。



上海国际信息化博览会开幕式

1. 加盟上海国际信息化博览会,创建更大展示平台

由上海市信息化委员会、上海市浦东新区人民政府共同主办 的上海国际信息化博览会旨在为业界搭建一个紧跟世界 IT 发展 方向,引进先进技术和设备的平台,并逐步发展成为具有影响力 的区域专业品牌展览会。为了更好地促进上海信息化和信息产 业发展,2008上海国际信息化博览会力邀上海三大顶尖电子行 业展一慕尼黑上海电子展、SEMICON China、CPCA Show 倾力加 盟,与慕尼黑上海激光、光电展一起,共同打造一个 12 万平米的 光电子产业链展示平台。

2. 展会凸显品牌,规模再创新高

随着前两届慕尼黑上海激光、光电展的成功举办,此次展会 已经成为国内外激光企业在中国推广新产品、宣传品牌形象的首 选。本次展会上,世界著名的光电企业悉数登场,如德国通快、罗

芬、肖特;美国相干、理波、恩耐;英国 GSI;全球领先的光电半导体制造商 OSRAM,激光打标与机械打标的高科技公司镭射沃 和 Telesis;民族激光企业代表的大族激光、楚天激光、华工激光、华北光电、大陆激光;还有众多新展商的积极加盟,包括韩国 伊欧、欧瑞康、IPG、海洋光学等。本次激光、光电展的展出面积再创新高,整体面积翻了一番,达到 11500 平方米。

3. 深入洞悉行业现状,探索发展新路

展会期间,除了丰富的产品展示外,同期举办的会议也是精彩纷呈。本次激光、光电展期间,主要举办了两场相关行业研讨 会和论坛。"光学前沿一2008′激光技术论坛暨'2007 中国光学重 要成果'发布会"以及"第三届国际应用激光技术中国研讨会 (LPC 2008)",分别集中研讨了激光加工技术、光学元件以及激光 技术目前的发展与未来的趋势,以及关于当前激光器技术的前沿 进展与面临的挑战。主要报告有中国科学院物理研究所许祖彦 院士的《深紫外全固态激光技术及其应用》,中国科学院上海光 机所陈卫标研究员的《空间应用的全固态技术》,中国科学院物理 研究所魏志义研究员的《飞秒激光技术的新进展》,中国工程物理 研究院激光聚变研究中心张小民研究员《高功率激光驱动器现状 与发展趋势》,哈尔滨工业大学王骐教授的《毛细管放电软 X 光及 其应用》。



科技部副部长曹健林、中国科学院副院长江绵恒、 中科院上海光机所所长朱健强参观展会

808