

以 MgO 为缓冲层的硅基铌酸锶钡薄膜取向特性与其波导结构的设计研究*

曹晓燕 叶 辉

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江大学, 杭州 310027)

摘 要 采用溶胶-凝胶法在 Si(100) 基片上制备出择优取向的 MgO 薄膜, 随后在其上生长出具有择优取向的铌酸锶钡铁电薄膜. 实验发现, MgO 缓冲层的应用可以大大提高 SBN 薄膜的择优取向性能. 同时, 用五层对称理想波导耦合模理论, 以 SBN 为波导层, 分析了波导损耗与厚度的关系. 通过对计算出的理想结果与实际相结合, 以及对 SBN 在生长过程工艺与损耗关系的研究, 制备出高质量、低损耗的 SBN 薄膜, 为在电光波导调制器等微系统中的应用打下良好的基础.

关键词 铌酸锶钡; MgO 缓冲层; 损耗

中图分类号 O-04 **文献标识码** A

0 引言

复合钨青铜型结构的铌酸锶钡 ($Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$, 或 SBN: x) 具有比较大的电光系数和较高的光折变灵敏度, 单晶 SBN25、50、60、75 的电光系数分别约为 41, 205, 420 和 1300 pm/V^[1]. 用脉冲激光沉积 (PLD) 制得的 SBN60 和 75 薄膜的电光系数也已分别达到 350^[2] 和 844 pm/V^[3]. O. Kwon, O. Eknayan 等人^[4] 曾在 LiNbO₃, LiTaO₃ 和 SBN 单晶上用磁控溅射的方法在衬底表面沉积金属薄膜, 形成了静力诱导应变的电光调制器. 测得三者的半波电压分别为 3.5 V, 5.0 V, 0.25 V. 0.25 V 是目前为止有报道的最低的晶体半波电压. 而且, 其中 SBN60 ($Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$) 电光调制器的传播损耗可以降到 0.2 dB/cm 以下. 可见, 使用 SBN60 晶体制成的低电压低损耗的电光调制器有着非常诱人的应用前景. 但是, SBN 晶体的生长过程中, 常有开裂、条纹和折射率不均匀等问题, 生长大尺寸、透明无条纹的 SBN 晶体技术难度大, 且价格甚高. 因此, 采用各种不同的薄膜制备技术生长异质外延的 SBN 薄膜成为拓展晶态 SBN 材料、实现波导调制器应用的有效途径.

目前, 人们通常选用 Si(100)、MgO(100) 单晶作为衬底制备 SBN 薄膜. 因为, SBN(100) 晶面的晶格常数 $a_0 = 0.3935$ nm, 而 Si、MgO 的晶格常数分别为 0.543 nm 和 0.421 nm, 失配率 M_c 分别为 37.1 和 6.34. 实验已经证明, 在相同的条件下在 MgO、Si 单晶上生长 SBN 薄膜, 前者的薄膜择优取向性能明

显好于后者^[5,6]. 这是因为 SBN 与半导体材料 Si 在物理化学性质上存在更大的差别, 直接将它沉积在 Si 衬底上出现的诸如互扩散反应、晶格失配以及热膨胀系数不同造成铁电 (或超导) 性能恶化现象会更严重. 但是在制备高性能的光电集成器件过程中, 在半导体 (如 Si 和 GaAs) 衬底上生长高质量的光电功能薄膜具有更加实用化的意义; 而且, MgO 单晶的价格甚高, 不适于大面积应用. 为了解决这个问题, 人们引入了 MgO 薄膜作为缓冲层材料. 如 J. Yoon 等就在 MgO(111) 薄膜上成功的外延生长出性能优良的 LiNbO₃ 铁电薄膜^[7]. 这是由于 MgO 与常用半导体衬底材料 Si 的晶格常数等关键性质很接近; 更重要的是, MgO 具有相对较低的折射率 ($n_D = 1.73$), 解决了由于折射率的不匹配导致直接沉积到 Si 基板的铁电薄膜无法形成波导器件的难题 (SBN 的 $n_D = 2.31$, Si 的 $n_D = 3.4$). 但是到目前为止, 还没有有关用氧化镁作铁电薄膜铌酸锶钡的缓冲层以及缓冲层对 SBN 薄膜晶体择优取向生长的报道. 本文采用 Sol-Gel 法, MgO 作为缓冲层, 在硅基板上生长出取向性良好的 SBN 薄膜, 并将此作为一种材料体系的中间层, 结合 MgO 作为缓冲层, 以五层对称理想波导耦合模理论为基础, 分析了中间层的损耗与本身厚度、MgO 厚度的关系. 通过计算, 给出 SBN 薄膜理想状态下与缓冲层 MgO 的最佳匹配关系.

2 薄膜的制备

到目前为止, 关于 SBN 薄膜的制备及性能研究报道比较多, 诸如激光脉冲沉积、化学气相沉积、金属有机物化学气相沉积、分子束外延、溶胶-凝胶、原子层外延等. 其中, 溶胶-凝胶法能够精确控制薄膜

*浙江省自然科学基金(500077)资助项目
Tel: 0571-87951190 Email: cswallowprc@hotmail.com
收稿日期: 2003-04-24

组分,易获得均匀的、大面积的厚度可以调节的薄膜,且基板形状不受限制;并且具有设备简单、成本低、易于操作等优点. 首先,用金属钡、金属锶及氯化铈加氢氧化钾分别与过量的乙二醇甲醚(2-methoxyethanol)反应,配制出一定浓度的钡、锶和铈醇盐;将这三种醇盐按一定比例混合得到 SBN60 混合溶胶. MgO 溶胶的获得也是采用金属 Mg 作为先驱体,与乙二醇甲醚反应得到. 所有制备过程都在纯氩气氛保护下进行. 其次,使用甩胶(Spin-Coating)法,将 Mg 醇盐均匀地涂于 Si(100) 基片上,转速控制在 3000 r/min,时间为 30 s. 然后将样品置于快速热处理装置(RTP)中,350℃加热 60 s,分解湿膜中的残余有机物;在 900℃加热 120 s,使薄膜结晶. 利用多次涂覆湿膜并进行热处理的方法最终得到所需厚度的 MgO 薄膜. 得到所需厚度后,将样品重新置于 RTP 中,在原来的退火温度下热处理 10~15 min. 最后,在有 MgO 缓冲层的基板上用相同的方法镀上 SBN60 薄膜.

样品的晶体结构特性用 X 射线衍射仪(XD-98, Philip 的 x 光管)测定,使用 CuK α 线(Rigaku D/max 2550PC)测定薄膜晶体摇摆曲线(Rocking Curve). 薄膜的表面结构特征用原子力显微镜(日本精工, SPI3800A, DFM)获得.

3 结果与讨论

3.1 SBN 薄膜的生长

图 1 显示的是在 Si(100) 衬底上生长的 MgO 薄膜的 X 射线衍射图,在图上能够清晰地看见 MgO 的(111)衍射峰,而且 MgO 其他方向的取向已经被抑制. 由于甩胶暴露在大气中进行,在 MgO 的生长过程中,硅衬底上很容易被吸附一层氧,在 Spin-Coating 时 MgO 分子就会选择一层 Mg、一层 O 的形式交替生长在 Si(100) 的表面,构成了 MgO(111)

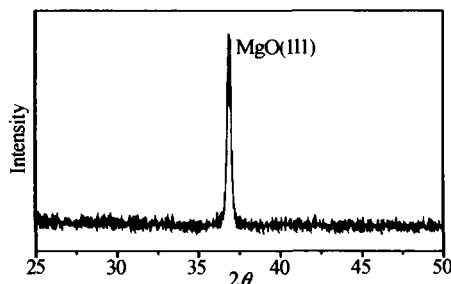


图 1 MgO 薄膜在 Si(100) 基板上的 X 射线衍射
Fig. 1 XRD patterns of MgO films deposited at Si(100) substrates

的择优取向,而不是同一层表面上 Mg、O 交替排列的(100)生长形式. 由此可见,使用溶胶-凝胶法能够在 Si(100) 衬底上生长出(111)高度择优取向的 MgO 薄膜. 图 2 显示的是 SBN60 薄膜(300 nm 左右)分别在 Si(100) 以及 Si(100)/MgO(111) 衬底上生长的 X 射线衍射图谱,从图中可以看出,加了 MgO 薄膜(100 nm 左右)的 SBN60(001) 和(002) 取向得到了明显的加强,杂峰的生长同时受到了抑制.

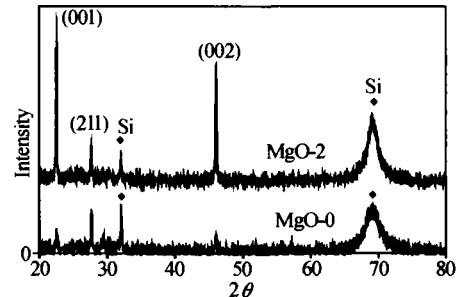


图 2 SBN60 薄膜在有/没有 MgO 缓冲层 Si(100) 基板上的 X 射线衍射

Fig. 2 XRD patterns of SBN60 films deposited on Si(100) substrates with/without MgO bufferlayer

图 3 显示的是图 2 两个样品(001) 峰的 X 射线摇摆曲线. 由图可以清晰的看出,加了 MgO 缓冲层的强度要比没加的大很多. 一般来说,摇摆曲线峰值的半高宽能够较好地反映出晶体的取向性能. 通过高斯拟合,得到两者的半高宽分别为 4.45°、4.73°,说明薄膜在(001) 方向的取向性还可以,而且加了 MgO 缓冲层的半高宽有一定的减小,晶体的取向性得到了相应的改善.

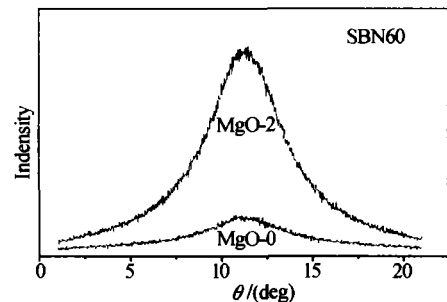


图 3 SBN60 薄膜在有/没有 MgO 缓冲层 Si(100) 基板上的(001) 面摇摆曲线

Fig. 3 Rocking curve of the (001) X-ray peak of SBN60 thin films on Si(100) substrates with/without MgO bufferlayer

图 4 是不加缓冲层(a) 和加缓冲层(b) 的 SBN 薄膜的原子力显微镜图. 比较可得,加了缓冲层的 SBN 薄膜比不加的择优取向更清晰,表面粗糙度减小了 1/3,而晶粒尺寸却大了一倍.

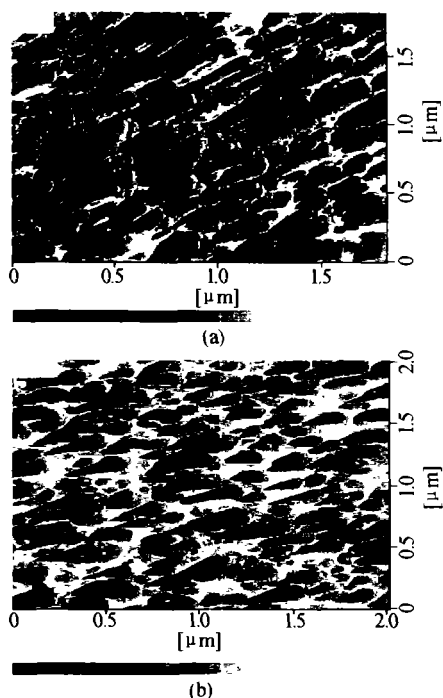


图4 SBN60 薄膜的原子力显微镜. (a) 没有 MgO ($R_a = 9.8 \text{ nm}$, mean size = $2.6 \times 10^4 \text{ nm}^2$), (b) 有 MgO ($R_a = 3.6 \text{ nm}$, mean size = $5.2 \times 10^4 \text{ nm}^2$)

Fig. 4 AFM images of a-(100) oriented SBN 60(10) film ($R_a = 9.8 \text{ nm}$, mean size = $2.6 \times 10^4 \text{ nm}^2$), b-SBN60(10) MgO(2) film ($R_a = 3.6 \text{ nm}$, mean size = $5.2 \times 10^4 \text{ nm}^2$)

3.2 损耗与厚度关系的探讨

目前,影响铁电薄膜在集成光电子器件上实用化的主要因素是目前制备的铁电薄膜光学损耗较大.薄膜的光学损耗主要来源于光吸收损耗、漏电损耗、散射损耗和薄膜表面粗糙度^[8].对 SBN 薄膜电光器件而言,传输损耗的原因主要是生长材料 SBN 外延取向性不好使得不同取向的晶粒以及晶界引起对光的散射、吸收和薄膜表面的弯曲及粗糙度的增大等问题.生长出具有良好择优取向的薄膜是降低损耗的有效途径.若铁电薄膜的光学损耗能降到 1 dB/cm 以下,即可望实现器件实用化.

由于在硅与 SBN 之间引入的 MgO 缓冲层不仅能够很好地改进铁电铌酸锶钡薄膜(001)方向的取向性能,而且由于 Si、MgO、SBN 折射率的匹配,MgO 和 SBN 本身就可以构成一个良好的波导结构.本文通过膜层设计、模拟计算,得到一定损耗值范围内的各层薄膜厚度值,来调节缓冲层和铁电薄膜的厚度,从理论上有效地控制光在波导中的传播损耗,从而为平面型电光波导调制器件的设计打下基础.

波导层 SBN 折射率为 $n_1 = 2.31$ ^[9],缓冲层为氧化镁,其折射率为 $n_2 = 1.73$. 而外部的电导层使用金,当工作波长 $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ 时, $n_3 = 0.408 - i8.305$. 波导层厚度 c ,缓冲层厚度为 d . 为简单起见,讨论

仅考虑基模. 相应的模式本征方程为^[10]

$$\kappa_1 a = \tan^{-1} \left\{ \eta_{12} \frac{p_2}{\kappa_1} \tanh \left[\tanh^{-1} \left(\eta_{23} \frac{p_3}{p_2} \right) + p_2 (b - a) \right] \right\} \quad (1)$$

Kaminow^[11]对几种具体的波导结构编排了计算机程序,利用牛顿法在复平面上经过若干次叠代就可求得复超越方程(1)的解,可得 SBN 电光波导的复数传播常数 $\beta = \beta' + i\beta''$. 波导中的损耗主要由传播常数 β 的虚部来表征. 随后,以缓冲层厚度 d 为参变量,绘制出波导损耗系数随波导层厚度 c (μm) 变化的曲线如图 5 所示. 由图可知,波导的损耗随着缓冲层厚度 d 和波导层厚度 c 的增大而逐渐减小,趋向于零;在相同条件下,TE₀ 的损耗比 TM₀ 的小很多;MgO 缓冲层厚度的轻微增加就可以引起损耗的大幅度降低. 由于薄膜的生长缺陷会随着膜厚的增长而增加,所以在 SBN 薄膜的生长实验中,可以适当增加 MgO 的厚度,降低 SBN 的膜厚,以此来达到降低更多损耗的目的. 这些为以 MgO 作为缓冲层的 SBN 薄膜的制备生长提供了重要的参考依据.

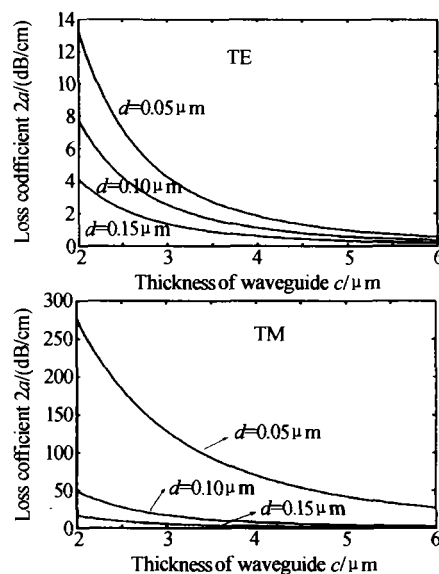


图5 TE₀/TM₀ 模损耗与波导层和缓冲层厚度的关系曲线
Fig. 5 The curves of loss coefficient for mode, as a function of the thickness of waveguide layer

4 结论

1) 采用溶胶-凝胶法在 Si(100) 基片上可以制备出以 MgO 为缓冲层的具有良好取向的单晶结构 SBN 薄膜. 发现 MgO 缓冲层可以极大改善 SBN 薄膜(001)方向的择优取向性.

2) 使用 X 射线衍射、摇摆曲线、原子力显微镜等多种测试手段研究了薄膜微结构与薄膜厚度、缓冲层之间的关系.

3)以SBN作为波导层,MgO作为缓冲层,设计了具有五层对称的薄膜波导结构,通过计算,给出SBN波导理想状态下与MgO缓冲层的最佳匹配关系.通过对计算出的理想结果与实际相结合,以及对SBN实用化与损耗关系的研究,制备出了高质量SBN薄膜,为其在电光波导调制器等微系统中的应用打下良好的基础.

参考文献

- Xu Y H. Ferroelectrics materials and their Applications. Amsterdam; Elsevier Science Publishers, 1991. 81 ~ 85
- Trivedi D, Tayebati P, Tabat M. Measurement of large electro-optic coefficients in thin films of strontium barium niobate ($\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$). *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(23): 3227 ~ 3229
- Tayebati P, Trivedi D, Tabat M. Pulsed laser deposition of SBN:75 thin films with electro-optic coefficient of 844 pm/V. *Appl Phys Lett*, 1996, **69**(8): 1023 ~ 1025
- Kwon O, Eknayan O, Taylor H F, *et al.* Low-voltage electro-optic modulator in SBN:60. *Electronics Letters*, 1999, **35**(3): 219 ~ 220
- Ye H, Minde H, Mak C L, *et al.* Relationship of microstructure and thickness in ferroelectric Strontium Barium Niobate thin film. *Optical Instruments*, 2001, **23**(5-6): 193 ~ 197
- Ye H, Melanie M T Ho, Mak C L, *et al.* Microstructure and electrooptical properties of strontium barium niobate thin film. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(10): 1170 ~ 1175
- Yoon J, Kim K. Growth of highly textured LiNbO_3 thin film on Si with MgO buffer layer through sol-gel process. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(18): 2523 ~ 2525
- Jiwei Z, Lingbing K, Liangying Z, *et al.* Structure and heat treatment characteristics of sol-gel deposited $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ thin films. Proc 9th Inter Symp Electrics, Shanghai: Tongji University Press, 1996. 542
- Koo J, Jang J H, Bae B S, *et al.* Optical and electrical properties of ferroelectric SBN thin films prepared by sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19**: 611 ~ 614
- Junxin F, Zhuangqi C. The physical basis of optical waveguide technology. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1987. 40 ~ 41
- Oral A Y, Mecartney M L. Phase and microstructural development of sol-gel-derived strontium barium niobate thin films. *Journal of Mater Res*, 2000, **15**(6): 1417 ~ 1423

Study of Preferred Orientation Growth of SBN Thin Films with MgO Bufferlayer on the Silicon Substrate and Search of Waveguide Structure

Cao Xiaoyan, Ye Hui

State Key Lab of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Received date: 2003-04-24

Abstract Highly preferred orientation ferroelectric SBN thin films have been grown on MgO-buffered Si(100) substrate with the Sol-Gel method. The results show that the preferred orientation of SBN film can be considerably improved by adding the MgO buffer layer. Based on the theory of ideal five layers symmetrical waveguide-coupling film, this paper analyses the relationship of the optical loss and the thickness of the waveguide layer and the MgO-buffered layer. After investigating the connection between artwork and loss during SBN growth, single-crystal SBN ferroelectric thin film can be developed on Si(001) substrate with outstanding orientation. Therefore we can employ SBN having large E-O coefficient as electro-optical waveguide and make good use of it in micro system.

Keywords Strontium barium niobate; MgO buffer layer; Optical loss

Cao Xiaoyan was born in July 1979. She received her B. S. degree from the Optical Engineering Department of Zhejiang University in 2001, and is studying in the same Department. Now she is doing research work in the field of ferroelectric thin films and sol-gel optics.

