

BaTiO₃/SrTiO₃ 超晶格的二次谐波产生研究^{*}

轩林震 潘少华 陈正豪 陈 凡 吕惠宾 赵 彤 杨国桢

(中国科学院物理研究所光物理实验室, 中国科学院凝聚态物理中心, 北京 100080)

摘要 用激光分子束外延技术生长了 BaTiO₃/SrTiO₃ 超晶格并首次对之采用二次谐波产生的方法进行了研究. 实验表明其结构为类似 BaTiO₃ 的四方相结构. 实验得到的材料的有效倍频系数远大于 BaTiO₃ 薄膜, 也大于 BaTiO₃ 体材料的值. 这表明这种人为控制的 BaTiO₃/SrTiO₃ 超晶格结构具有较大的非线性光学的应用前景.

关键词 分子束外延 二次谐波 铁电 超晶格

铁电材料的研究和应用与电子技术和薄膜技术始终紧密相连. 由于薄膜可以制作得非常薄, 其自发极化的反转所需的电压可大大减小. 而器件的小型化, 也要求材料的尺寸变小并保持足够的铁电性质和适当的介电常数. 人们发现, 用 Sr 离子取代 Ba 离子所形成的 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 固溶体, 可大大增强材料的介电常数, 而且应力的引入也能有效地改变介电常数. 由此启发人们研究出了一种新型的铁电/介电超晶格薄膜材料, 它是以一定厚度的铁电材料和一定厚度的介电材料交替生长而构成, 每层的厚度为一到数百原胞. 在外延生长铁电/介电超晶格的过程中可以人为地引入应力, 通过每层人为的掺杂控制各层间晶格常数的失配量, 以及控制超晶格的周期参数等, 有可能增加这种人工合成材料的四方性, 从而有可能增强材料的介电和铁电性能.

SrTiO₃ 与 BaTiO₃ 的晶格常数之间存在较大的差别. 将这两种材料逐层 *c* 取向外延生长, 尽管晶格常数不同, 在界面附近可能形成一一对应的晶格结构. 应力使薄层材料压缩或伸张. 在平面内原来晶格常数大的 BaTiO₃ 被压缩, 原来晶格常数小的 SrTiO₃ 被伸张, 形成一一对应的晶格结构. 而在薄膜的生长方向, 即 BaTiO₃ 在 *c* 轴方向被进一步拉长, 从而 *c/a* 增大, 材料的自发极化增大.

人们已通过各种不同的方法成功地生长出 BaTiO₃/SrTiO₃ 超晶格, 这些方法包括溶胶-凝胶法^[1]、脉冲激光沉积方法^[2,3] 以及可以被认为是一种分子束外延的反应蒸发技术 (reactive evaporation technique)^[4]. Tabata^[2,3] 等人测量了 BaTiO₃/SrTiO₃ 超晶格的生长方向和平面内的晶格常数, 以及材料的介电常数随超晶格中每层的厚度的变化. 他们的研究表明, 在总厚度低于 BaTiO₃(100.0 nm)/SrTiO₃(100.0 nm) 的情况下, BaTiO₃ 层的晶格常数 *c* 随着叠层周期的减小而增大, 而晶格常数 *a* 则减小. SrTiO₃ 层晶格常数的变化趋势与之相反. 在 10.0 nm(25 个原胞层) 和 0.8 nm(2 个原胞层) 叠层之间, 材料的介电常数则随着叠层周期的减小而增大.

迄今为止前人关于这种超晶格的物性研究还都是关于介电常数的, 由于该结构中钛酸钡晶格常数比 c/a 的增大, 自发极化会增大, 晶体的对称程度会减小, 因此铁电性质应该有所增强, 而二阶非线性效应也应该有所提高. 我们采用二次谐波产生对若干 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格结构进行了研究, 发现该结构的二次谐波系数的确得到了加强.

1 实验

1.1 样品

我们的样品是用本所自行设计、建立的激光分子束外延设备制备的. 它结合脉冲激光沉积和分子束外延的优点, 可以容易地由高熔点陶瓷和多组分材料制备薄膜, 而且可以将外延生长控制到原子尺度, 从而得到表面达原子水平的光滑平整的薄膜. 用激光分子束外延设备还可以严格地控制薄膜的组分、层数等^[5].

采用的系统已在文献[5]中有较详细的介绍. 系统包括一个本底真空为 $1.33 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 的高真空腔, 腔内装备反射式高能电子衍射(RHEED)和监视薄膜生长过程中 RHEED 模式的图象记录系统. Lambda Physics LEXTRA 200 XeCl 准分子激光器产生的激光束(308 nm, 4 Hz)被聚焦到单晶靶上, 能量密度大约为 1 J/cm^2 . 靶材固定在一由电机驱动的旋转的转盘上, 使得激光束总可以打在靶材的新鲜表面. 基底温度控制在 620°C 左右, 腔内的氧压为 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. 基底与靶材之间的距离为 6 cm. 生长的速度为 0.01 nm/脉冲, 入射电子束能量和 RHEED 观察角分别为 25 keV 和 3° .

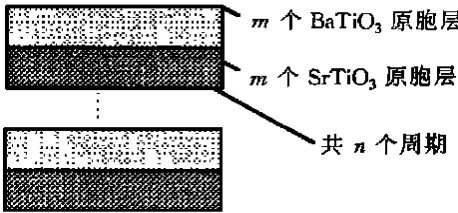


图 1 样品结构示意图

我们测试所用的样品是生长在 MgO 基底上的, 每周期中的 BaTiO_3 层的原胞数和 SrTiO_3 层的原胞数是相同的. 我们用 m 表示每周期中的 BaTiO_3 的层数或 SrTiO_3 的层数. 样品的周期数用 n 代表, 如图 1 所示. 我们采用的样品的 m 为 12 和 8, 而相应的 n 为 5 和 8.

1.2 二次谐波产生

我们用图 2 所示的实验光路对 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格进行了光学二次谐波产生的研究. 所用的光源为脉冲调 Q Nd-YAG 激光器, 其波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 的基频光通过起偏器, 以确保出射的基频光为线偏振光. 之后激光光束被分为两部分: 一束光通过 Z 切割, 1.5 mm 厚的石英晶体 Q_1 , 这路参考光路主要是为了避免激光器的不稳定造成的光强起伏, 用其产生的二次谐波信号进行归一; 另一束光经过一个 $1/4$ 波片后打在超晶格样品上或另一块 Z 切割, 1.5 mm 厚的石英晶体 Q_2 上. 我们使用第二块石英的目的是可以通过石英晶体已知的 d_{11} 对样品的有效倍频系数进行定量的分析. $1/4$ 波片的目的在于使入射基频

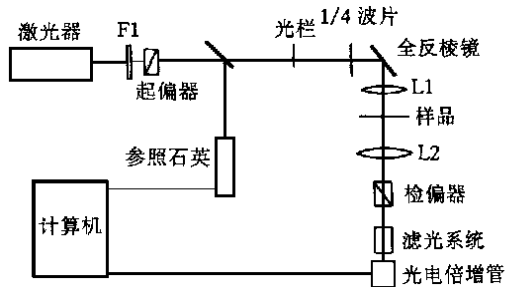


图 2 二次谐波测量实验装置图

图中 F1 为滤光片, 其作用是将激光器输出的光束中的 532 nm 的光滤掉. L1 和 L2 为两个凸透镜, 作用分别为将光束聚焦和将分散后的光束再聚焦. 通过 L2 后光束近似平行. $1/4$ 波片的作用是改变激光的偏振方向. 滤光系统的作用是将基频波滤掉

光的偏振方向可以任意改变. 基频光以一定角度入射到样品上, 出射的 532 nm 倍频光通过检偏器进行偏振选择, 我们实验中的倍频波为 p 偏振. 之后经紫外滤光片及窄带干涉滤光片滤光后由光电倍增管检测信号并送往数据采集卡进行采集. 在数据的采集中, 每采集到的一个数值点是对 200 个激光脉冲信号测量后的平均值.

数据的处理采用下式^[6]:

$$d_{\text{eff}} \approx \frac{l_{c,q}}{l_s} \left[\frac{n(2\omega)n^2(\omega)I_s}{n_q(2\omega)n_q^2(\omega)TI_q} \right]^{1/2} d_{11,q}, \quad (1)$$

式中 $d_{11,q}$ 是石英的二阶非线性光学系数, $d_{11,q} = 0.34 \text{ pm/V}$, $l_{c,q} (\approx 20.2 \text{ } \mu\text{m})$ 为石英的相干长度, l_s 为薄膜厚度, $n(2\omega)$ 和 $n(\omega)$ 分别为超晶格在倍频和基频下的折射率, T 为透过系数比. 由于样品和石英的透过率都较高, 我们取该值为 1, I_s 和 I_q 分别为样品的二次谐波强度和放置在信号光路的石英 Q_2 在改变入射光偏振方向的情况下二次谐波强度的极大值. 超晶格并非纯钛酸钡材料, 但是钛酸钡和钛酸锶的折射率相近. 在 530 nm 处钛酸钡的折射率为 2.372, 钛酸锶折射率为 2.446, 在 1 060 nm 处钛酸锶的折射率为 2.306^[7]. 而薄膜样品与体材料的折射率有较大的偏差, 因而我们这里选取钛酸钡薄膜的折射率作为超晶格的折射率: $n(2\omega) = 2.2$, $n(\omega) = 2.1$ ^[8], $n(2\omega)n^2(\omega) \approx 9.0$, 对石英: $n_q(\omega)n_q^2(2\omega) = 3.7$ ^[9].

2 结果与讨论

假定 BaTiO₃/SrTiO₃ 超晶格仍具有与 BaTiO₃ 体材料相同的钙钛矿四方结构, 对称点群为 4 mm, 则二阶非线性极化可以表达为

$$P^{NL} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_yE_z \\ 2E_xE_z \\ 2E_xE_y \end{bmatrix}, \quad (2)$$

式中 $d_{15} = d_{24} \approx d_{31} = d_{32}$. 假定晶轴的方向是沿薄膜的生长方向, 则可以看出, 如果基频光是垂直入射的, 二阶极化矢量在 x 方向和 y 方向的分量为零, 即探测不到二次谐波信号. 这正与我们的实验结果相符. 如果基频光以 45° 角入射, 则由 (2) 式可以得到材料的有效倍频系数为

$$d_{\text{eff}} = \frac{|P^{NL}|}{E^2} = d_1 \sin^2 \theta + d_2 \cos^2 \theta, \quad (3)$$

式中 θ 为入射基频光的偏振方向与入射面的夹角, d_1, d_2 是基频光入射角与 d_{15}, d_{33} 和 d_{31} 等的函数.

图 3 为 BaTiO₃/SrTiO₃ 超晶格薄膜在不同入射波偏振方向下的有效倍频系数随基频波偏振方向的变化关系, 实验测量中二次谐波信号采用 p 偏振, 实线为按公式 (3) 拟合的结果, 可见实验数据点与理论拟合的曲线符合得很好. 这说明晶格在薄膜面内是各向同性的, 而在薄膜的生长方向的晶格常数与薄膜面内不一致, 从而引起了材料结构的不对称性. 图 3 的结果

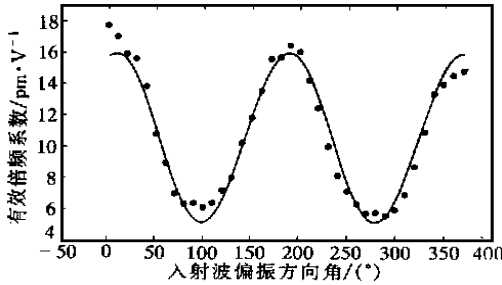


图 3 有效倍频系数与基频波偏振方向的关系
图中圆点符号表示实验数据, 实线表示按理论公式拟合的结果(图中实验点所示的 d_{eff} 数据趋势略有衰减, 可能是由于实验系统误差所致)

表明, $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格结构为类似于 BaTiO_3 的 c 轴取向的四方相结构, 而有效倍频系数要比相应的 BaTiO_3 薄膜大, 极大值接近 18 pm/V , 该数值远远大于文献报道的化学气相沉积方法生长的 BaTiO_3 薄膜的相应值 ($2.13 \text{ pm/V}^{[6]}$, $0.8 \text{ pm/V}^{[8]}$) 和我们用脉冲激光沉积方法得到的 BaTiO_3 薄膜的实验结果 (2.4 pm/V), 也大于体材料的倍频系数。而我们用激光分子束外延得到的 BaTiO_3 薄膜的有效倍频系数也只有 6 pm/V 左右。

二次谐波的来源在于结构的不对称性。 BaTiO_3 为四方相结构, 它的 3 个轴中有一个轴 c 的长度 (0.4036 nm) 比另外两个轴 (a, b) 的长度

(0.3990 nm) 要大, 存在二阶非线性光学效应。而 SrTiO_3 虽然各相应原子所处的位置与 BaTiO_3 基本相同, 但其 3 晶轴的长度都一样 (0.3905 nm), 为立方晶体, 是具有对称中心的, 因而没有二阶非线性光学效应。在超晶格中, BaTiO_3 的晶格常数比 SrTiO_3 的晶格常数大, 为了达到晶格匹配, 在应力的作用下 BaTiO_3 薄膜在生长平面内的晶格被压缩。在前文所述的生长条件下, 我们得到的 BaTiO_3 薄膜是 c 轴取向的, 即长轴 c 是沿薄膜生长方向的^[9]。由于这种应力的作用, 在薄膜生长平面内的两短轴进一步变短, 从而使长轴也进一步变长。这种作用的结果是进一步增强了 BaTiO_3 的结构不对称性, 增强了自发极化和二阶非线性效应。另一方面, 由于应力的作用, 原来为立方晶体的 SrTiO_3 也可能失去其反演对称中心。应力将使 SrTiO_3 在薄膜生长平面内的晶格常数变大而使薄膜生长方向的晶格常数变小, 结果 SrTiO_3 层也可能变为四方相结构。不过其晶格常数在薄膜生长方向要小些。因此可以认为, $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格结构的二阶非线性效应不仅来源于 BaTiO_3 层的贡献, 也可能还来源于晶格畸变后的 SrTiO_3 层的贡献。这也正是这种应变型人工合成超晶格具有增大的二阶非线性效应的重要原因。需要说明的是, 我们目前采用的样品生长参数 (m 和 n) 的改变范围不大, 相应的 SHG 的增强结果的改变也不大。下一步还将大范围地改变生长参数, 对此类人工超晶格的尺寸效应、界面效应等进行更深入的研究。

3 结论

总之, 我们利用激光分子束外延技术生长了 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格并首次采用二次谐波产生的方法对之进行了研究。实验数据与理论计算符合得很好, 表明其结构为类似 BaTiO_3 的四方相结构。实验得到的材料的有效倍频系数远大于 BaTiO_3 薄膜, 也大于 BaTiO_3 体材料的值。这表明 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格可能具有较大的非线性光学的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Hayashi T, Tanaka T. Preparation and dielectric properties of $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayer thin films by sol-gel method. Jpn J Appl Phys. Part 1, 1995, 34(9B): 5100~5104

- 2 Tabata H, Tanaka H, Kawai T. Fomation of artificial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties. Appl Phys Lett, 1994, 65(15): 1 970 ~ 1 972
- 3 Tabata H, Kawai T. Dielectric properties of strained (Sr, Ca) TiO₃/BaTiO₃ artificial lattices. Appl Phys Lett, 1997, 70(3): 321 ~ 323
- 4 Hayashi T, Suzuki T, Yamane M, et al. Fabrication of barium titanate/strontium titanate artificial superlattice by atomic layer epitaxy. Jpn J Appl Phys, Part 1, 1994, 33(9B): 5 192 ~ 5 195
- 5 杨国桢, 吕惠宾, 陈正豪, 等. 激光分子束外延和关键技术研究. 中国科学, A 辑, 1998, 28(3): 260 ~ 265
- 6 Bihari B, Kumar J, Gregory T S, et al. Investigation of barium titanate thin films on MgO substrates by second-harmonic generation. Appl Phys Lett, 1994, 76(2): 1 169 ~ 1 174
- 7 Madelung O. Landolt-Bornstein New Series III. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 46 ~ 254
- 8 Rotter L D, Kaiser D L, Vaudin M D. Anomalous second harmonic generation in BaTiO₃ thin films. Appl Phys Lett, 1996, 68(3): 310 ~ 312
- 9 Okada T, Nakata Y, Kaibaba H, et al. Second harmonic generation in pulsed laser deposited BaTiO₃ thin films. Jpn J Appl Phys, Part 2, 1995, 34(11B): L1356 ~ L1359