

# 掺镧钛酸铋薄膜光学特性的研究

马 颖<sup>1,2</sup> 杜凤娟<sup>1</sup> 阳生红<sup>1</sup> 张日理<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中山大学理工学院,光电材料与技术国家重点实验室,广东 广州 510275)  
<sup>2</sup>广州大学物理与电子工程学院,广东 广州 510006)

**摘要** 采用化学溶液沉积法和快速退火工艺在石英玻璃衬底上成功地制备了掺镧钛酸铋(BLT)铁电薄膜。X射线衍射测量显示,生长在石英玻璃衬底上的 BLT 薄膜结晶良好,BLT 薄膜的透射光谱测量显示生长在石英玻璃衬底上 BLT 薄膜在近红外具有较高透过率。通过对 BLT 薄膜椭圆偏光谱测量分析研究,得到了 BLT 薄膜在 300 ~ 1000 nm 光谱范围的折射率和消光系数谱;采用 632.8 nm He-Ne 激光器,通过电致双折射方法对生长在石英玻璃衬底上的 BLT 薄膜的电光性能进行测量,发现了 BLT 薄膜电致双折射的变化  $\Delta n$  与所加电场  $E$  呈平方关系,BLT 薄膜的二次电光系数  $R = 1.48 \times 10^{-18} (\text{m/V})^2$ 。

**关键词** 薄膜光学; 光学常数; 电光效应; 掺镧钛酸铋

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS200929s1.0161

## Optical Properties of Lanthanum-Substituted Bismuth Titanate Thin Films

Ma Ying<sup>1,2</sup> Du Fengjuan<sup>1</sup> Yang Shenghong<sup>1</sup> Zhang Yueli<sup>1</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China

<sup>2</sup> School of Physics and Electronic Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, Guangdong 510006, China

**Abstract** Lanthanum-substituted bismuth titanate (BLT) thin films were deposited on fused silica substrates by chemical solution deposition method. The crystallinity of BLT was examined by X-ray diffraction. The optical properties of the BLT thin films have been investigated by optical transmission spectra and spectroscopic ellipsometry. The refractive index  $n$  and the extinction coefficient  $k$  of the BLT thin films were obtained. The birefringent shift as a function of applied voltage of BLT thin films on fused silica was measured. The BLT samples showed a quadratic response and quadratic electro-optic coefficient  $R = 1.48 \times 10^{-18} (\text{m/V})^2$  was gotten at He-Ne laser 632.8 nm.

**Key words** thin film optics; optical constants; electro-optic effect; lanthanum-substituted bismuth titanate

## 1 引 言

铁电薄膜具有优良的铁电、压电、热释电、电光及非线性光学特性,在铁电存储器,电光开关,微驱动器 and 光集成等方面具有广泛的应用研究前景。铋系层状结构铁电材料具有较大的剩余极化强度和较好的耐疲劳特性,在非挥发性铁电存储器(NvFRAMs)上有很大的应用前景。近年来铋系层状结构材料作为一类无铅环保铁电材料越来越受到

人们重视。掺镧钛酸铋(BLT)具有大的剩余极化强度和较低的热处理温度,是一类非常重要的无铅铁电薄膜材料。目前人们已对 BLT 薄膜的电学性能进行了广泛的研究<sup>[1,2]</sup>,但对其光学性质和电光特性的报道相对较少<sup>[3]</sup>。

薄膜制备方法有多种,如:溶胶-凝胶(Sol-gel)、化学溶液沉积法(CSD)、磁控溅射、激光沉积(PLD)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)等方法。

**基金项目:** 国家自然科学基金(50372085)、广东省自然科学基金(8151027501000068)和广东省科技计划项目(2008B010600041)资助课题。

**作者简介:** 马 颖(1964—),女,讲师,主要从事薄膜光学特性方面的研究。E-mail: stszyl@mail.sysu.edu.cn

其中,化学溶液沉积法具有合成温度低、化学计量比准确、均匀性好、易于掺杂改性、工艺简单、成本低和成膜面积大、厚度易控制等优点,是目前制备铁电薄膜较常用的一种方法。本文采用化学溶液沉积法在 Si 衬底和石英玻璃衬底上制备出了结晶较好的 BLT 薄膜,通过 X 射线衍射仪(XRD)、分光光度计、椭圆偏谱仪和电致双折射方法对 BLT 薄膜结晶情况、光学常数及二次电光参数进行了测量研究。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

以分析纯的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、化学纯的钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 作为配置前驱体的原材料,以分析纯的冰醋酸 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 为溶剂、分析纯的乙二醇甲醚 $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 为稳定剂。把一定质量的硝酸铋、硝酸镧分别溶于冰醋酸,放在磁流搅拌器上搅拌两个小时,待硝酸铋、硝酸镧充分溶解后,使两者在  $70^\circ\text{C}$  下混合,混合后继续搅拌 20 min,然后把钛酸丁酯慢慢滴入混合溶液,在  $80^\circ\text{C}$  下搅拌半个小时,冷却至室温,得到均一、稳定的浅黄色透明的前驱体溶液,最后用乙二醇甲醚调整溶液浓度到  $0.1\text{ mol/L}$ 。

采用旋涂法,用 KW-4A 型台式匀胶机以转速  $3600\text{ r/min}$  在清洗过的 Si(100)衬底上涂膜 30 s,将所获得的湿膜置于快速热处理装置中,在  $170^\circ\text{C}$  下烘烤 5 min,除去湿膜中的 C、H 成份,然后在  $370^\circ\text{C}$  下加热 5 min,分解薄膜中的残余有机物,重复该过程一次;然后把非晶膜在  $700^\circ\text{C}$  下退火 5 min。为了增加薄膜厚度,以上过程为一个周期,重复该周期 4 次,得到了厚度约为  $400\text{ nm}$  的 BLT 薄膜。

### 2.2 样品测量

对制备出的 BLT 电光薄膜分别进行了 X 射线衍射、椭圆光谱和电光测量研究。X 射线衍射采用日本 RIGAKU 厂家的 D/MAX 2200 VPC 型 X 射线衍射仪,测量电压和电流分别为  $40\text{ kV}$  和  $20\text{ mA}$ ,测量时使用 Cu 靶,波长为  $0.154056\text{ nm}$ ;透射光谱采用日本 UV-3101PC 型分光光度计;椭圆光谱测量采用美国的 Woollam 公司的 M2000U 型椭圆偏仪,测量范围  $300\sim 1000\text{ nm}$ 。BLT 薄膜电光测量采用 Adachi<sup>[4,5]</sup>所叙述的电致双折射方法,图 1 为实验示意图,首先调整起偏器和补偿器的位置,使得入射到样品上光的偏振方向与所加电场方向成  $45^\circ$ ,以保证 Wollaston 棱镜后输出的两束偏振方向相互垂直

的  $s$  光和  $p$  光的光强相等,然后对样品加电场,测量  $s$  光和  $p$  光光强差值信号。

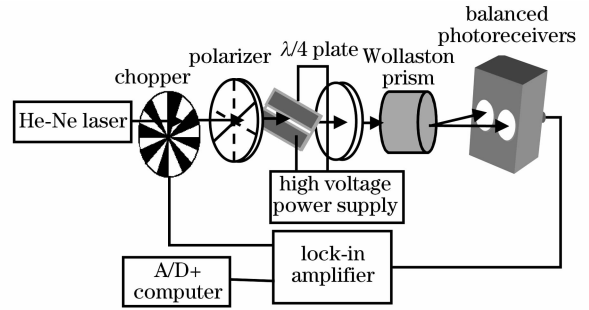


图 1 电光效应测试示意图

Fig. 1 Experimental setup to measure the electro-optic effect

## 3 结果与分析

### 3.1 X-射线测量

图 2 给出了 BLT 薄膜 X 射线衍射  $I \sim 2\theta$  扫描曲线。结果显示,生长在石英玻璃衬底上在  $700^\circ\text{C}$  下退火的 BLT 薄膜的各衍射峰明显,呈现(117)、(020)择优取向,薄膜已完全晶化,且没有出现烧绿石相或其他杂相。

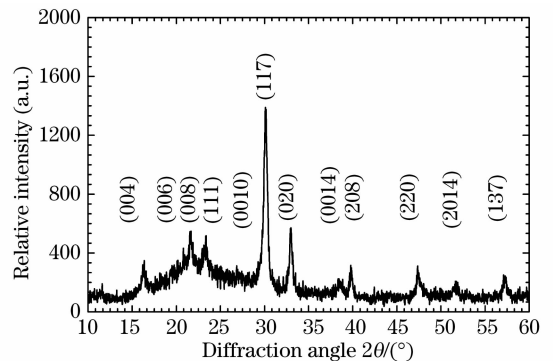


图 2 生长在石英玻璃衬底上 BLT 薄膜的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray patterns of BLT on (001) MgO substrate

### 3.2 光学常数测量

采用日本 UV-3101PC 型分光光度计对生长在石英玻璃衬底上 BLT 薄膜透射谱进行了测量,其结果如图 3 所示。可以看出,BLT 薄膜在近红外有较高的透射率。

椭圆光谱测量是测定光与样品相互作用后偏振状态变化的一种非破坏性的光谱技术,它既能获得薄膜厚度,又能同时获得薄膜的折射率和消光系数随波长的变化关系,而无须利用 Kramers-Kronig 色散积分从其中之一去求另一个。椭圆测量的公式为

$$r_p/r_s = \tan\Psi e^{\Delta} \quad (1)$$

式中  $r_p(r_s)$  是偏振光在与入射面水平(垂直)方向的

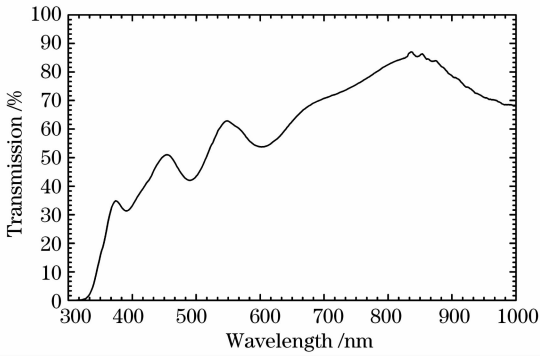


图 3 生长在石英玻璃衬底上 BLT 薄膜透射谱  
Fig.3 Transmission spectra of BLT thin film on fused silica substrate

菲涅耳反射系数,  $\Psi$  和  $\Delta$  称为椭偏参数,均以角度量度( $0 < \Psi < \pi/2$ ,  $0 < \Delta < 2\pi$ )。

椭偏光谱测量采用美国的 Woollam 公司的 M2000U 椭偏光谱仪,实验中选用入射角为  $70^\circ$ ,波长范围为  $350 \sim 1000$  nm。采用椭偏光谱数据反演法<sup>[6,7]</sup>,选用有吸收的 Cauchy 模型对测量得到 BLT 椭偏参数谱进行分析研究,由 BLT 椭偏参数谱分析研究得到了 BLT 薄膜的折射率和消光系数谱,如图 4 所示。在  $632.8$  nm 处, BLT 薄膜折射率和消光系数分别为  $2.66$  和  $0.0013$ 。

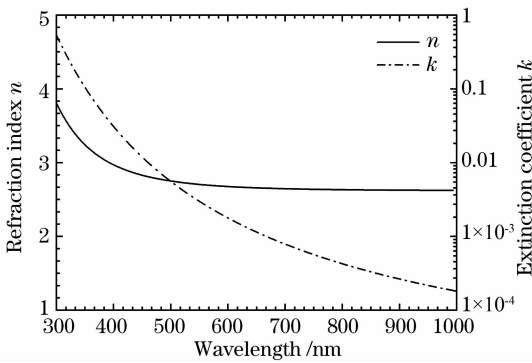


图 4 椭偏光谱测量得到的 BLT 薄膜  
折射率  $n$  和消光系数  $k$

Fig.4 Refractive index  $n$  and the extinction coefficient  $k$  of the BLT thin film by spectroscopic ellipsometry

### 3.3 电光测量

对于电光薄膜,当对其施加电压后,由于其本身存在着电致双折射效应,必然会引起薄膜的双折射率发生变化,而薄膜双折射率变化则会造成透射  $s$  光和  $p$  光光强发生变化,最后通过差分探测器,锁相放大器,数据采集系统在计算机上检测到这种微弱的差值信号  $\Delta I$ 。由实验测得的  $s$  光和  $p$  光光强差值信号  $\Delta I$  与单路光强的比值得到两路光相位延迟

差  $\Delta\delta$ ,再由相位延迟差  $\Delta\delta = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta n \cdot d$ ,由此可以计算得到 BLT 电光薄膜电致双折射的变化  $\Delta n$ ,图 5 给出 BLT 薄膜电致双折射的变化  $\Delta n$  随外加电场的变化关系。由图 5 可以得到 BLT 薄膜存在一个  $E_c$  约为  $2.3 \times 10^6$  V/m 的矫顽电场,在矫顽场以上, BLT 薄膜电致双折射变化  $\Delta n$  与所加电场  $E$  的平方成正比,这主要是因为 BLT 电光薄膜是处于多畴状态,而非单畴。由 BLT 电光薄膜电致双折射变化  $\Delta n$  与所加电场  $E$  的关系式可写成<sup>[6]</sup>

$$\delta(n) = R(E - E_c)^2. \tag{2}$$

通过(2)式可计算得到 BLT 薄膜二次电光系数  $R = 1.48 \times 10^{-18} (\text{m/V})^2$ 。

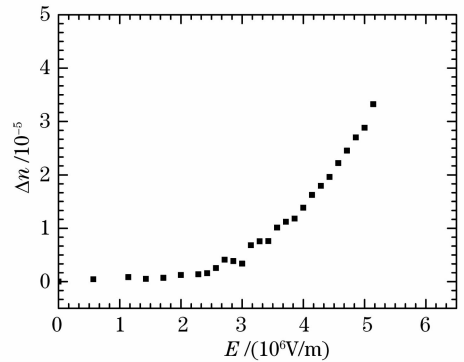


图 5 BLT 电光薄膜的双折射率变化  $\Delta n$   
与外加电场  $E$  之间关系

Fig.5 Measured birefringent shift as a function of applied voltage of BLT thin films

## 4 结 论

用化学溶液沉积法和快速退火工艺在石英玻璃衬底上成功生长、制备出了 BLT 薄膜。X 射线衍射分析显示,生长制备出的 BLT 薄膜结晶良好,且显现(117)择优取向。BLT 薄膜的透射光谱显示生长在石英玻璃衬底上 BLT 薄膜在近红外具有较高透过率;并进一步通过 BLT 薄膜椭偏光谱测量研究,得到了 BLT 薄膜在  $300 \sim 1000$  nm 光谱范围的折射率和消光系数谱,在  $632.8$  nm 处其折射率和消光系数分别为  $2.66$  和  $0.0013$ 。采用  $632.8$  nm 的 He-Ne 激光器,通过电致双折射方法测量得到了 BLT 薄膜电致双折射的变化  $\Delta n$ ,其结果显示 BLT 薄膜电致双折射的变化  $\Delta n$  与所加电场  $E$  的平方成正比,二次电光系数  $R = 1.48 \times 10^{-18} (\text{m/V})^2$ 。此研究为 BLT 薄膜在光集成、光开关及电光器件方面的应用提供了依据。

## 参 考 文 献

- 1 B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu *et al.*. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories [J]. *Nature*, 1999, **401**: 682~684
- 2 T. Watanabe, H. Funakubo. Effect of cosubstitution of La and V in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films on the low-temperature deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**: 100~102
- 3 Z. G. Hu, Y. W. Li, F. Y. Yue *et al.*. Temperature dependence of optical band gap in ferroelectric  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films determined by ultraviolet transmittance measurements [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 221903~221905
- 4 H. Adachi, T. Kawaguchi. Electro-optic effects of (Pb, La) (Zr, Ti)  $\text{O}_3$  thin films prepared by rf planar magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **42**: 867~868
- 5 T. M. Graettinger, S. H. Rou, M. S. Ameen *et al.*. Electro-optic characterization of ion beam sputter-deposited  $\text{KNbO}_3$  thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 1964~1966
- 6 Mo Dang. Solid State Optics[M]. Beijing: Higher Education Press  
莫 党. 固体光学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996
- 7 Sun Zhaoqi, Cao Chunbin, Song Xueping *et al.*. Study on ellipsometric spectra of ITO film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28** (2): 403~408  
孙兆奇, 曹春斌, 宋学萍等. 氧化铟锡薄膜的椭圆光谱研究[J]. 光学学报, 2008, **28** (2): 403~408
- 8 D. Y. Kim, J. J. Choi, H. E. Kim. Electro-optic characteristics of (001)-oriented  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 1455~1457