

文章编号:1001-9014(2007)02-0089-03

高反射率周期性铁电多层膜形成机理研究

胡古今, 洪学鹞, 陈静, 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:利用含聚合物添加剂的前驱体溶液,通过重复甩胶镀膜—热处理工艺制备了 $\text{PbZrB}_{0.48}\text{TiB}_{0.680.6}\text{O}_3$ (PZT) 和 $\text{BaTi}_{0.9}\text{Sr}_{0.18}\text{O}_3$ (BST) 铁电多层膜. 在特定的波长范围,每个多层膜具有高达 90% 的光学反射率,且峰值反射率随生长次数的增加而增大. 显微技术分析表明每个多层膜是由一系列厚度几乎相等的致密层和厚度也近乎相同的多孔层交替排列形成的一维周期性结构. 重点分析了这种周期性结构的可能形成机理,它涉及相分离和高分子聚合物热解两个过程.

关键词:铁电多层膜;周期性;相分离;热解
中图分类号:0469 **文献标识码:**A

FORMATION MECHANISM OF PERIODICAL FERROELECTRIC MULTILAYERS WITH HIGH OPTICAL REFLECTIVITY

HU Gu-Jin, HONG Xue-Kun, CHEN Jing, CHU Jun-Hao, DAI Ning

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

Abstract: Ferroelectric $\text{PbZrB}_{0.48}\text{TiB}_{0.680.6}\text{O}_3$ (PZT) and $\text{BaTi}_{0.9}\text{Sr}_{0.18}\text{O}_3$ (BST) multilayers were fabricated by a repeated spin-coating/annealing step of using precursors containing polymer additive. Both the multilayers have more than 90% optical reflectivity at a given wavelength range and the maximum reflectivity increases with the number of growth. The microprobe analysis shows that the multilayers exhibit a lamellar structure consisting of alternating dense and porous layers. The possible formation mechanism for the periodical ferroelectric multilayers is examined, which involves phase separation and pyrolysis of polymer.

Key words: ferroelectric multilayer; periodicity; phase separation; pyrolysis

引言

钙钛矿结构的铁电材料,如锆钛酸铅(PZT)、钛酸锶钡(BST),因具有热释电、压电、铁电、电光、声光和非线性光学等效应被广泛用来制作存储器、红外探测器、换能器、及各种微波元器件等^[1-7].然而,要用铁电材料制作周期长度可以和可见光波长相比拟、反射带位置动态可调的介质布拉格反射镜却是一个巨大挑战.原因在于,相对传统的镀膜材料而言,很难用分子束外延、金属有机化学沉积、脉冲激光沉积、热蒸发及溅射沉积等制膜技术将铁电材料制备成周期长度位于可光波长范围内的多层膜结构.我们研究组在制备铁电基光波导的过程中发现:利用含有聚合物添加剂的前驱体溶液,经多次甩胶

镀膜—热处理工艺得到的铁电厚膜对特定的频段具有高反射率、峰值反射率随生长次数增加而加强、反射带宽及反射带位置可通过改变工艺参数得到调控的特征.本文中,我们报道基于单一化学溶液制备的周期性PZT、BST多层膜的光学性质,并对铁电多层膜周期性结构的形成机理进行初步探讨.

1 实验

A. 样品制备

按照^[8,9]介绍的工艺方法,制备了周期性PZT、BST多层膜样品. PZT和BST多层膜是通过15个和16个生长周期(甩胶镀膜—热退火处理一次记为一个生长周期)得到的.涂布有导电氧化物镍酸镧(LNO)薄膜的硅片作为PZT多层膜生长的衬底,

收稿日期:2006-08-12,修回日期:2006-09-20

Received date: 2006-08-12, revised date: 2006-09-20

基金项目:国家自然科学基金(60578058)、国家杰出青年基金(60225004)和上海市科技专项(0452nm085)资助项目

作者简介:胡古今(1964-),男,安徽绩溪人,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副研究员,主要从事凝聚态物理研究.

BST 则直接长在钛酸锶单晶上. 另外, 用不含高分子聚合物聚己烯吡咯烷酮的前驱体溶液, 重复甩胶镀膜—热退火处理生长工艺 19 次, 在 LNO/Si 衬底上制备了另一个 PZT 厚膜样品. 这 3 个样品依次记为 S1、S2 和 S3.

B. 样品表征

PZT、BST 多层膜的结晶学质量、表面形貌已在文献[5,6]中得到了细致评价, 在此不再说明. 电滞回线测量表明 PZT、BST 多层膜具有良好的铁电特性. 铁电多层膜的室温绝对反射光谱用 Lambda 800/900 UV/vis 光谱仪进行测量; 样品横截面形貌用透射电子显微镜和扫描电子显微镜进行表征.

2 结果与讨论

图 1 给出了 3 个样品的室温绝对反射率对波长的依赖关系. 方块线 A 对应于周期性 PZT 多层膜 S1, 三角线 B 是周期性 BST 多层膜 S2 的反射光谱. 测量时入射光束与膜表面近乎垂直. 从图上可以看到, 曲线 A 和 B 都存在一个高反射率带; 峰值反射率约 91% 和 97%; 峰值反射率对应的中心波长约为 465nm 和 510nm, 相应带宽大致是 40nm 和 70nm. 同时, 我们注意到随着生长周期数的增加, 多层膜的峰值反射率继续增强且次级反射峰进一步得到抑制, 但带宽和峰位几乎不变. 这些结果表明 PZT、BST 多层膜具有一维光子晶体的特性, 且在膜的表面法线方向折射率呈周期性分布. 特别是 BST 多层膜的反射带表现出宽而对称的平顶结构; 在所研究的波长

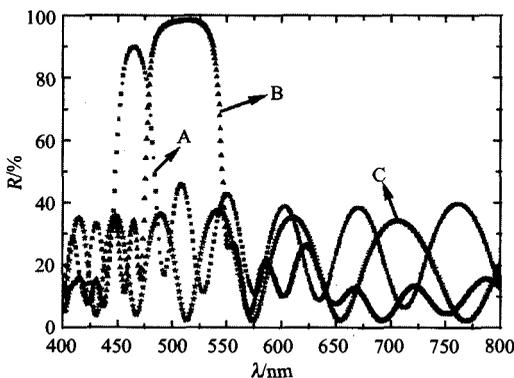


图 1 周期性 PZT、BST 多层膜的室温绝对反射谱. 方块线 A 对应于 PZT 多层膜; 三角线 B 对应于 BST 多层膜; 五星线 C 是用完全相同的工艺条件但用不含高分子聚合物聚己烯吡咯烷酮的 PZT 前驱体溶液制备的 PZT 厚膜的反射光谱

Fig. 1 Room temperature absolute reflectance spectra; the square, triangle, and star lines correspond to PZT multilayer, BST multilayer, and PZT thick film fabricated by conventional solution, respectively

范围, 平均次级反射峰高 <30%, 是理想的布拉格反射镜. 然而, 用完全相同的工艺条件但用不含高分子聚合物聚己烯吡咯烷酮的 PZT 前驱体溶液制备的样品 S3 却只有普通介质膜的光学性质. 如图 1 中的五星线 C 所示, 在所研究的整个波长范围内表现为普通的法布里—珀罗干涉, 干涉条纹来自 PZT/空气界面和 PZT/衬底界面上反射光束的干涉叠加, 整个厚膜表观上为均一相, 没有周期性结构特征.

为了探明 PZT、BST 多层膜的横截面形貌, 我们对样品的截面进行了显微探针分析. 图 2(a) 和 2(b) 分别是样品 S1、S2 横截面的高分辨透射电子显微镜和扫描电子显微镜照片. 每个多层膜的截面具有层状形貌, 整个膜体表现为多相结构. 对图 2(a) 中小方框选定的区域作进一步的放大观测, 发现深暗的部分为无定形区而四周则是规则排布、有多个晶向的晶格; 同时对图 2(a) 中线段标示区域所作的 X 光电子能谱分析表明组成膜的各种元素在深暗区的百分含量要比浅亮区处低. 因此, 照片中的深暗区应是尺度位于纳米量级的孔洞, 浅亮区是致密的膜体. 在 PZT 多层膜表面形貌随腐蚀时间演化的实验中, 我们观测到致密的表面形貌与多孔的表面形貌交替出现, 进一步表明照片中的深暗区是孔洞, 浅亮区是致密的膜体. PZT、BST 多层膜表面附近的膜层是致密的, 孔洞分布在相邻两个膜层的界面附近. 显然, 整个 PZT 或 BST 多层膜可分割成一系列厚度几乎相等的致密区和厚度也近乎相同的多孔区, 致密的 PZT(BST) 和多孔的 PZT(BST) 在空间交替排列形成一维周期性多层膜. 由于致密层的介电常数大于多孔层的平均介电常数, 折射率在膜表面的法线方向呈周期性分布, 因此, 基于单一前驱体溶液, 通过重复甩胶镀膜—热处理工艺制备的 PZT、BST 多层膜具有一维光子晶体的良好性能. 然而, 在样品 S3 的横

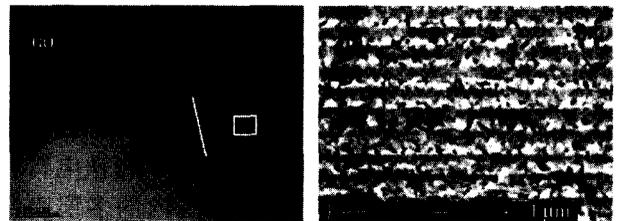


图 2 (a) PZT 多层膜横截面高分辨透射电子显微镜照片, 深暗区是纳米孔洞, 浅亮区是致密膜体 (b) BST 多层膜横断面扫描电子显微镜照片

Fig. 2 (a) High resolution transmission electron microscope image of PZT multilayer (b) scanning electron microscope photograph of the cross section of BST multilayer

截面上却未观察到分层现象(这里未给出扫描电子显微镜照片),整个膜体表现出均一相结构。

众所周知,两种互不相容的高分子聚合物在固化的过程中,由于相分离的作用会自组装成一维层状、二维柱状、三维球形和螺旋形结构^[10,11]。我们的实验结果清楚地表明聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在周期性铁电多层膜的形成过程中起着至关重要的作用。因此,我们认为相分离现象同样会发生在聚合物与无机物组成的混合体系中。周期性铁电多层膜的形成机理如下:含有聚合物聚乙烯吡咯烷酮的前驱体溶液,在旋涂镀膜固化的过程中,由于物理和化学性质的差异产生相分离,PVP从溶液中分离出来,并在凝胶膜层的底部附近自动凝聚成纳米尺度的微粒,经高温烧结后,聚合物微粒分解,形成孔洞,嵌埋在膜内,从而在一个生长周期中自发形成明显可分、化学上稳定的致密铁电膜层和多孔铁电膜层。这样,经多个生长周期制备出的膜系,从膜的自由表面到衬底,其折射率按高/低/高/低/…的规律分布。整个多层膜系统便成了拥有光子禁带的一维光子晶体。另外,我们注意到第一个生长周期制备的PZT膜的断面形貌与随后生长的膜层的断面结构不同,在PZT/LNO界面附近没有孔隙,其膜体是致密的。我们推测产生该种情形的可能原因是:LNO是极性分子,它同极性相反的金属醇盐分子有更强的相互作用。甩胶镀膜时,前驱体溶液中的金属醇盐分子更易被吸附在LNO表面,而PVP则被驱散到凝胶膜层的表面。高温热处理,PZT/LNO界面附近的凝胶膜结晶化,形成致密区,PVP被耗尽。

3 结语

基于单一前驱体溶液,通过重复甩胶镀膜—热处理工艺,制备的锆钛酸铅和钛酸锶钡铁电多层膜具有周期性结构和优良的一维光子晶体性能。周期性铁电多层膜的形成主要是由相分离和高分子聚合

物的热解决定的。周期性铁电多层膜可用作布拉格反射镜、光学谐振腔及干涉滤光片。

REFERENCES

- [1] Katsuhiko Aoki, Yukio Fukuda, Akitoshi Shimura. Preparation of 100-oriented lead-zirconate titanate films by sol gel technique [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**:4147—4149.
- [2] Jaffe B, Cook W R, et al. *Piezoelectric Ceramics* [M]. New York: Academic Press, 1971, 135.
- [3] Jaffe B, Roth R S, Marzullo S. Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate zirconate-lead oxide; tin oxide and lead titanate-lead hafnate [J]. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1955, **55**: 239—242.
- [4] ZENG Jian-Ming, SONG Shi-Geng, WANG Lian-Wei, et al. Sol-Gel preparation of Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O₃ ferroelectric thin films using zirconium oxynitrate as the zirconium source [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(2): 461—463.
- [5] ZHONG Chao-Wei, WANG Hong-Bing, PENG Jia-Gen, et al. Investigation on Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ pyroelectric thin film materials [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (钟朝位,汪红兵,彭家根,等. P_b(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃热释电薄膜材料研究. *红外与毫米波学报*), 2005, **24**(6):405—408.
- [6] YANG Ping-Xiong, MENG Xiang-Jian, HUANG Zhi-Min, et al. Ferroelectric polaron in layered perovskite ferroelectric thin films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (杨平雄,孟祥建,黄志明,等.层状钙钛矿铁电薄膜中铁电薄膜中铁电极化子研究. *红外与毫米波学报*), 2005, **24**(1):1—6.
- [7] HU Xu, TAI Yun-Jian, YUAN Jun, et al. Latest development of hybrid uncooled pyroelectrical IRFPA [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (胡旭,太云见,袁俊,等.非制冷铁电混合式红外焦平面探测器. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(1):22—24.
- [8] Hu G J, Chen J, An D L, et al. Fabrication of ferroelectric PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ multilayers by sol-gel process [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**: 162905—162907.
- [9] Hong X K, Hu G J, Chen J, et al. Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃-based Bragg reflectors fabricated from one single chemical solution [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**:082902—082905.
- [10] Walheim S, Schäffer E, Mlynek J. Nanophase-Separated Polymer Films as High-Performance Antireflection Coatings [J]. *Science*, 1999, **283**:520—522.
- [11] Coe S, Woo W K, Moungi, et al. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices [J]. *Nature*, 2002, **420**: 800—802.