

文章编号: 1001-9014(2010)03-0176-04

FTO 玻璃衬底上锆钛酸铅多层膜的微结构与光学特性

张 婷, 胡古今, 商景林, 孙 艳, 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:应用化学溶液沉积法,在涂布氟掺杂 SnO_2 的玻璃衬底上制备了具有 16 个周期的 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 多层膜,并对其微结构与光学性能进行了研究.测试表明,玻璃基底上的 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 多层膜具有均匀、平整、致密和无裂纹的表面形貌,呈现出由致密层和多孔疏松层交替排列构成的层状结构,且具有单一钙钛矿相.在 350~900nm 的波长范围内,反射光谱曲线上存在一个中心波长位于 450nm、带宽约为 41nm、峰值反射率超过 91% 的高反射率带;与反射光谱相对应,在相同频段的透射光谱曲线上出现了一个与反射带等宽、中心波长位于 450nm 的透射谷,谷的最小透过率小于 6%.这项研究进展对拓展铁电多层膜的应用范围将有积极作用.

关键词:铁电多层膜;周期性;FTO 玻璃;微结构与光学特性

中图分类号:O484 文献标识码:A

MICRO-STRUCTURES AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ MULTILAYER FILMS DEPOSITED ON FTO-COATED GLASS SUBSTRATE

ZHANG Ting, HU Gu-Jin, SHANG Jing-Lin, SUN Yan, CHU Jun-Hao, DAI Ning

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

Abstract: $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ multilayer films with 16 periods deposited on the FTO-coated glass substrates were fabricated by using chemical solution deposition method. The micro-structures and optical properties of the multilayer films were investigated. The multilayer films exhibit a smooth, dense and crack-free surface morphology while having a layered structure consisting of dense and porous $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ layers. The multilayer films show a single perovskite structure. The reflectance and transmittance spectra in the wavelength range of 350~900nm at room temperature display an optical reflection-band centered at 450nm, with a peak reflectivity of 91% and a stop-band width of 41nm, and a transmission valley at 450nm with the same band-width as the reflection band. The minimum of the transmittance is less than 6% in the valley. This investigation is helpful to enlarge the application scale of ferroelectric multilayer films.

Key words: ferroelectric multilayer film; periodicity; fluorine doped tin oxide/glass substrate; microstructure and optical property

引言

多年来,铁电材料因具有压电、热释电特性及非线性光学效应等,在微电子机械系统^[1]、非挥发性铁电随机存储器^[2]、信息传感及光电子^[3,4]等领域获得了广泛应用.而对可见和红外光透明、且折射率随组分改变的钙钛矿铁电氧化物,因具有显著的电光效应,被认为是构筑可调谐光子器件的理想材料.

近年来,我们研究组发展了一种操作简单、基于相分离原理、利用单一前驱体溶液制备近周期铁电多层膜的方法,在硅和钛酸锶单晶衬底上成功制备了具有优异反射性能的铁电基布拉格反射镜和光学微腔^[5-8].

由于钛酸锶晶片价格昂贵、性价比不高,硅材料对可见光不透明,限制了生长在它们上的铁电多层膜的应用.在光学领域,玻璃的作用如同硅在微电子

收稿日期:2009-07-10,修回日期:2009-12-31

Received date: 2009-07-10, revised date: 2009-12-31

基金项目:国家自然科学基金(10774154, 60578058, 60221502);中国科学院知识创新重要方向性项目、上海市科技专项(07JC14058, 0752nm016);上海市科委基础研究重点项目(08JC1420900)

作者简介:张 婷(1984-),女,吉林长春人,博士研究生,主要从事铁电多层膜参数提取及反射带位置动态调控研究.

工业中的地位一样,因具有高度透明性、优异的光学和机械特性、可大批量生产、易加工以及成本低等优点,是日常生活和各种光学系统中不可缺少的重要材料.然而,由于玻璃态的特点,在经历高温处理后,玻璃易发生形变,很难在玻璃上直接沉积无裂纹、结晶完整、具有特定功能的铁电氧化物薄膜材料.为解决由于石英和锆钛酸铅热胀系数之间的差异引起铁电薄膜开裂问题,人们在制作铁电薄膜时引入了一层导电金属氧化物 LaNiO_3 作为缓冲层^[9].由于 LaNiO_3 对光有很强的吸收作用,该层的引入显著降低了整个光学系统的透过率.而透明导电膜以其低的电阻率,在很宽的光谱范围具有高的透过率,被广泛地应用于太阳能电池、显示器、气敏元件、抗静电涂层、半导体/绝缘体/半导体异质结、现代战机和巡航导弹的窗口等.与 SnO_2 (ITO) 类似,氟掺杂 SnO_2 ($\text{SnO}_2:\text{F}$) 是一种透明导电氧化物,由于表面方阻低、透光率高,被广泛用于液晶显示屏、光催化、薄膜太阳能电池电极等方面.氟掺杂 SnO_2 和锆钛酸铅的晶格常数相近,且具有很好的柔展性.若在玻璃和锆钛酸铅薄膜之间引入 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 缓冲层,就有可能生长出高质量、有较高光学透过率的铁电多层膜.本文报道了一种在涂布 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 的玻璃上直接制备周期性 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (PZT) 多层膜的方法,并对多层膜的微结构和光学性能进行了初步研究.

1 实验

按照文献[10]介绍的方法配制了 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 溶液,得到清澈透明、摩尔浓度为 $0.4\text{M}/\text{L}$ 的 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 前驱体.

$\text{SnO}_2:\text{F}$ /玻璃 (FTO) 表面方块电阻小、透光率高,可作为加载直流偏置的电极.本实验采用透射率近 90% 的 FTO 作衬底.为抑制薄膜开裂,沉积 PZT 铁电多层膜前,先将衬底在快速退火炉中以 680°C 高温预热处理 10min.用旋转涂胶法制备薄膜,转速设定为 $2500\text{r}/\text{min}$,50s 内均匀滴胶两次.采用三段退火工艺对胶凝膜进行退火,在 180°C 烘烤 240s 使溶剂蒸发, 380°C 下热解 240s 使膜体内有机物燃烧挥发, 680°C 下晶化 360s 使膜转化为晶态.重复旋涂-热处理这一过程 16 次,得到厚度约为 $1.24\mu\text{m}$ 的 PZT 多层膜.

多层膜的结构用 X 射线衍射仪 (XRD, Ni 滤波片 Cu K_α , ModelD/Max-Ra, Rigaku, Tokyo, Japan.) 进行分析,用扫描电子显微镜 (场发射 Siron 200, D1615, FEI Company) 分析多层膜的表面及截

面形貌,用光谱仪 (Perkin Elmer Lambda 800/900 UV/vis) 对多层膜的光学性质进行表征.

2 结果及讨论

图 1(a) 和 1(b) 分别给出了 FTO 衬底上的 PZT 多层膜和 FTO 的 X 射线衍射数据曲线.如图所示,除了来自衬底的系列衍射峰外,其余全是 PZT 特征衍射峰,表明 PZT 多层膜具有多晶和单一钙钛矿结构,XRD 图样以 (110) 面衍射为主,其它晶面衍射峰较弱,薄膜没有明显的择优取向生长,同时窄的 X 射线衍射峰表明,16 个周期的 PZT 多层膜结晶充分、完整,有良好的结晶性能.此外,图 1(b) 中 FTO 衬底的 XRD 分析表明, $\text{SnO}_2:\text{F}$ 与 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 同属四方晶系,FTO 的 a-轴晶格参数为 4.75\AA ;从图 1(a) PZT 多层膜的 XRD 数据还可以获得 a-轴晶格参数为 4.06\AA ,与块体 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 材料的 a-轴晶格参数 3.98\AA ^[11] 相近.说明 FTO 玻璃衬底与 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 膜系具有良好的晶格匹配度,此时的 PZT 薄膜仍然受到张应力的作用,这主要是由高温结晶生长时 FTO 与 PZT 薄膜的热胀系数不同引起的.

图 2 给出了样品表面及横截面的扫描电子显微

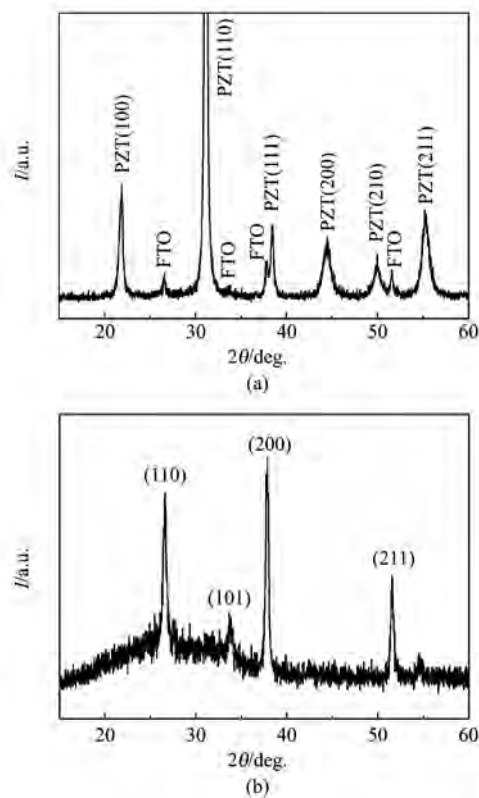


图 1 (a) PZT 多层膜的 XRD 衍射图 (b) FTO 的 XRD 衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction data for the investigated (a) PZT multilayer (b) FTO film

镜照片,样品截面是在外力作用下直接解理得到的,没有经过其它处理.由图 2(a)可以看出,PZT 多层膜的表面平整、致密无裂纹,且均匀性好.由图 2(b)可以明显地看出,多层膜是由致密层和疏松层交替排列而成.每一对致密层和疏松层构成一个周期,整个多层膜含有 16 个周期,对应于 16 次旋涂-热处理,即一次旋涂-热处理便自发形成一个由致密层和多孔层组成的双层膜结构.膜的总厚度约为 $1.24\mu\text{m}$,对应于单个双层膜的平均厚度为 77.5nm .由传统溶胶凝胶工艺制备的 PZT 薄膜并没有致密-疏松层交替排列的结构,只表现为单相致密的膜层.在我们的研究中,PZT 薄膜出现这种层状形貌主要起源于镀膜溶液中添加了 PVP 添加剂.PVP 分子结构式见图 3,PVP 分子内的强极性基团——内酰胺,可与许多不同的化合物生成络合物且具有分散功能,可使溶液中的悬浮液、乳液等分散并保持稳定.PVP 加入 PZT 前驱体溶液后,PVP 上的 $\text{C}=\text{O}$ 键与金属醇盐聚合物上的 OH 基会形成强的氢键作用,阻碍前驱体溶液的缩聚反应.在旋转镀膜过程中,随着溶剂挥发,由于相分离作用聚合物 PVP 从前驱体中分离出来,通过静电引力作用被吸附到衬底表面附近,并在旋甩沉积胶凝薄膜的底部凝聚成纳米尺度的微粒,高温烧结后,纳米 PVP 微粒分解,留下大量纳米孔洞,嵌埋在膜内,从而在一个生长周期中自发形成明显可分的致密铁电膜层和多孔铁电膜层.这样,经过多个生长周期制备出的膜系,致密的 PZT 和多孔疏松的 PZT 膜层在空间交替排列形成一维周期性多层膜^[5,8].

由于 PZT 多层膜系具有周期性的层状结构,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 FTO/PZT 多层膜系统具有一维光子晶体结构,在一定频率范围应出现布拉格反射特性.图 4 给出了 FTO/PZT 多层膜系统在 $350\sim 900\text{nm}$ 波长范围的室温反射和透射光谱.正如图 4 中实线所标示的,存在一个中心位于 450nm 的高反射率带,带宽约为 41nm ,峰值反射率超过 91% ;同时,主峰两侧的次级反射峰被显著抑制,平均次级反射峰强 $\sim 20\%$,这比具有相同周期数、生长在 LNO 涂布的玻璃衬底上的 PZT 多层膜的平均次级反射峰强 $\sim 40\%$ 降低了近一半,这是由于 FTO 玻璃光学系统的高度透明性引起的,显示了沉积在 FTO 上的 PZT 多层膜具有作为布拉格反射镜的良好性能.图中虚线是 FTO/PZT 多层膜体系相应的透射光谱曲线.与反射带相对应,在中心波

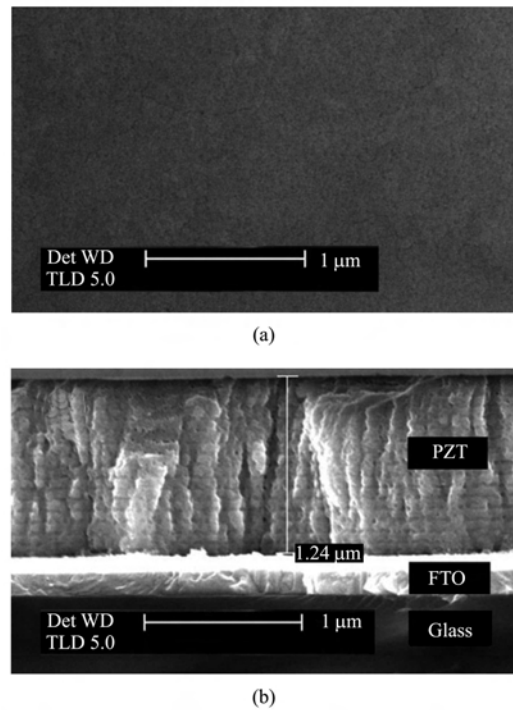


图 2 (a)PZT 多层膜表面形貌的扫描电子显微镜照片 (b) PZT 多层膜横截面扫描电子显微镜照片
Fig.2 SEM image of (a) the surface of the PZT multilayer (b) the cross-section of the PZT multilayer



图 3 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的分子结构式
Fig.3 The structural formula of Polyvinylpyrrolidone (PVP)

长 450nm 处出现一个宽度与反射带等宽的透射谷,谷的透过率小于 6% .在 $500\sim 900\text{nm}$ 甚至更长的波长范围,尽管 PZT 多层膜的平均反射率达到 20% ,但整个多层膜系统的平均透过率依然接近 70% .如果在 PZT 多层膜的表面镀一层抗反射膜,则整个多层膜系统的平均透过率可以进一步提高,达到 80% 左右.需要说明的是,对生长在涂布 LNO 的石英衬底上的 PZT 多层膜来说,在相同的波长范围,由于 LNO 存在较强的光吸收,PZT 多层膜的自由表面的平均反射率在 20% 左右,但石英/LNO/PZT 多层膜系统的平均透射率却只有 55% ^[9].这表明用 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 作缓冲层,不仅能生长高质量的 PZT 多层膜,也能显著改善玻璃/PZT 多层膜体系的光学透过率和反

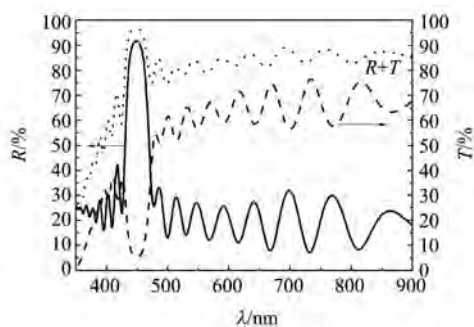


图4 FTO/ $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ -多层膜系统的反射和透射光谱. 实线对应反射曲线,虚线对应透射谱,点线代表反射率和透射率之和

Fig. 4 Reflectance and transmittance spectra of the FTO/PZT multilayer, the solid line corresponds to the reflectance spectra, and the dashed line to the transmittance spectra, respectively, while the dotted line denotes the sum of the reflectance and the transmittance spectra

射特性;同时也说明 FTO/PZT 多层膜系统以透射方式工作时,可以用作滤光片. 另外,注意到图 4 中 FTO/PZT 多层膜系的反射率 R 与透射率 T 之和 $R + T$,在整个测量范围 $R + T$ 均小于 1,说明整个膜系依然存在与波长相关的光学吸收与散射.

3 结论

用溶胶-凝胶工艺在涂布 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 的玻璃衬底上制备了高质量、拥有 16 个周期的 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 多层膜. $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 薄膜不仅具有均匀致密的表面形貌,而且呈现出由致密层和多孔层交替排列形成的层状结构. X 射线衍射数据显示, $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 薄膜已完全转化成单一的钙钛矿相. 反射与透射光谱的测量结果则表明, FTO/PZT 多层膜系统具有作为一维光子晶体的良好性能. 本研究对进一步促进铁电材料在光子带隙工程领域的应用将有积极意义.

(上接第 171 页)

- [22] Shu G W, Lee W Z, Shu I J, *et al.* Photoluminescence of colloidal CdSe/ZnS quantum dots under oxygen atmosphere [J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology* 2005, **4**:632—636.
- [23] Passow T, Leonardi K, Heinke H, *et al.* Quantum dot formation by segregation enhanced CdSe reorganization [J]. *J. Appl. Phys.* 2002, **92**:6546—6552.
- [24] Lee W Z, Shu G W, Wang J S, *et al.* Recombination dy-

REFERENCES

- [1] ZHANG Fu-Xue, WANG Li-Kun. *Modern Piezoelectricity* [M]. Volume 2. Beijing: Science Press (张福学,王丽坤. 现代压电学(中册).北京:科学出版社),2002,233.
- [2] Scott J F, Araujo. Ferroelectric memories [J]. *Science*, 1989, **246**:1400—1405.
- [3] Whatmore R W, Osbond P C, Shorrocks N M. Ferroelectric materials for thermal IR detectors [J]. *Ferroelectrics*, 1987, **76**:351—367.
- [4] Zhu Sh N, Zhu Y Y, Ming N B. Quasi-phase-matched third-harmonic generation in a quasi-periodic optical superlattice [J]. *Science*, 1997, **278**:843—846.
- [5] Hu Gu-Jin, Chen Jing, An D L, *et al.* Fabrication of ferroelectric $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ multilayers by sol-gel process [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**:162905.
- [6] Hong Xue-Kun, Hu Gu-Jin, Chen Jing, *et al.* $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ -based Bragg reflectors fabricated from one single chemical solution [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**:082902.
- [7] Hong Xue-Kun, Hu Gu-Jin, Shang Jing-Lin, *et al.* $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ -based optical microcavities fabricated by chemical solution deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**:251911—251914.
- [8] HU Gu-Jin, HONG Xue-Kun, CHEN Jing, *et al.* Formation mechanism of periodical ferroelectric multilayers with high optical reflectivity [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (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.
- [9] Hu Gu-Jin, Hong Xue-Kun, Chu Jun-Hao, *et al.* Ferroelectric and optical properties of quasiperiodic $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ multilayers grown on quartz wafers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**:162904.
- [10] Takenaka Shinsuke, Kozuka Hiromitsu. 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]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**:3485—3487.
- [11] Osone S, Brinkman K, Shinmojo Y, *et al.* Ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thick films prepared by chemical solution deposition process [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**:4325—4329.

namics of luminescence in colloidal CdSe/ZnS quantum dots [J]. *Nanotechnology* 2005, **16**:1517—1521.

- [25] Chen X, Lou Y, Samia A C, *et al.* Coherency strain effects on the optical response of core/shell heteronanostructures [J]. *Nano Lett.* 2003, **3**:799—803.
- [26] Strassburge M, Dworzak M, Born H, *et al.* Lateral redistribution of excitons in CdSe/ZnSe quantum dots [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2002, **80**:473—475.