

การพัฒนาฟิล์มบางและวัสดุเชิงประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยกระบวนการโซล-เจล

นางสาว นันทพร คงคะจันทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-800-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF FERROELECTRIC THIN FILMS
AND
COMPOSITE MATERIALS BY SOL-GEL PROCESS

Miss Nuntaporn Kongkajun

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1998

ISBN 974-331-800-3

Thesis Title Development of Ferroelectric Thin Films and Composite
 Materials by Sol-gel Process

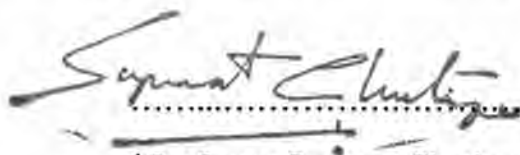
By Miss Nuntaporn Kongkajun

Department Materials Science


Thesis Advisor Assistant Professor Sutin Kuharuengrong, Ph.D.


Thesis Co-advisor Pavadee Aungkavattana, Ph.D.

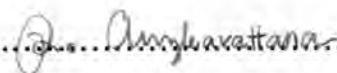
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfilment of the Requirements for the Master's Degree


.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Paiparn Santisuk, M. Met.)

.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Sutin Kuharuengrong, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor
(Pavadee Aungkavattana, Ph.D.)

.....Member
(Darunee Wattanasiriwech, Ph.D.)

นันทพร คงคะจันทร์ : การพัฒนาฟิล์มบางและวัสดุเชิงประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยกระบวนการโซล-เจล (DEVELOPMENT OF FERROELECTRIC THIN FILMS AND COMPOSITE MATERIALS BY SOL-GEL PROCESS) อ. ที่ปรึกษา : ศศ. ดร. สุทิน คูหนะเรืองรอง, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. ภาวดี อังศ์วัฒน์, 98 หน้า. ISBN 974-331-800-3.

วิธีโซล-เจลเป็นวิธีหนึ่งในการเตรียมฟิล์มบางและวัสดุเชิงประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริกเลคเซอร์โคเนตไททานเนตซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ การเตรียมฟิล์มบางเฟอร์โรอิเล็กทริกเลคเซอร์โคเนตไททานเนตในการทดลองนี้เตรียมจากสารละลายอัลคอกไซด์ของโลหะ ทำให้เป็นสารละลายโซล-เจล โดยมีอัตราส่วนทางเคมีของ Zr/Ti เท่ากับ 52/48 จากนั้นนำมาเคลือบผิวบนแผ่นรองวงจรร (Pt-coated Si substrate) ด้วยวิธี spin-coating แต่ปัญหาที่พบอยู่ระหว่างการเตรียมฟิล์มบางของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเลคเซอร์โคเนตไททานเนตคือการเกิดเฟสแทรกซ้อนของสารที่มีโครงสร้างคล้ายไพโรคลออร์ซึ่งมีผลให้ค่าทางไฟฟ้าต่ำลง ดังนั้นเทคนิคการเพิ่มปริมาณตะกั่วให้มากขึ้นพอในสารละลายโซล-เจล จึงนำมาใช้เพื่อให้เฟสแทรกซ้อนของไพโรคลออร์เปลี่ยนไปเป็นเฟสบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่ต้องการได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ภาวะในการเผาเป็นสิ่งที่จะต้องคำนึงถึงอีกด้วย

จากการทดลองพบว่าฟิล์มบางเฟอร์โรอิเล็กทริกเลคเซอร์โคเนตไททานเนตที่เตรียมจากการเพิ่มปริมาณตะกั่วให้มากขึ้นพอจำนวน 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลในสารละลายโซล-เจลและเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี ทั้งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไดอิเล็กทริกดังต่อไปนี้คือ ค่า remanent polarization เท่ากับ 19.2 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรโดยวัดที่ความต่างศักย์ 7 โวลต์ ค่า coercive field เท่ากับ 46.4 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตรโดยวัดจากฟิล์มที่มีความหนา 3,000 แองสตรอม และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 940 สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีของฟิล์มสอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ศึกษาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอและมีความหนาแน่นสูง สำหรับในส่วนของ การทดลองวัสดุเชิงประกอบ ส่วนผสมของ 75 เปอร์เซ็นต์โดยมวลของผงสารเลคเซอร์โคเนตไททานเนตซึ่งกระจายลอยตัวอยู่ในสารละลายโซล-เจลที่มีความเข้มข้น 0.88 โมลาร์ สามารถนำมาขึ้นรูปได้โดยวิธี screen printing

วัสดุศาสตร์

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิติ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4072289023 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: FERROELECTRIC / THIN FILMS / COMPOSITE MATERIALS / SOL-GEL PROCESS

NUNTAPORN KONGKAJUN : DEVELOPMENT OF FERROELECTRIC THIN FILMS AND COMPOSITE MATERIALS BY SOL-GEL PROCESS. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. SUTIN KUHARUENGRONG, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : PAVADEE AUNGKAVATTANA, Ph.D. 98 pp. ISBN 974-331-800-3.

Sol-gel processing provides an interesting alternative for the fabrication of ferroelectric thin films and composite materials which both are useful in various electronic applications. In this study, lead zirconate titanate (PZT) thin films with a Zr/Ti ratio of 52/48 were fabricated by spin-coating solutions of polymeric complex Pb, Zr, Ti-methoxyethoxide onto Pt-coated Si substrates. A technique of adding excess Pb in the solution was used in order to reduce an intermediate or second phase formation which usually became a problem for PZT film formation. This technique led to a complete transformation of the intermediate phase to the desired perovskite phase. In addition, the exploration of annealing conditions was also considered.

The sol-gel derived PZT films containing 10 mole% excess Pb showed good ferroelectric and dielectric properties at the annealing condition of 700°C, 30 minutes. The remanent polarization was 19.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for 7 volts applied voltage. The coercive field was 46.4 kV/cm for films with thickness of 3,000 Å. The relative reasonable value of dielectric constant was 940. The good quality films could be due to the nearly complete crystallization to the single perovskite phase. The results from electrical properties corresponded to the uniform and dense microstructure which was observed by field-emission scanning electron microscope (FE-SEM). In the part of thick film, printable paste of sol-gel based composite can be produced by dispersing 75% by weight PZT powders in 0.88M PZT sol-gel solution.

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก
ปีการศึกษา.....2541

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation to my thesis advisor, Dr. Pavadee Aungkavattana, for her technical skills with sol-gel PZT film fabrication, guidance, discussions and helping me through the course of study. I wish to specially thank Assist. Prof. Sutin Kuharuengrong for her interest, understanding and enlightening discussions. I also wish to thank my committee members, Asso. Prof. Paiparn Santisuk and Dr. Daranee Wattanasiriwech for their suggestions.

I wish to acknowledge the financial support from National Science and Technology Development Agency (NSTDA) during my entire graduate study at Chulalongkorn University. This research would not be finished without the support and the use of facilities from MTEC In house R&D.

Thanks also go to Dr. Paisan Setasuwon for his useful suggestion and assistance with X-ray diffractometer (XRD). I wish to thank Drs. Kuljira Sujirote, Siriporn Tanodkaew, and Somnuk Sirisoonthorn for their assistance with chemicals and apparatus. My appreciation also goes to Drs. Buncha, Aree Thanaboonsombut and Suthee Wattanasiriwech for their invaluable assistances and suggestions with FE-SEM and EDS. I wish to specially thank MTEC technical service staffs for their times helping with the FE-SEM operation. Thanks also go to members of Ceramics Laboratory at MTEC for their assistances, companionship and precious memory.

Finally, I wish to express my appreciation to my father, mother, brother and sister for their loves, encouragement and constant support. Extended thanks go to my best friend, Chattaya Pummarin for her helps with slide presentation for my talk and her all-times friendship.

TABLE OF CONTENTS

	page
ABSTRACT (THAI).....	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
TABLE OF CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER 1. INTRODUCTION.....	1
CHAPTER 2. LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Basic of Ferroelectrics.....	4
2.2 Ferroelectric Applications.....	10
2.3 Deposition Methods.....	15
2.4 Sol-gel Processing.....	18
2.4.1 The Role of Precursors.....	20
2.4.2 The Gelation Process.....	22
2.4.3 Drying and Pyrolysis of the Gel.....	24
2.5 Sol-gel Processing of PZT Thin Films.....	25
2.6 Crystallization of PZT Thin Films.....	26
2.6.1 Intermediate Phase or Pyrochlore-like Structure.....	28
2.6.2 Addition of Excess Pb in Solution	33
2.6.3 Rapid Thermal Annealing (RTA) for Ferroelectric Thin Films.....	34

	page
2.7 Thick Ceramic Coatings.....	36
2.7.1 Screen Printing Process.....	37
2.7.2 Fluid Rheology.....	39
2.7.3 Firing Process.....	42
CHAPTER 3. EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	43
3.1 Sol-gel Process and Thin Film Preparation.....	43
3.1.1 Preparation of Stock Solution.....	43
3.1.2 Thin Film Fabrication.....	44
3.2 Powder and Thick Film Preparation.....	46
3.2.1 Powder Preparation.....	46
3.2.2 Thick Film Preparation.....	48
3.3 Characterizations.....	48
3.3.1 Structural Chracterization.....	48
3.3.2 Microstructural and Chemical Composition Characterizations.....	49
3.3.3 Electrical Characterization.....	50
CHAPTER 4. RESULTS AND DISCUSSION.....	54
4.1 Sol-gel PZT Thin Film Study.....	54
4.1.1 Structural Chracterization.....	54
4.1.2 Microstructural and Chemical Composition Characterizations.....	62
4.1.3 Electrical Characterization.....	69
4.2 PZT Thick Film Study.....	76
4.2.1 PZT Powder Characterization.....	76
4.2.1.1 Structural Characterization.....	77

	page
4.2.1.2 Particle Size Distribution.....	77
4.2.2 Paste Formulationn of PZT Thick Film.....	80
CHAPTER 5. CONCLUSIONS AND FUTURE WORK.....	83
REFERENCES.....	87
APPENDIX.....	95
Appendix I.....	95
Appendix II.....	97
BIOGRAPHY.....	98

LIST OF TABLES

	page
Table 2.1 Application of ferroelectric thin films.....	13
Table 2.2 Precursors and Solvents for Solution Deposition.....	27
Table 4.1 The hysteresis data of sol-gel PZT thin films.....	72
Table 4.2 A summary of calculated dielectric constant and dielectric loss found on sol-gel PZT thin films.....	74
Table 4.3 Distribution percentiles of PZT powders.....	80
Table 4.4 A summary of printability of three different pastes.....	82

LIST OF FIGURES

	page
Figure 2.1	Interrelationship of piezoelectrics and subgroups on the basis of internal crystal symmetry.....5
Figure 2.2	The perovskite unit cell of BaTiO ₃7
Figure 2.3	The ferroelectric-paraelectric phase transition in a BaTiO ₃ single crystal.....8
Figure 2.4	A typical hysteresis loop of a ferroelectric material.....9
Figure 2.5	The phase diagram for the Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ system.....12
Figure 2.6	Polymerization steps via hydrolysis and condensation reactions.....23
Figure 2.7	Pyrochlore structure (a) the fluorite structure and (b) BO ₆ octahedral network.....29
Figure 2.8	The schematic parts of a screen printer38
Figure 2.9	Cross-section of a screen mesh40
Figure 2.10	Response of fluids to shear.....41
Figure 3.1	A schematic chart of sol-gel processing and the PZT thin film Preparation.....45
Figure 3.2	A flow diagram of PZT powder preparation.....47
Figure 3.3	Cross-section of the test capacitor.....51
Figure 3.4	RT66A test unit block diagram.....52

Figure 3.5	Equivalent circuit, Virtual ground mode.....	53
Figure 4.1	XRD patterns of Pt-coated silicon substrates: (a) as-received substrate, (b) heated substrate at 300°C, and (c) heated substrate at 650°C.....	56
Figure 4.2	XRD patterns of PZT films prepared from solution without adding excess Pb: (a) the as-deposited film, (b) the PZT film annealed at 650°C, (c) at 650°C for 30 minutes, (d) at 650°C for 60 minutes and (e) at 700°C for 30 minutes.....	58
Figure 4.3	XRD patterns of PZT films with an addition of 5 mole% excess Pb made from different an annealing conditions: (a) films annealed at 650°C for 30 minutes, (b) 650°C for 60 minutes and (c) 700°C for 30 minutes.....	60
Figure 4.4	XRD patterns of PZT films with an addition of 10 mole% excess Pb made from different annealing conditions: (a) films annealed at 650°C for 30 minutes, (b) 650°C for 60 minutes (c) 700°C for 30 minutes.....	61
Figure 4.5	SEM micrograph of 5-layer-deposited PZT films on Pt-coated silicon substrate.....	63
Figure 4.6	Micrographs of PZT thin films annealed at 650°C for 30 minutes: (a) 0 mole%, (b) 5 mole%, (c) and (d) 10 mole% excess Pb.....	65
Figure 4.7	Micrographs of PZT thin films annealed at 650°C for 60 minutes: (a) 0 mole%, (b) 5 mole%, (c) and (d) 10 mole% excess Pb.....	67

Figure 4.8	Micrographs of PZT thin films annealed at 700°C for 30 minutes: (a) 0 mole%, (b) 5 mole%, (c), (d) and (e) 10 mole% excess Pb.....	68
Figure 4.9	Two distinct features in the SEM micrograph: (a) a region of perovskite phase and (b) a region of intermediate phase.....	70
Figure 4.10	Energy dispersive X-ray spectra from (a) the perovskite phase and (b) the second phase.....	71
Figure 4.11	The hysteresis loops of sol-gel PZT thin films containing excess Pb ranging from 0 to 10 mole%: (a) films annealed at 650°C and (b) films annealed at 700°C for 30 minutes.....	73
Figure 4.12	The hysteresis loops of sol-gel PZT thin films with 10 mole% excess Pb at different annealing conditions.....	75
Figure 4.13	XRD pattern of PZT powders sintered at 800°C for 4 hours.....	78
Figure 4.14	Relationship between %volume and particle diameter of PZT powders after high speed milling at 600 rpm for 3 hours by attritor.....	79
Figure 4.15	The relationship between the shear stress and shear rate of three different pastes.....	81