

聚合物含量对锆钛酸铅多层膜光学特性的影响

丛蕊*, 胡古今, 俞国林, 褚君浩, 戴宁

(中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要:利用溶胶-凝胶法,由添加高分子聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的化学溶液制备了锆钛酸铅($\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$, PZT)多层膜,研究了溶液中聚合物PVP的含量对多层膜光学性能的影响.测试表明,PZT多层膜呈现出由致密层和多孔层交替排布的层状结构,在可见光区具有单一的高反射率带,且反射带中心波长在一定范围内随着溶液中PVP浓度的升高向长波方向移动.在PVP的相对摩尔比为 $x=1.0$ 时,多层膜反射性能达到最优,室温绝对反射率高达89%,反射带宽为44 nm.

关键词:凝聚态物理学;光学特性;溶胶-凝胶法;锆钛酸铅多层膜;聚合物

中图分类号:O484 文献标识码:A

Effect of polymer content on the optical properties of $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ multilayers

CONG Rui*, HU Gu-Jin, YU Guo-Lin, CHU Jun-Hao, DAI Ning

(National Laboratory for infrared physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (PZT) multilayers were prepared by sol-gel method using chemical solutions containing polymer of Polyvinylpyrrolidone (PVP). Effects of PVP content on optical properties of PZT multilayers have been investigated. Tests demonstrated that these multilayers display a layered structure consisting of dense and porous PZT layers and these dense and porous layers are alternately arranged in the layered structure. The reflectance spectra in visible region exhibit a single optical reflection-band with high reflectivity. The central wavelength of the reflection-band shifts to longer wavelength with the increase of PVP concentration within a given polymer content range. The multilayer derived from chemical solution containing PVP with a relative molar ratio of $x = 1.0$ exhibits the optimal performance with highest optical reflectivity of 89% and largest stop-band width of 44 nm.

Key words: condensed matter physics, optical properties, sol-gel method, PZT multilayers, polymer

PACS: 68.65.Ac

引言

钛酸盐系铁电氧化物在可见和红外波段透明而且折射率可随组分而变化^[1],更因具有显著的电光效应^[2],成为制作新一代特性参数动态可调光子器件的热门材料^[3].近年来,胡古今研究小组创新性地发展了一种基于单一化学溶液制备周期性铁电多层膜的技术,成功制备了锆钛酸铅($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)和

钛酸锶钡($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$)基布拉格反射镜和光学微腔^[4,6].针对目前获得的铁电布拉格反射镜存在峰值反射率不够高和带宽窄等问题,以 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT)为代表,研究了前驱体溶液中聚合物含量对PZT多层膜微结构和光学性能的影响,通过调整工艺参数和结构参数,优化PZT多层膜的布拉格反射性能,推动铁电材料在光子带隙工程领域的应用.

利用添加高分子聚合物的前驱体溶液,由溶胶-

收稿日期:2014-03-25;修回日期:2014-03-29

Received date: 2014-03-25, revised date: 2014-03-29

基金项目:国家973重点基础研究发展计划(2012CB934300);国家自然科学基金项目(11174307,61290304和61275114)

Foundation items: Supported by the National Key Basic Research Program of China (973 program) (2012CB934300); the National Natural Science Foundation of China (11174307,61290304 and 61275114)

作者简介(Biography):丛蕊(1985-),女,黑龙江齐齐哈尔人,博士,主要研究领域为铁电基可调带隙光子器件和铁电基新型多功能薄膜材料的制备及物性研究.

*通讯作者(Corresponding author);E-mail: congri@mail.sitp.ac.cn

凝胶法制备铁电薄膜的过程中,经历旋涂-退火,聚合物在膜层内造孔不仅能够释放膜系残余应力,抑制薄膜开裂、增加膜层生长厚度,更在诱导铁电薄膜在单个生长周期内分层、促进铁电多层膜内高低折射率层自发周期性排布起着至关重要的作用^[7-8]. 聚合物的种类、分子量和掺杂浓度会直接影响到铁电多层膜的微结构和有效折射率,从而引起多层膜光学性能的显著变化^[9]. 一般来说,为成功实现每个生长周期中铁电薄膜的自发分层,要求添加到前驱体溶液中的聚合物不仅能够与无机醇盐以分子水平共溶于同种溶剂,还要具备热解温度低与造孔能力强等特点. 更重要的是聚合物需要具有极性功能基团,以便通过静电力作用控制聚合物纳米尺度聚集体在薄膜内实现空间上的择优分布. 同时具备亲水和亲油基团的高分子聚合物 PVP,溶解性、成膜性、相容性俱佳,成为基于单一化学溶液制备周期性铁电多层膜的首选聚合物之一. 主要研究 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 前驱体溶液中不同的 PVP 含量对 PZT 铁电多层膜的微结构和反射性能的影响,确定溶液中最佳的 PVP 添加浓度,使铁电基布拉格反射镜的反射性能达到最优.

1 实验

根据 Takenaka 和 Kozuka 等人提出的方法^[10],我们配置了不同 PVP 含量的一系列 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 前驱体溶液,溶液中各成分的摩尔比为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{PVP} : \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH} : n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1.1 : 0.4 : 0.6 : x : 0.5 : 2 : 38 : 0.98$. 其中,PVP 的平均分子量为 58 000,其相对摩尔比 x 按其单体摩尔数来定义,分别取值 0.7,0.9,1.0 和 1.3. 沉积多层膜所需的 FTO 衬底首先分别用丙酮、氯仿、无水乙醇和去离子水依次超声清 10 min,然后用 N_2 吹干,最后置于退火炉内进行高温预处理,以消除残余应力,防止衬底内应力不均导致后续生长的膜系开裂. 在 PZT 多层膜制备过程中,每个生长周期内均有两滴 PZT 溶液以 2 300 rpm 旋涂速率沉积在 FTO (20 mm * 30 mm) 衬底上,旋涂时间为 60 s;旋涂好的湿膜置于快速退火炉内,首先在 180 °C 下干燥 300 s,然后在 380 °C 下退火 360 s 以烧掉残留有机物,最后在 650 °C 下退火 480 s 使薄膜晶化成四方相. 重复旋涂-退火过程 16 次,得到所需厚度的 PZT 多层膜. 为了叙述简洁,我们把由 PVP 相对摩尔比为 0.7,0.9,1.0 和 1.3 的溶液制备的多层膜样品分别标记为 A, B, C 和 D.

多层膜样品的微结构和截面形貌分别用 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶 $\text{K}\alpha$, Model D/Max-rA, Rigaku, Tokyo, Japan.) 和扫描电子显微镜 (场发射 Siron200, D1615, FEI Company) 来表征分析;样品的室温绝对反射谱由紫外可见分光光度计 (Lambda 950 UV/visible spectrometer, PerkinElmer, Shelton, CT) 测试,入射光以 8° 角入射到样品表面.

2 结果及讨论

图 1 为不同的 PVP 添加浓度的溶液制备的 PZT 多层膜的 X 射线衍射图谱,图谱中除了衬底 FTO 的衍射峰外,其余均为 PZT 的特征衍射峰. XRD 测试结果表明,相同的生长工艺条件下,不同 PVP 添加浓度的溶液制备的 PZT 多层膜的结晶特性没有明显差异,均显示出单一的钙钛矿相. 四个 PZT 多层膜样品的 XRD 图样均以 (110) 面衍射为主,其他晶面的衍射峰较弱,多层膜呈现出多晶态;(110) 衍射峰不仅强度大而且宽度很窄,说明这些 PZT 多层膜结晶充分,具备良好结晶性能.

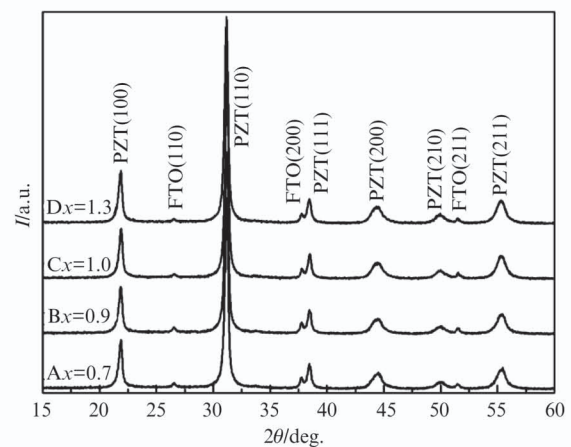


图 1 不同 PVP 相对摩尔比的溶液制备的 PZT 多层膜的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for PZT multilayers derived from various solutions with different relative molar ratio of PVP

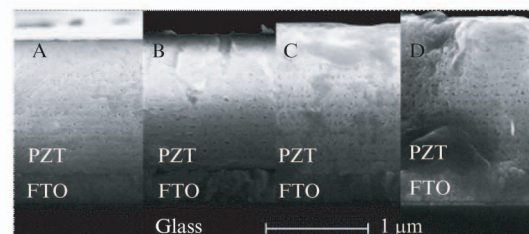


图 2 PZT 多层膜样品 A ~ D 的截面高分辨 SEM 形貌
Fig. 2 Cross-sectional HRSEM morphologies of PZT multilayers for samples A ~ D

样品 A, B, C 和 D 的截面高分辨 SEM 照片如图 2 所示. 由图可见, 四个多层膜样品均展现出分层结构, 每个生长周期内 PZT 均自发分为致密层和疏松层两层. 从衬底开始, 多层膜内疏松多孔 PZT 层和致密 PZT 层沿膜系法向交替排布. 由 SEM 测试数据可得, A ~ D 四个样品的多层膜总体厚度分别为 $1.44 \mu\text{m}$ 、 $1.47 \mu\text{m}$ 、 $1.62 \mu\text{m}$ 和 $1.67 \mu\text{m}$, 该测试结果表明随着前驱体溶液中聚合物含量的升高, PZT 多层膜的整体厚度逐渐增大. 这主要是由于随着聚合物浓度的升高, 溶液的粘滞性增大, 导致每个生长周期得到的薄膜厚度变大, 从而使得多层膜的整体膜厚逐渐增大. A ~ D 四个样品的单个致密/疏松 PZT 双层膜的平均厚度可以由上述相应多层膜总体厚度计算得到, 分别为 90 nm 、 92 nm 、 101 nm 和 104 nm . 对比由不同 PVP 相对摩尔比的溶液制备的多层膜样品的截面形貌, 可见 $x=0.7$ 时多层膜分层不明显, 致密/多孔双层膜较薄, 纳米孔洞也较小; $x=0.9$ 时多层膜虽然有明显分层, 但是孔洞大小差异很大, 孔洞分布也不均匀; 随着聚合物含量的进一步升高, 纳米孔洞的分布逐渐变得更有规则, 分层越来越明显, 孔洞的尺寸也逐渐趋于一致. 多孔层纳米孔洞的孔径尺寸、孔洞分布的均匀性、孔隙率将直接影响疏松 PZT 层的折射率和有效光学厚度, 从而对多层膜的光学特性产生重要影响.

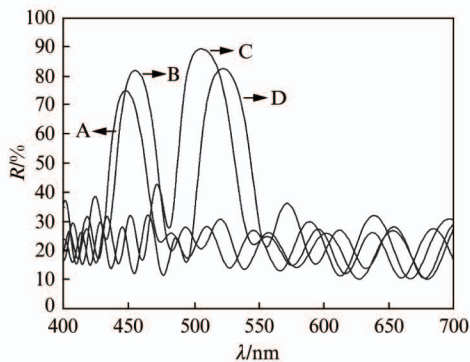


图3 样品 A ~ D 的室温绝对反射谱
Fig. 3 The absolute reflectance spectra for samples A ~ D at room temperature

图 3 为由不同 PVP 含量的溶液制备的多层膜样品的室温绝对反射谱. 反射谱测试表明, 在 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 范围内, 每个样品都出现了一个明显的高反射率带, 次级反射峰的平均强度都比较低 $\sim 20\%$, 样品 B 的峰值绝对反射率甚至接近 90% , 而且四个高反带均具有很好的对称性, 上述结果表明不同 PVP 含量的溶液制备的 PZT 多层膜均展

现出良好的布拉格反射性能. 四个多层膜样品的高反带中心波长分别为 449 nm 、 456 nm 、 506 nm 和 523 nm . 显而易见, 随着前驱体溶液中聚合物含量的升高, 多层膜高反射率带的位置向长波方向移动. 这是因为随着聚合物浓度的升高, 溶液的粘滞性增大, 导致每个生长周期得到的薄膜厚度逐渐变大. 因此, 反射带位置的红移是致密 PZT 层和多孔 PZT 层的光学厚度随着溶液中聚合物含量的增高逐渐增大的结果.

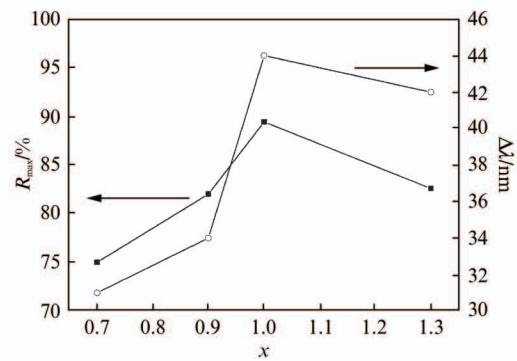


图4 峰值反射率和高反带宽对聚合物 PVP 的相对摩尔比 x 的依赖关系
Fig. 4 Dependence of the peak reflectivity and stop-band width on the relative molar ratio x of PVP

为了进一步研究前驱体溶液中聚合物含量对多层膜光学性能的影响, 由室温绝对反射谱的数据, 我们得到了峰值反射率 (R_{max}) 和高反带宽度 (半峰宽 $\Delta\lambda$) 对聚合物 PVP 的相对摩尔比 x 的依赖关系. 如图 4 所示, 在一定的范围内, 峰值反射率和高反带宽度首先随着 x 值的增大而增大, 并均在 $x=1.0$ 处达到极大值, 然而, 达到极值后, 随着 x 值的进一步增大, 多层膜的峰值反射率和高反带宽度开始下降. 当 PVP 的相对摩尔比为 $x=1.0$ 时, PZT 多层膜的布拉格反射性能达到最优, 此时峰值反射率达到 89.44% , 反射带宽度达到 44 nm .

如果用 $(\text{HL})^p\text{S}$ 表示我们制备的 PZT 多层膜的结构, 其中 H 和 L 分别代表高、低折射率层, P 为薄膜的生长周期数, S 表示衬底, 那么根据给定周期数的 $\lambda/4$ 多层介质膜系的最大反射率和高反带宽度的计算公式^[11], PZT 多层膜的最大反射率 R_{max} 为

$$R_{\text{max}} = \left[\frac{1 - (n_H/n_L)^{2P} (n_H^2/n_S)}{1 + (n_H/n_L)^{2P} (n_H^2/n_S)} \right]^2 \dots \quad (1)$$

其中, n_H 和 n_L 分别为高低折射率层的折射率, n_0 和 n_S 分别入射介质和衬底的折射率; 高反射宽度为 $\Delta\lambda$

为

$$\Delta\lambda = 2\lambda_0\Delta g/[1 - (\Delta g)^2] \approx 2\lambda_0\Delta g \quad (2)$$

其中, λ_0 为高反带中心波长, $\Delta g = g - \lambda_0/\lambda$, g 被称为相对波数, $\Delta\lambda$ 与 Δg 的关系由 $\lambda_0/(1 - \Delta g) - \lambda_0/(1 + \Delta g)$ 计算得到. 由式(1)、(2)可见, 对于理想的 $\lambda/4$ 多层介质膜系而言, 高、低折射率层的折射率比值越大, 峰值反射率越高, 高反射带的带宽越宽. 对于实际的多层介质膜系, 影响峰值反射率和高反带宽度因素除了高、低折射率的比值, 还要考虑到高、低折射率层的有效光学厚度差异, 高低折射率层间的相位失配是导致多层膜系峰值反射率和反射带宽下降的重要原因之一. 因此, 高、低折射率的比值越大, 同时高、低折射率层的光学厚度差异越小, 多层膜的峰值反射率和光子禁带宽度越大.

我们认为, 在 $x = 0.7 \sim 1.0$ 范围内, 疏松多孔层中孔径尺寸和孔隙率都随着聚合物含量的升高而增大, 致密 PZT 层和疏松 PZT 层的高、低折射率比值逐渐增大, 同时致密层和疏松层的光学厚度比逐渐接近于 1. 也就是说, 在该范围内多层膜的高反带的峰值反射率和带宽的逐渐增大源于高、低折射率层光学厚度差异的变小和高、低折射比值的增大. 在 $x > 1.0$ 以后, 进一步增大溶液中聚合物的添加浓度, 将导致多孔层孔隙率的进一步升高, 虽然会继续增大膜系中致密层与疏松层的高、低折射率比值, 但是将使高、低折射层有效光学厚度的差异增大, 相位失配加剧, 导致多层膜峰值反射率的降低和高反带宽的减小.

3 结论

利用 PVP 添加量不同的前驱体溶液, 通过溶胶-凝胶技术在 FTO 玻璃衬底上制备了一系列均为 16 个周期的 PZT 多层膜. XRD 测试结果说明, 多层膜结晶性能良好, 为多晶态, 具备单一的钙钛矿相. 样品截面的 SEM 测试显示, 多层膜由致密 PZT 层和多孔 PZT 层交替出现的层状结构组成. 由样品的室温绝对反射谱可见, 多层膜在 400 ~ 700 nm 范围内显示出单一的高反射率带, 且反射带在一定的范围内随着聚合物浓度的升高出现红移, 在聚合物 PVP 的相对摩尔比为 $x = 1.0$ 时, 多层膜峰值反射率达到

~89.44% 和反射带宽为 44 nm, 此时 PZT 多层膜的布拉格反射性能达到最优. 这项研究成果对优化铁电多层膜反射性能、拓展铁电材料在光子带隙工程领域的应用将起到积极的作用.

References

- [1] YI Guang-Hua, WU Zheng, Sayer M. Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by sol gel processing: electrical, optical, and electro-optic properties[J]. *Journal of Applied Physics*, 1988, **64**(5): 2717 - 2724.
- [2] Zhu M M, Du Z H, Ma J, "Influence of crystal phase and transparent substrates on electro-optic properties of lead zirconate titanate films", *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(11): 113119.
- [3] FU Yu-Lan Fu, ZHANG Jia-Xiang, HU Xiao-Yong, et al. Electro-optic tunable multi-channel filter in two-dimensional ferroelectric photonic crystals[J]. *Journal of Optics*, 2010, **12**(7): 075202.
- [4] HU Gu-Jin, CHEN Jing, An D L, et al. Fabrication of ferroelectric PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ multilayers by sol-gel process [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(16): 162905.
- [5] HONG Xue-Kun, HU Gu-Jin, CHEN Jing, et al. Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃-based Bragg reflectors fabricated from one single chemical solution[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(8): 082902.
- [6] HONG Xue-Kun, HU Gu-Jin, SHANG Jing-Lin, et al. Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃-based optical microcavities fabricated by chemical solution deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(25): 251911.
- [7] HU Gu-Jin, HONG Xue-Kun, CHEN Jing, et al. Formation mechanism of periodical ferroelectric multilayers with high optical reflectivity[J]. *J. Infrared Millim. Wave* (胡古今, 洪学鹏, 陈静, 等. 高反射率周期性铁电多层膜形成机理研究. *红外与毫米波学报*), 2007, **26**(2): 89 - 91.
- [8] SHANG Jing-Lin, ZHANG Ting, WANG Hui, et al. Effect of annealing temperature on microstructures and optical properties of Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ films [J]. *Applied Physics A*, 2009, **95**(3): 699 - 702.
- [9] SHANG Jing-Lin, HU Gu-Jin, ZHANG Ting, et al. Effect of polyethyleneglycol content on the optical properties of Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ multilayers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(2): 539 - 541.
- [10] Takenaka S, Kozuka H. Sol-gel preparation of single-layer, 0.75 μm thick lead zirconate titanate films from lead nitrate-titanium and zirconium alkoxide solutions containing polyvinylpyrrolidone [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(21): 3485 - 3487.
- [11] TANG Jin-Fa, GU Pei-Fu, LIU Xu, et al. *Modern Optical Thin Film Technology* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press (唐晋发, 顾培夫, 刘旭, 等. *现代光学薄膜技术*, 杭州: 浙江大学出版社), 2006: 107 - 111.