铁电钾钠铌酸锶钡薄膜电光性能的研究*

康祥 叶辉

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室 杭州 310027)(2006年2月21日收到 2006年3月27日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法在氧化镁单晶衬底上制备了符合化学计量比的完全填充型铁电钾钠铌酸锶钡 KNSBN)薄膜, 通过 X 射线衍射 摇摆曲线 ,X 射线 ϕ 扫描 扫描电子显微镜等方法研究了薄膜的微结构,采用 Adachi 法研究了薄膜的电光特性. 实验发现 KNSBN 薄膜在氧化镁(001)单晶衬底上沿 c 轴外延生长 ,K⁺,Na⁺ 的引入有效地提高了 薄膜的横向电光系数 r_{51} .成分为 $K_{0.2}$ Na_{0.2} Sr_{0.24} Ba_{0.56} Nb₂ O₆, $K_{0.2}$ Na_{0.2} Sr_{0.6} Ba_{0.2} Nb₂ O₆, $K_{0.2}$ Na_{0.2} Sr_{0.72} Ba_{0.08} Nb₂ O₆ 的三种 KNSBN 薄膜的 r_{51} 值分别为 108.52pm/V, 119.98pm/V, 126.96pm/V, r_{51} 的数值随 Sr²⁺ 含量增加而增大.

关键词:横向电光系数,钾钠铌酸锶钡,外延生长 PACC:7820J,7780,6855,8270G

1.引 言

近年来,四方钨青铜型结构的铌酸锶钡 ($Sr_x Ba_{1-x}Nb_2O_6$,0.2 < x < 0.8 ,SBN)以其大的电光 系数、热释电系数 ,高的光折变灵敏度以及良好的压 电特性广泛地应用于电光调制器、热释电红外探测 器、全息成像存储器^[1-5]等方面.SBN 晶体的纵向电 光系数较大^[6,7],如 SBN75 单晶纵向电光系数值 r_{33} 可达到 1300pm/V ,而横向电光系数 r_{51} 数值较小 , SBN60 单晶的 r_{51} 值只有 42pm/V ,在很大程度上限制 了其使用范围.此外 ,由于 SBN 晶体具有非完全填 充型的结构 ,晶体中只有 5/6A 空位被 Sr^{2+} , Ba^{2+} 填 充 ,导致了其在强激光作用下容易引起相关器件的 损伤.

经过大量研究,人们发现在 SBN 晶体中掺杂适 当的离子可以有效地提高其横向电光系数,钾钠铌 酸锶钡晶体((K_xNa_{1-x}),(Sr_yBa_{1-y}),8,0.50 < x < 0.75,0.3 < y < 0.9, KNSBN)由于碱金属离子的填 充,使晶体不仅具有较大的横向电光系数(其 r_{s1} 值 可达到 400pm/V^[8]),而且其抗激光损伤阈值能够达 到 600MW/cm²(4pps)⁹¹,这两个优良的特性使 KNSBN 晶体在大功率激光调制器、光开关等集成光 学器件方面具有广阔的发展前景.高择优取向甚至 外延生长的薄膜具有与晶体相近的物理特性,因此 采用不同方法制备出外延的 KNSBN 薄膜,并对其电 光特性进行表征成为拓展晶态 KNSBN 材料,实现集 成光学器件应用的有效途径.

 M_{gO} 单晶作为衬底材料制备 SBN 薄膜已经获 得了广泛的应用^[10,11]. M_{gO} 属于立方晶系 ,晶格常 数为 0.421nm ,而 SBN 属四方晶系 ,晶格常数是 a = b = 1.2449nm ,c = 0.3935nm^[12] ,当 SBN 薄膜沿 c 轴 生长时与 M_{gO} 的晶格失配率小 ,在 M_{gO} 衬底上可以 生长出外延的 SBN 薄膜.

近年来对于 SBN 薄膜的生长的报道较多^[13-15], 而关于 KNSBN 薄膜生长^[16,17]及电光特性表征的报 道还很少.本文按照化学计量比配制了 KNSBN 先 驱体溶液,采用溶胶凝胶法在 MgO 衬底上制备出外 延的 KNSBN 薄膜,通过 X 射线衍射,摇摆曲线,Φ 扫描,扫描电镜 SEM)等方法研究了微结构性能,并 且测量了 KNSBN 薄膜的横向电光系数.

2. 样品制备

采用溶胶-凝胶法制备 KNSBN 薄膜,使用 Sr, Ba,KOH,NaOH,乙醇铌(NL(OC₂H₅))作为先驱体材 料,乙二醇甲醚(CH₃OC₂H₄OH)作为公共溶剂.将 Sr,Ba,KOH,NaOH分别与乙二醇甲醚溶剂充分反应 获得一定浓度的 Sr,Ba,K,Na的醇盐,而 Nb 的醇盐 由乙醇铌与乙二醇甲醚溶剂置换生成.所有的溶液

^{*} 国家自然科学基金(批准号 160578012)和浙江省自然科学基金(批准号 :x405002)资助的课题.

制备都是在纯氩气的氛围中进行,将配制好的各醇 盐按一定配比混合,获得三种成分的 KNSBN 溶液: 1)K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.24} Ba_{0.56} Nb₂O₆,2)K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.6} Ba_{0.2} Nb₂O₆ 3)K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.72} Ba_{0.08} Nb₂O₆,将混合后的溶液 在超声波振荡器中振荡 15min 使离子充分混合,溶 液浓度为 0.035mol/L. 实验中采用 MgO(001)单晶 (尺寸为 10mm × 10mm)作为衬底,在上面逐层生长 KNSBN 薄膜.使用旋转涂膜(spin-coating)的方法将 KNSBN 薄膜.使用旋转涂膜(spin-coating)的方法将 KNSBN 溶液均匀地旋涂于衬底上,转速为 3000r/ min 时间为 30s. 然后将样品置于快速热处理装置 (RTP-500)中 400℃加热 2min,分解湿膜中的残余有 机物 900℃加热 5min,使薄膜结晶,通过重复旋转涂 膜及热处理等步骤获得所需厚度的薄膜.此时再将 样品重新置于 RTP 中在 900℃的退火温度下加热 10min,最终完成薄膜的制备.

3.KNSBN 薄膜的微结构

薄膜晶体结构特性由 X 射线衍射仪(Rigaku D/ max-RA)测得,使用 CuKα线,分别使用线扫描和点 扫描来测定薄膜晶体摇摆曲线(rocking curve)与 Φ 扫描衍射图谱.薄膜的厚度以及表面形貌是由扫描 电子显微镜 SEM)获得的.

图 1 为 900℃退火温度下不同配比的 KNSBN 薄 膜在 MgO 衬底的 X 射线衍射图谱. 很明显 KNSBN 薄膜除(001)(002)峰以外,杂峰几乎被完全抑制, 表现出良好的择优取向 同时由于薄膜成份的改变 表现出不同的结晶性能,随着 Sr²⁺ 含量的减小, KNSBN 331)与(001)衍射峰强度比值越来越小,说 明晶体取向性的提高. 由 X 射线衍射图谱 KNSBN (001) 方向的晶面间距得出 KNSBN 样品的晶格常数 c 值 ,再由四方晶系的晶面间距公式计算得出晶格 常数 a 值, 表 1 列出了 KNSBN 薄膜的晶格常数 实 验中发现 KNSBN 薄膜的晶格常数 a 随 Sr²⁺ 含量的 增加而逐渐增大,Xu 等人^[18]曾经生长出成分为 $K_{0.2}\,Na_{0.2}\,Sr_{0.2}\,Ba_{0.6}\,Nb_2\,O_6$, $K_{0.2}\,Na_{0.2}\,Sr_{0.32}\,Ba_{0.48}\,Nb_2\,O_6$, K_{0.2}Na_{0.2}Sr_{0.56}Ba_{0.24}Nb₂O₆的三种 KNSBN 晶体,并且测 得它们的晶格常数 a 分别为 1.24799nm, 1.24881nm ,1.25172nm 具有 a 值随 Sr²⁺ 含量的增加 而增大的趋势, 与之相比, 我们的薄膜态单晶样品 的 a 值与成分的关系与报道的单晶块状晶体一致, 但是数值偏小 这可能与薄膜的生长受到衬底的晶 格影响与限制所致.



图 1 900 °C 退火温度下 MgO 衬底上不同成分的 KNSBN 薄膜的 X 射线衍射图谱 谱线(a)为 K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.24} Ba_{0.56} Nb₂ O₆, (b)为 K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.6} Ba_{0.2} Nb₂ O₆, (c)为 K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.72} Ba_{0.08} Nb₂ O₆

表 1 三种不同成分的 KNSBN 薄膜的晶格常数以及 KNSBN 331) 与(001)衍射峰强度比值

UNCON 薄暗	晶格常	岱数/nm	I (331) ₁₀₁
KINSBIN 净味	a	с	<u>I(001)</u> %
$K_{0.2}Na_{0.2}Sr_{0.24}Ba_{0.56}Nb_2O_6$	1.2222	0.3987	1.30
$K_{0.2}Na_{0.2}Sr_{0.6}Ba_{0.2}Nb_2O_6$	1.2295	0.3945	1.42
$K_{0.2}Na_{0.2}Sr_{0.72}Ba_{0.08}Nb_2O_6$	1.2304	0.3938	3.19



图 2 900℃ 退火温度下 MgO 衬底上不同成分的 KNSBN 薄膜 (001)方向摇摆曲线图谱 谱线(a)为 K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.24} Ba_{0.56} Nb₂ O₆, (b)为 K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.6} Ba_{0.2} Nb₂ O₆, (c)为 K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.72} Ba_{0.08} Nb₂ O₆

图 2 为三种不同成分的 KNSBN 薄膜样品(001) 方向 X 射线摇摆曲线图 ,X 射线摇摆曲线的峰值半 高宽值是薄膜结晶取向性优劣的重要指标 ,使用 Guassian 算法对曲线进行拟合分别得到(a)(b)(c) 三种样品的半高宽为 2.29°, 2.82°, 3.40°, 可见随着 Sr²⁺ 含量的减小 取向性变好 ,与 X 射线衍射仪测得 的结果相符合.

图 3 显示的是 KNSBN 薄膜的横截面扫描电镜 照片,由图中可以看出膜层沿垂直方向生长的柱状 结构,薄膜结构致密,晶粒大小均匀,表面光滑,证明 了溶胶-凝胶法能够有效地生长满足一定厚度要求 的铁电薄膜.



图 3 900℃退火温度下 MgO 衬底上 KNSBN 薄膜横截面扫描电 镜照片

图 4(a) (b)分别为 MgO(111) 面和 KNSBN 薄 膜样品(221)面的 X 射线 Φ 扫描图,可以看到 KNSBN 在衬底的平面内有两个方向的取向,分别是 沿距离 MgQ(111) 面 ± 18.4°方向相互对称的两个反 相畴. 该结果说明了 MgO 单晶衬底上的 KNSBN 薄 膜生长为外延生长 ,薄膜与衬底之间的取向关系为 KNSBN 100)//MgO 310) 与 Thony 等人^[19]使用脉冲 激光沉积(PLD)方法制备的 SBN 薄膜的结果完全相 同 因此充分说明碱金属离子的引入不会改变 SBN 的晶体结构与取向关系 使用溶胶-凝胶法同样能够 在晶格失配不大的衬底表面生长外延的功能薄膜. 产生 ± 18.4°反向畴的原因在干晶格匹配以及在异 质外延过程中引起的静电能. 与 PLD 方法制得的薄 膜的结果有所区别的是图 5 所显示的 Φ 扫描结构 峰半峰全宽更宽,且每一个峰都被分裂成两个大小 相等的次峰,峰的展宽是由于晶体取向性不足所 致,而峰分裂可能与薄膜缺陷有关,

4.KNSBN 薄膜横向电光系数 rsi 的测量

测量 KNSBN 薄膜的 r_{s1}值是采用 Adach^[20]所叙述的电致双折射方法,测试系统如图 5 所示.采用



图 4 (a)为 MgO(111)面的 X 射线 Φ 扫描图 ,(b)为 900℃退火 温度下 MgO 衬底上 KNSBN 薄膜(221)面的 Φ 扫描图



图 5 测量 KNSBN 薄膜横向电光系数 r₅₁的实验结构图

射频磁控溅射方法制得的氧化铟锡(ITO)作为平板 电极沉积于 KNSBN 薄膜表面,两电极间距为 0.8mm.测试系统中采用波长为 632.8nm 的光源. 激光器发出的光信号通过斩波器变成一定频率的脉 冲信号,将斩波器的频率作为锁相放大器的参考信 号.测试时首先调整起偏器和补偿器的位置,使得 起偏角为 45°,以保证偏振分束镜(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,光束 通过样品后,变成椭圆偏振光,调节 1/4 波片使光束 重新变成线性偏振光,PBS 将光束分成光场振动方 向分别平行于入射面和垂直于入射面的 P 光和 S 光.施加电场后,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 KNSBN 薄膜的 r_{s1}值.

测试薄膜横向电光系数的过程中,在 ITO 电极 上加电场后产生的双折射位移为

 $\Delta n = n(p // E) - n(p \perp E)$ (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) 武算得双折射位移为

$$\Delta n = \frac{\lambda \cdot \Delta \theta}{2\pi d} , \qquad (2)$$

式中 λ 为氦氖激光器波长 ,d 为样品膜厚 ,本文测定 KNSBN 薄膜膜厚为 200nm ,相位延迟差 $\Delta \theta$ 由锁相放大器两路光强差值求得.图 6 所示为三种薄膜样品的双折射位移 Δn 与所加电场强度之间的关系.

由图 6 可以看出,大部分数据点符合线性拟合 方式,即 KNSBN 薄膜的电致双折射与所加电场呈线 性关系.这是由于样品上施加电场后,薄膜中发生 了线性电光效应(Pockels 效应),折射率的变化量是 线性电光效应作用的结果.此结论与 Sakamoto^[21]研 究 SBN 单晶时发现的施加电场后,样品中表现出来 的电光效应既包括一次电光效应又包括二次电光效 应这一结论有所区别.非线性电光效应削弱的原因 可能是掺杂离子的影响,也可能是由薄膜态的结构 特点所决定.

实验中最终根据双折射位移可以近似的将 KNSBN 薄膜的横向电光系数表示为

$$r_{51} = \frac{2 \cdot \Delta n}{n^3 \cdot E} , \qquad (3)$$

式中 n 为薄膜的折射率,借助 Cauthy 复折射率色散 模型^[22 23]利用改进的单纯型方法拟合薄膜的透过 率光谱曲线,本文利用以往文献测得的 SBN 薄膜的 折射率 n = 2.25 进行计算.通过(3)式以及数据的 线性拟合计算得到:在 MgO 衬底上,不同摩尔配比 的 KNSBN 薄膜横向电光系数如表 2 所示:

表 2 不同成分的 KNSBN 薄膜横向电光系数 r₅₁值

不同 Sr ²⁺ /Ba ²⁺ 的	化进业合作用	横向电光系数
KNSBN 薄膜	线性拟口细末	r_{51} ($\mathrm{pm/V}$)
$K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.24} Ba_{0.56} Nb_2 O_6 \Delta n$	$= -1.13 \times 10^{-4} + 6.18 \times 10^{-5}$	5 108.52
$K_{0.2}Na_{0.2}Sr_{0.60}Ba_{0.20}Nb_2O_6\ \Delta n$	$= -1.30 \times 10^{-4} + 6.79 \times 10^{-4}$	5 119.98
$\mathrm{K}_{0.2}\mathrm{Na}_{0.2}\mathrm{Sr}_{0.72}\mathrm{Ba}_{0.08}\mathrm{Nb}_{2}\mathrm{O}_{6}\ \Delta n$	$= -1.25 \times 10^{-4} + 7.23 \times 10^{-4}$	5 126.96

由表 2 可以得出当 Sr²⁺/Ba²⁺ = 9 时 ,KNSBN 薄



图 6 不同成分的 KNSBN 薄膜双折射位移 Δn 与所加电场强度 之间 的 关 系 图 (a)为 K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.24} Ba_{0.56} Nb₂O₆, (b)为 K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.6} Ba_{0.2} Nb₂O₆ (c)为 K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.72} Ba_{0.08} Nb₂O₆

膜横向电光系数 r_{s1} 值可达到 126.96pm/V,不仅比 Shen 等人^[24]用溶胶-凝胶法制得的 SBN 薄膜的 r_{s1} 值 36.85pm/v 大,而且与 SBN 单晶相比也具有较大 的优势,这使 KNSBN 薄膜完全有可能取代 SBN 薄膜 应用于集成光学器件中,并且应用范围更加广泛. 由表 2 还可以得出 KNSBN 薄膜横向电光系数 r_{s1} 值 随 Sr²⁺ 含量增加而增大,Junmo 等人^[25]测得的 SBN60 *S*BN75 薄膜的纵向电光系数 r_{33} 值分别为 173.4pm/V *3*06.9pm/V 纵向电光系数也是随 Sr²⁺含 量增加而增大的. KNSBN 薄膜与 SBN 薄膜具有相 同的趋势,原因是薄膜的线性电光系数与其自发极 化强度和介电常数密切相关,而 SBN 薄膜与 KNSBN 薄膜的 P_s 和 ε 值是随 Sr^{2+} 含量增加而增大的.

5.结 论

1. 使用溶胶-凝胶法在 MgQ 001)衬底上生长出 符合化学计量比的完全填充型铁电 KNSBN 薄膜.

用 X 射线衍射、摇摆曲线、Φ 扫描 扫描电镜

[1] Xu R , Xu Y , Chen C J , Mackenzie J D 1990 J. Mater. Res. 5 916

- [2] Zhao J L, Li B L, Zhang P, Yang D X, Li Z W 2004 Acta Phy. Sin. 53 2583 (in Chinese) [赵建林、李碧丽、张 鹏、杨德兴、 李振伟 2004 物理学报 53 2583]
- [3] Volk T, Isakov D, Ivleva L, Wohlecke M 2003 Appl. Phys. Lett.
 83 2220
- [4] Marx J M , Tang Z , Eknoyan O , Taylor H F , Neurgaonkar R R 1995 Appl. Phys. Lett. 66 3
- [5] Zhang T H, Lu Y Z, Kang H Z et al 2005 Acta Phy. Sin. 54 4688
 (in Chinese)[张天浩、路彦珍、康慧珍等 2005 物理学报 54 4688]
- [6] Trivedi D, Tayebati P, Tabat M 1996 Appl. Phys. Lett. 68 3227
- [7] Tayebati P, Trivedi D, Tabat M 1996 Appl. Phys. Lett. 9 1023
- [8] Xu Y H, Chen H C, Liu S T 1985 Jpn. J. Appl. Phys. 24 (Suppl. 24-2) 278
- [9] Xu Y H, Chen H C 1985 Acta Phy. Sin. 34 133 (in Chinese)[许 煜寰、陈焕矗 1985 物理学报 34 133]
- [10] Rouleau C M, Jellison G E, Jr., Beach D B 2003 Appl. Phys. Lett. 82 2990
- [11] Cuniot-Ponsard M, Desvignes J M, Ea-Kim B, Leroy E 2003 J. Appl. Phys. 93 1718
- [12] Ye H, Melanie M T Ho, Mak C L 2002 Acta Opt. Sin. 22 1170 (in Chinese)[叶 辉、Melanie M T Ho, Mak C L 2002 光学学报

研究了 KNSBN 薄膜的微结构和性能,得出薄膜在 MgQ(001)单晶衬底上沿 *c* 轴外延生长,外延关系为 KNSBN(100)//MgQ(310),薄膜取向性良好,在掺杂 比一定的情况下,随着 Sr²⁺含量增加,薄膜结晶的优 先取向性随之减弱.

3. 成功测得 KNSBN 薄膜横向电光系数 *r*₅₁的数 值 其值随 Sr²⁺ 含量增加而增大,当 Sr²⁺/Ba²⁺ = 9 时,*r*₅₁值可达到 126.96pm/V. 比 SBN60 单晶的横向 电光系数高 2 倍以上.

22 1170]

- [13] Nishio K , Seki N , Thongrueng J 1999 J. Sol_ Gel Sic. and Technol. 16 37
- [14] Lu S G , Mak C L , Wong K H 2003 J. Appl. Phys. 94 3422
- [15] Cao X Y, Ye H, Deng N H, Guo B, Gu P F 2004 Acta Phys. Sin. 53 2363 (in Chinese)[曹晓燕、叶 辉、邓年辉、郭 冰、 顾培夫 2004 物理学报 53 2363]
- [16] Park G , Sel J , Bu S , Song I H 1999 Solid State Commun . 111 125
- [17] Mak C L , Wong B Lai K H , Choy C L , Mo D , Zhang Y L 2001 J. Appl. Phys. 89 4491
- [18] Xu Y H 1991 Ferroelectric Materials and Their Applications (Amsterdam: Elsevier) Chap 6 p263-265
- [19] Schwyn Thony S, Youden K E, Harris J S, Jr., Hesselink L 1994 Appl. Phys. Lett. 65 2018
- [20] Adachi H , Kawaguchi T , Setsune K , Ohji K , Wasa K 1983 Appl . Phys. Lett. 42 867
- [21] Sakamoto S , Yazaki T 1973 Appl. Phys. Lett. 22 429
- [22] Forouhi A R , Bloomer I 1995 SPIE 126 2439
- [23] Shen W D, Liu X, Ye H et al 2004 Acta Opt. Sin. 24 885 (in Chinese)[沈伟东、刘 旭、叶 辉等 2004 光学学报 24 885]
- $\left[\begin{array}{c} 24 \end{array} \right] \ \ \, Shen Z \ R$, Ye H , Mak C L 2005 Thin Solid Film . ${\bf 488} \ 40$
- [25] Jummo K , Changho L , Jae H J , Kwangwoo No , Byeong-Soo B 2000 Appl. Phys. Lett. 76 2671

Electro-optic properties of potassium sodium strontium barium niobate ferroelectric thin films *

Kang Xiang-Zhe Ye Hui

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China) (Received 21 February 2006; revised manuscript received 27 March 2006)

Abstract

Fully occupied ferroelectric (($K_x Na_{1-x} \lambda_{.4}$ ($Sr_y Ba_{1-y} \lambda_{.8}$, 0.50 < x < 0.75, 0.3 < y < 0.9, KNSBN) thin films with stoichiometric proportions have been successfully grown on MgO(001) substrate by the sol-gel process. Microstructure of the films was studied with X-ray diffraction, X-ray rocking curve, X-ray phi scan and scanning electron microscope. The electro-optic properties of KNSBN films were measured by the method of Adachi. It is found that the KNSBN thin films were *c*-axis epitaxially grown on MgO single crystal substrates. The transverse electro-optic coefficient r_{51} of KNSBN films can be greatly improved by introducing alkali metal ions, the measured values of transverse electro-optic coefficient r_{51} of K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.24} Ba_{0.56} Nb₂O₆, K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.6} Ba_{0.2} Nb₂O₆, K_{0.2} Na_{0.2} Sr_{0.72} Ba_{0.08} Nb₂O₆ are 108.52pm/V, 119.98pm/V, and 126.96pm/V, respectively. An enhancement of r_{51} with Sr²⁺ content in KNSBN films has been demonstrated.

Keywords: transverse electro-optic coefficient, KNSBN, epitaxial growth PACC: 7820J, 7780, 6855, 8270G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China Grant No. 60578012) and by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China Grant No. x405002).