

锆钛酸铅双层膜的铁电及光学特性研究*

赵晓英^{1)†} 刘世建¹⁾ 褚君浩²⁾ 戴 宁²⁾ 胡古今²⁾

1) 上海师范大学数理信息学院, 上海 200234)

2) 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

(2008 年 1 月 25 日收到, 2008 年 3 月 3 日收到修改稿)

采用化学溶液沉积法在 LaNiO_3 涂布的硅晶片上制备了高度(100)择优取向, 表面均匀、平整、致密无裂纹的 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 双层膜. 双层膜具有单一的铁电矿相, 同时拥有良好的铁电性能, 剩余极化强度高达 $64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 平均矫顽场仅为 $43.6 \text{ kV}/\text{cm}$. 棱镜-薄膜耦合实验结果表明 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 双层膜系表现出平板光波导特征, 能够承载四个横电模. 通过求解模式本征方程分别得到了 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 膜层和 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 膜层的折射率及厚度参数.

关键词: 铁电薄膜, 平板光波导, 锆钛酸铅, 棱镜-薄膜耦合

PACC: 7820, 8140, 8270G

1. 引 言

光纤通讯网信息传输容量的剧增, 推动了集成光波导器件向高性能、高密度集成模块方向发展. 其中光波导是全光通讯网中最基本的光传输元件, 也是制作光波导器件的基础. 基于铌酸锂、铌酸钾及钽酸锂等单晶制作的各种波导型光子操控器件^[1-6] 尽管具有响应速度快、传输损耗小的优点, 但功耗大, 尤其是很难与硅基半导体器件直接集成, 限制了它们在集成光子学方面的应用. 因此, 发展一种加工技术能和现有半导体技术相兼容又完全具备上述波导型器件功能的新型光波导成为集成光学研究的主题.

铁电锆钛酸铅 ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, PZT) 材料在很宽的波长范围, 具有高度透明性, 光的透过率可达 99%, 折射率会随 Zr 组分的减少而单调增加; 同时, 它还具有较大的电光系数^[7-16]. PZT 薄膜制备工艺相对简单, 制备成本低, 且制备方法具有多样性, 加工技术也同现有的半导体工艺相兼容. 因此, PZT 材料有望在未来集成光路中获得应用.

根据光波导原理^[17], 两种低折射率介质夹一高

折射率介质的构形是一种最简单的平板光波导. 本文通过 sol-gel 工艺在硅晶片上制作结构为 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 的双层铁电薄膜, 并且对膜系的铁电及光学特性进行分析与研究.

2. 实 验

按照文献 18—21 报道的方法配制浓度为 $0.4 \text{ mol}/\text{L}$ 的 LaNiO_3 (LNO), $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 及 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 前躯体溶液. 利用 sol-gel 镀膜工艺, 先在单晶 Si (100) 晶片上沉积 LNO 薄膜, 然后将 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 前躯体溶液沉积在 LNO 涂布的硅晶片上, 最后在上述衬底上制作 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 膜. 薄膜制备的工艺参数如表 1 所示. 需要说明的是每镀制一层湿的胶凝膜, 立即进行退火处理. 薄膜的热处理是在快速退火炉中进行的. 最终得到的样品结构为 $\text{Si}/\text{LNO}/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$.

用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析双层膜的物相结构; 应用原子显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分析薄膜的表面、截面形貌; 利用 RT66 铁电测试系统表征双层膜的铁电性能; 复合膜系的光学性能用棱镜-薄膜耦合系统进行表达.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60578058, 10774154 和 60221502), 国家杰出青年基金 (批准号: 60225004) 资助的课题.

† E-mail: 1000215840@smail.shnu.edu.cn

3. 实验结果与讨论

图 1 是所制备样品的 AFM 照片,从图中可以看出用改进的 sol-gel 方法制备的 PZT 膜表面平整,无任何裂痕,晶粒的大小约 90 nm,晶粒尺寸分布较均匀.在所取试样的 $4 \mu\text{m}^2$ 范围内,均方根粗糙度为 1.98 nm.图 2 给出了 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 复合膜系横截面的 SEM 照片.可以看到, LNO 层均匀致密,同相邻的 PZT 膜层之间有清晰的界面存在,说明彼此间的互扩散不明显. PZT 膜层的晶粒呈柱状生长,有少许孔洞分布在 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 膜层内.整个 PZT 膜的总厚度为 $2.11 \mu\text{m}$,与表 1 中的估计值 $2.16 \mu\text{m}$ 相符合.

表 1 LaNiO_3 , $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 及 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 薄膜的制备条件

| 薄膜 | 转速/(r/min) | 退火条件 | | 薄膜厚度/ μm |
|--|------------|------------------------|-----------|------------------------|
| | | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 热处理时间/min | |
| LaNiO_3 | 3500 | 180(4) | 380(4) | 120×10^{-3} |
| $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ | 3200 | 180(5) | 380(6) | 0.66 |
| $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ | 2500 | 180(5) | 380(6) | 1.5 |

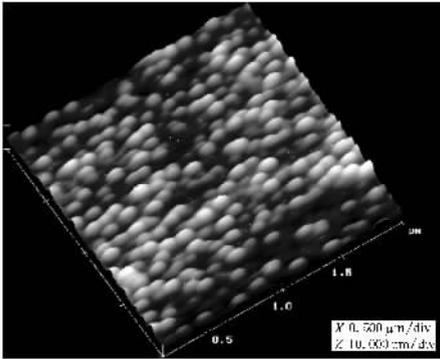


图 1 PZT 双层膜表面形貌的原子力显微镜照片

如图 3 所示 XRD 数据表明 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 双层膜具有高度择优取向和单一钙钛矿相. XRD 图样以(100)面衍射为主,(110)和(111)面衍射峰较弱.由图中(100),(110)和(111)面的峰强,通过计算获得(100)面的择优取向度 $\alpha_{100} = I(100) / [I(100) + I(110) + I(111)] = 96.42\%$,优于文献[19, 21, 22]的结果,说明样品已得到很好的晶化.双层复合膜的高度(100)择优取向,我们认为主要来自下面原因:薄膜的取向性不仅由成核和生长机理决定,

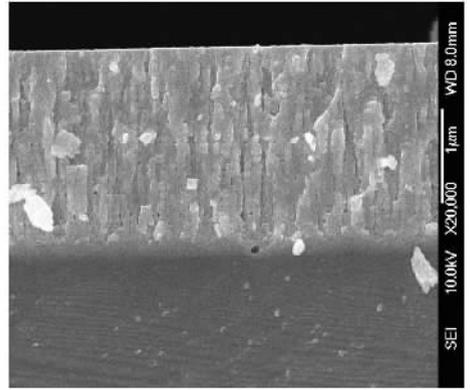


图 2 $\text{LNO}/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 复合膜系的横截面扫描电子显微镜照片

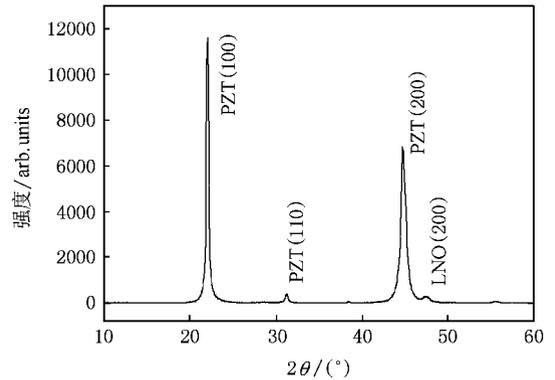


图 3 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 双层膜系的 XRD 衍射图样

同时薄膜和衬底之间热膨胀系数及晶格常数不同引起的各种应力对薄膜生长也有很大影响^[23]。(100)取向的 LaNiO_3 薄膜的晶格常数同 PZT 的晶格常数相匹配,失配度不超过 7%(由 XRD 图算得 PZT(40/60), PZT(50/50)和 LaNiO_3 的 a 轴晶格常数分别为 0.408 nm, 0.409 nm 和 0.384 nm),因此, LaNiO_3 缓冲层有利于(100)取向的 PZT 优先成核生长;另一方面, PZT 的(100)面具有最低的活化能^[22],也有利于(100)方向的生长;此外,由于前驱体溶液中 Pb 过量,生长过程中形成的 $\text{PbO}(001)$ 过渡层对 PZT 沿(100)晶面生长也极为有利^[22]。由于相连两层 PZT 之间的晶格常数更加匹配,随着外延层数的增加,(100)取向度逐步提高,最终导致高度(100)择优取向的 PZT 薄膜。

图 4 给出了 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 复合膜系的极化强度 P 随外加极化电场的变化关系,其中电场的幅值是 149.25 kV/cm. 由图可知,样品具有很

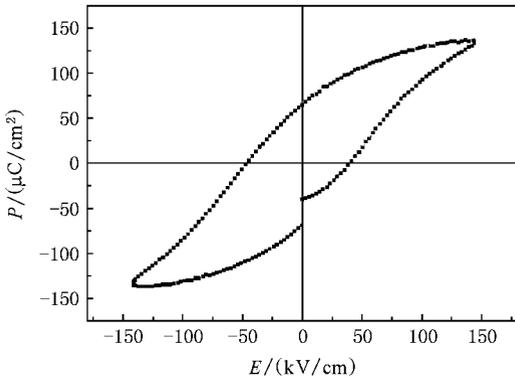


图4 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 复合膜系的 P - E 特性曲线

好的回线形状,其平均剩余极化强度为 $64.57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,平均矫顽场为 $43.6 \text{ kV}/\text{cm}$. 我们认为这么高的剩余极化强度主要是由于大的膜厚(约 $2 \mu\text{m}$)有效释放 PZT 双层膜内张应力的结果. 另外, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 膜层和 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 膜层两相间的耦合对大的剩余极化强度值也有显著的贡献. 关于 PZT 双层膜高剩余极化的真正起源还需要通过进一步的实验和理论分析.

棱镜-薄膜耦合技术^[17,24-26]是实验上常用的一种表征薄膜光学特性的手段. 本文所用实验装置图如图 5 的插图所示. 其基本原理是当一束光以大于临界角的入射角 θ_p 入射到棱镜底部表面时,光在棱镜底部形成全反射. 反射出来的光被一半导体探测器转换成电信号输入计算机. 当棱镜-薄膜之间空气隙中的迅衰场的传播常数沿水平方向的分量跟波导某个特征导模的传播常数相等时,一部分光被耦合到波导膜中,并沿 Z 方向以相速度 $\beta_p = n_p k_0 \sin\theta_p$

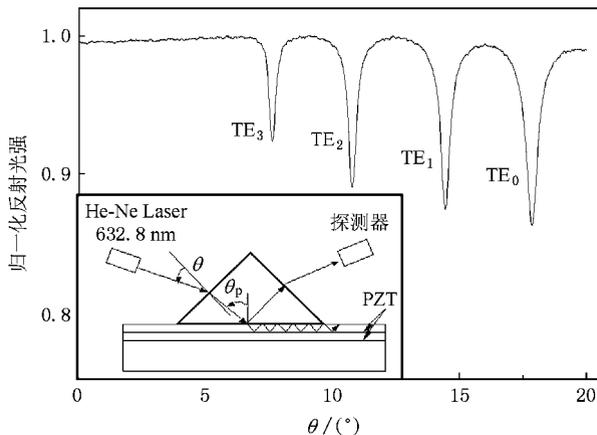


图5 归一化反射光强随 θ 变化曲线

向前传播. 图 5 给出了归一化反射光强随入射角 θ 变化的关系. 在反射曲线上存在四个半峰宽小于 0.5° 的非常尖锐的谷;同时,在位于棱镜和探测器之间的观察屏上观测到 4 条亮线,表明有一部分光被有效耦合到了 PZT 薄膜中,且有四个横电模被激发出来,它们分别被指认为 TE_0 , TE_1 , TE_2 和 TE_3 横电模. 实验结果证明 $\text{Si}/\text{LNO}/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 复合结构具有光波导特征.

复合膜系中, $\text{LNO}/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3 + \text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{空气}$ 可以形成平板光波导,同样 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{空气}$ 也是可能的波导结构. 前者中整个 PZT 膜起导光层作用,后者的导光层是 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$. 由于在所考察的角度范围,只观测到一套模式线,且在 632.8 nm 波长下 LNO 的折射率(约 $1.72-1.78$)小于 PZT 膜的折射率, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的折射率小于 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 的折射率,因此我们推断,在 $\text{Si}/\text{LNO}/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 堆垛体系里构成光波导的真正结构应为 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{空气}$. 下面我们来证明这一推断.

简单起见,我们只考虑波导中的横电波(TE). 根据 Snell 折射定律和棱镜-薄膜耦合理论,平板光波导中 TE 波的模式本征方程可写为^[17]

$$\sqrt{n_1^2 - N_m^2} k_0 h = m\pi + \operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{N_m^2 - n_2^2}}{\sqrt{n_1^2 - N_m^2}}\right) + \operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{N_m^2 - n_3^2}}{\sqrt{n_1^2 - N_m^2}}\right), \quad (1)$$

$$\sin(\theta - \theta_i) = n_p \sin(60 - \theta_p), \quad (2)$$

$$N_m = n_p \sin\theta_p, \quad (3)$$

式中 θ_i 是初始参考扫描角,在本实验中为 6.84° , n_p 是棱镜对异常光的折射率,在 632.8 nm 波长处 $n_p = 2.8659$, θ_p 代表入射光在棱镜底部的入射角, N_m 是 m 阶导模的有效折射率, k_0 是光在自由空间的波矢, h 是导光层的厚度, m 为模式阶数, n_1, n_2, n_3 分别表示导光层、衬底和空气的折射率. 利用方程(2)和(3)以及各模式对应的入射角,得到 $N_0 = 2.4753$, $N_1 = 2.4134$, $N_2 = 2.4469$, $N_3 = 2.3810$. 将三个相邻的 N_m 值代入方程(1),算得 n_1, n_2 分别为 2.484 和 2.380 . 同样我们还计算得到 $h = 1.45 \pm 0.05 \mu\text{m}$, 与 SEM 测得的 $1.5 \mu\text{m}$ 相当. 因此,在 $\text{Si}/\text{LNO}/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 复合体系中, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{空气}$ 形成真正的光波导. 为进一步了

解这种波导特性,我们制备了另一个样品, $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 层位于 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 和 LNO 层之间形成夹心结构,棱镜-薄膜耦合测量实验中未观测到波导模式线的存在,这意味着 $\text{Si/LNO/PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 体系没有波导性能. 需要指出的是 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 层的折射率比文献 [26] 的值略低的原因是,该层内纳米孔洞的存在降低了其有效折射率.

4. 结 论

通过溶胶-凝胶工艺在 LaNiO_3 涂布的硅晶片上

制备了高度(100)择优取向、表面均匀、平整、致密无裂纹的 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 双层复合膜,双层膜具有良好的铁电性能,剩余极化强度高达 $64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,平均矫顽场仅为 $43.6 \text{ kV}/\text{cm}$. 棱镜-薄膜耦合实验结果表明 $\text{Si/LaNiO}_3/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 结构能承载四个光学横电模,显示了光波导特征. 进一步分析证实:真正的波导结构由 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{空气}$ 组成, $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 膜起导光层作用, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 膜则作为波导的衬底,空气为包覆层,通过求解波导模式本征方程,得到了波导中各层膜的折射率和厚度参数.

- [1] Schmidt R V , Kaminow I P 1974 *Appl. Phys. Lett.* **25** 458
- [2] Tada K , Murai T , Nakabayashi T , Iwashima T , Ishikawa T 1987 *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** 503
- [3] Holman R L , Johnson L M , Skinner D P 1987 *Opt. Eng.* **26** 134
- [4] Gopalakrishnan G K , Burns W K , McElhanon R W , Bulmer C H , Greenblatt A S 1994 *J. Lightwave Technol.* **12** 1807
- [5] Guo X L , Liu Z G , Zhu S N , Yu T , Xiong S B , Hu W S 1996 *J. Crystal Growth* **165** 187
- [6] Wooten E L , Kissa K M , Yi-Yan A , Murphy E J , Lafaw D A 2000 *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* **6** 69
- [7] Okada A 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 2905
- [8] Bush J R , Ramamurthi S D , Swartz S L , Wood V E 1992 *Electron Lett.* **28** 1591
- [9] Foster C M , Bai G R , Csencsits R , Vetrone J , Jammy R 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 2349
- [10] Nashimoto K , Nakamura S , Moriyama H , Watanabe M , Osakabe E 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 303
- [11] Nashimoto K , Nakamura S , Morikawa T , Moriyama H , Watanabe M , Osakabe E 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2761
- [12] Lee C , Spirin V , Song H , No K 1999 *Thin Solid Films* **340** 242
- [13] Huang Z M , Meng X J , Yang P X , Zhang Z H , Chu J H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3980
- [14] Zhai J W , Yao X , Zhang L Y 2001 *Ceramics International* **27** 585
- [15] Moret M P , Devillers M A C , Worhoff K , Larsen P K 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 468
- [16] Gundel H W , Cardin J , Averty D , Godet L , Leduc D , Boisrobert C 2003 *Ferroelectrics* **288** 303
- [17] Fang J X , Cao Z Q , Yang F Z 1988 *The Physical Basis of Optical Waveguide Technique* (Shanghai : Jiaotong University Press) p1—15 (in Chinese] 方俊鑫、曹庄琪、杨傅子编著 1988 光波导技术物理基础[上海:交通大学出版社]第1—15页]
- [18] Meng X J , Ma Z X , Sun J L , Bo L X , Ye H J , Guo S L , Chu J H 2000 *Thin Solid Films* **372** 271
- [19] Meng X J , Sun J L , Yu J , Wang G S , Guo S L , Chu J H 2001 *Appl. Phys. A* **73** 323
- [20] Hu G J , Chen J , An D L , Chu J H , Dai N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 162905
- [21] Hu S H , Hu G J , Meng X J , Wang G S , Sun J L , Guo S L , Chu J H , Dai N 2004 *J. Crystal Growth* **260** 109
- [22] Ma J H , Meng X J , Sun J L , Lin T , Shi F W , Wang G S , Chu J H 2005 *Applied Surface Science* **240** 275
- [23] Cheng J R , Zhu W Y , Li N , Eric-Cross L 2002 *A. Appl. Phys.* **91** 5997
- [24] Tien P K , Ulrich R 1970 *Journal of the Optical Society of America* **60** 1325
- [25] Ulrich R , Torge R 1973 *J. Appl. Opt.* **12** 2901
- [26] Foster C M , Chan S K , Chang H L M , Chiarello R P , Zhang T J , Guo J , Lam D J 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 7823

Ferroelectric and optical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ bilayers^{*}

Zhao Xiao-Ying^{1)†} Liu Shi-Jian¹⁾ Chu Jun-Hao²⁾ Dai Ning²⁾ Hu Gu-Jin²⁾

¹ *Mathematics and Sciences College, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China*

² *Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China*

(Received 25 January 2008 ; revised manuscript received 3 March 2008)

Abstract

The uniform, dense, and crack-free $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ bilayer with (100)-preferred crystal orientation and a single perovskite phase was fabricated on LaNiO_3 -coated Si substrate by using chemical solution deposition. The bilayer exhibits excellent ferroelectric properties, remnant polarization of $64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and coercive field of $43.6 \text{ kV}/\text{cm}$. The prism-film coupling measurement indicates that four transverse electric modes can be excited in the system of $\text{Si}/\text{LaNiO}_3/\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ and the light can be effectively confined to propagate in the guiding-layer. The refractive index and thickness for each film were obtained by solving the mode eigen-equation of the waveguide.

Keywords : lead zirconate titanate, ferroelectric film, planar optical waveguide, the prism-film coupling

PACC : 7820, 8140, 8270G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60578058, 10774154 and 60221502) and the " Outstanding Young Scholar " Program by National Science Foundation in China (Grant No. 60225004).

[†] E-mail : 1000215840@smail.shnu.edu.cn