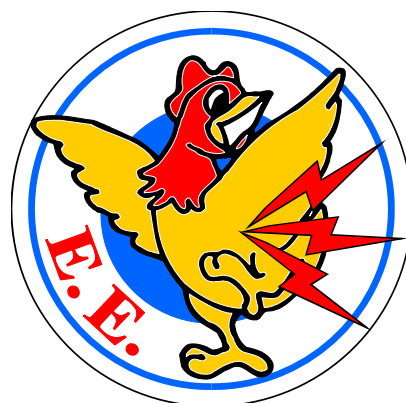
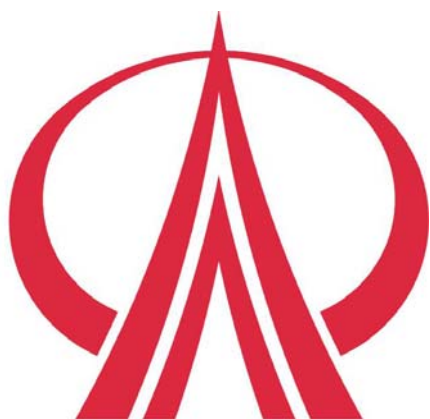


# 修平技術學院 電機工程系

DEPARTMENT OF ELECTRICAL ENGINEERING  
HSIU-PING INSTITUTE OF TECHNOLOGY

## 實務專題報告書

### 極化電壓對 PZT 壓電膜特性的影響



指導老師：陳清祺

專題製作學生：二技電二甲 王凱群 AD97003

二技電二甲 游俊豪 AD97015

二技電二甲 陳聖恩 AD97020

中華民國九十八年十二月二十五日

修平技術學院  
電機工程系

98-1

極化電壓對PZT壓電膜特性的影響

指導老師：陳清祺  
學生：王凱群、游俊豪、陳聖恩

# 摘要

本專題以溶膠-凝膠法技術製備( $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ , PZT)膜，而其製作過程使用噴霧塗佈(Spray coating)與旋轉塗佈(Spin coating)兩種，之後再進行熱處理、極化、上電極(銀膠)等步驟之後，再將所得之薄膜試片以Xray繞射分析儀(XRD)方法來進行結構與特性分析。

本次使用的基材為不鏽鋼、鋁片兩種，塗佈熱處理燒結完後，將基板以高溫風槍加熱10min，使表面結晶體重新排列，再將以不同電壓極化。極化電壓設定為20kV、25kV、30kV度進行電暈極化。實驗後在Spray coating 發現，薄膜之中的孔隙較大，所以結構較為鬆散，但薄膜厚度較厚，然而Spin coating的結果，薄膜之中的孔隙較小，所以結構較為緊密，薄膜厚度較薄。

實驗後也發現基材使用電暈極化設備，經過實驗比較未極化與極化極化比較顯示出經過極化的PZT膜晶格強度較未極化強度強；另外也分別做了使用不同極化電壓做基材電暈觀察PZT膜，結果顯示出極化電壓越強所產生的晶格強度越強，介電損失越小

# 目錄

## 第一章 文獻回顧與動機

1.1 溶膠凝膠法的發展歷程.....	6
1.2 無機有機混合溶膠凝膠原理.....	7
1.3 PZT陶瓷材料之鈣鈦礦結構結構圖.....	9
1.4 溶膠凝膠法(SOL-GEL method)優缺點.....	10
1.5 Spray coating and Spin coating 原理及比較....	11

## 第二章 壓電特性及材料介紹

2.1 陶瓷材料介紹.....	14
2.2 壓電效應的起因.....	17
2.2.1 正壓電與負壓電效應.....	18

## 第三章 實驗步驟

3.1 溶液與基材準備.....	20
3.2 PZT 薄膜製作.....	29
3.2.1 Spray coating (噴塗法).....	29
3.2.2 Spin coating (旋轉塗佈法).....	29
3.3 熱處理與極化.....	30
3.3.1 Drying.....	30

3.3.2 熱處理.....	31
3.3.3 電暈極化.....	32
3.3.4 極化的影響完成熱處理的成品.....	33
3.3.5 X光繞射分析儀(XRD).....	35
3.3.6 將銀膠圖作為上電極.....	36
3.3.7 介電常數與介電損耗分析.....	37
第四章 結果與討論	
4.1 成品.....	39
4.2 X-ray 繞射分析.....	40
4.3 介電常數.....	43
第五章 結論.....	44
第六章 作者簡介.....	46
第七章 參考文獻.....	49

## 圖目錄

圖1.3-1 PZT屬於鋇鈦礦晶體結構圖 (體心立方) .....	9
圖 1.3-2 非對稱中心為自發極化，對稱中心為無自發極化.....	9
圖 1.5-1 本次實驗所用的旋轉機.....	12
圖 1.5-2 旋轉機動作分解.....	13
圖 2.2-1 壓電特性模型.....	17
圖 2.2.1-1 正壓電與負壓電效應.....	19
圖 3.1-1 四丁氧基鈦.....	20
圖 3.1-2 鋇酸四丁酯.....	21
圖 3.1-3 甲醇.....	21
圖 3.1-4 酢酸鉛.....	22
圖 3.1-5 製作溶液簡易流程.....	23
圖 3.1-6 上圖分別為鋁基材和不鏽鋼基材.....	24
圖 3.1-7 清洗基材流程.....	25
圖 3.1-8 使用紅外線高速升溫爐.....	26
圖 3.1-9 超音波清洗機，強力去污的好幫手.....	26
圖 3.1-10 超波清洗機內使用有機溶劑清洗中.....	27
圖 3.1-11 清洗完完成的鋁基材.....	27
圖 3.1-12 清洗完後的不鏽鋼基材.....	27

圖 3.1-13 同時調配完成的PZT溶膠-凝膠溶液 .....	28
圖 3.2.1-1 使用美工噴塗筆作為Spray coating噴膜工具.....	29
圖 3.2.1-2 使用旋轉機作為Spin coating (旋轉塗佈法) .....	29
圖 3.3.1-1 完成噴膜後先進行100 °C/10 min低溫焦化的熱處理 ...	30
圖 3.3.2-1 .....	31
圖 3.3.2-2 .....	31
圖 3.3.3-1 .....	32
圖 3.3.3-2 .....	32
圖 3.3.4-1 .....	34
圖 3.3.5-1 X-Ray繞射機 .....	35
圖 3.3.6-1 上圖分別為鋁片和不鏽鋼片塗上銀膠當上電極.....	36
圖 3.3.7-1 精密量測儀LCR .....	37
圖 4.1-1 上圖為極化過程與極化前後簡圖 .....	40
圖 4.2-1 .....	41
圖 4.2-2 .....	42
圖 4.2-3 .....	42
圖 4.3-1 .....	43

# 第一章 文獻回顧與動機

## 1.1 溶膠凝膠法的發展歷程

溶膠凝膠的技術在1800 年代左右被發現，當時的材料是以二氧化矽、三氧化二鋁及氧化鈣為主，由Eb. Elmen 首先將 $\text{SiCl}_4$  與  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  反應得到TEOS，到西元1950 年時，兩位美國學者D. M. Roy和R. Roy曾發表以矽酸鹽和金屬硝酸鹽混和合成多成分玻璃，即所謂的溶膠凝膠法(SolGel method)。

直到1970 年左右，在溫度較低的條件下也可形成無機凝膠 (inorganic gels)的產生，才開始真正引發科學家們研究的興趣。在1996 年，由Tanaka 等人首次發表具有逆相且孔洞一致的相關研究，應用於逆相液相層析(reversed-phase liquid chromatography)的條件使用。

在這之後，溶膠凝膠的技術也被應用於許多不同方面的研究，如光學感測器偵測水中的含氧量、離子選擇電極的薄膜等，近年來進一步還有生化研究方面的應用等。



## 1.2 無機有機混合溶膠凝膠原理

溶膠(sol)係指均勻散佈於液體中，粒徑在 1-100 nm 間之膠體顆粒，凝膠(gel)則為一網狀交聯結構物，其平均分子鏈長度超過數 nm，而孔洞大小平均約在數微米左右，溶膠凝膠法(SOL-GEL method)概指將分散之膠體顆粒加以交鏈化或金屬前驅鹽經水解(hydrolysis)，聚縮合(polycondensation)而得到網狀結構物。

溶膠-凝膠過程的研究首次被提出是由法國化學家 M. Ebelmen 在 1845 年的研究論文中所提及的，M. Ebelmen 首次發現矽酸酯(Silicon ester)可以被水氣緩慢水解(Hydrolysis)而形成含氫氧基(-OH)的化合物，此氫氧化合物可以進一步互相反應而形成類似玻璃材質的透明氧化矽聚合體，他當時即認為此類反應過程可以用來製作氧化物光學材料。一個半世紀後的現今，以溶凝膠法治背光學元件，無論是在玻璃光纖預型體(Glass optical fiber preform)，光學鍍膜(Optical coating)，都在光學的鏡片製造上佔有一席之地，而以溶凝膠法來連結功能性有機分子與高穩定性無機化合物便是全新的發展領域。將功能性有機分子化合物滲入矽氧溶凝膠中並有系統的進行研究，已發展光學應用方面，以色列學者 David Avnir，與日本學者 Tani 為最早進入此領域的

學者，並在 1970 年代末期開始陸續發表研究成果。

過程分成三個階段：

- (1) 金屬烷氧化物經水解與聚縮合反應而形成凝膠；
- (2) 凝膠的陳置與乾燥；
- (3) 凝膠-玻璃的轉換等。

溶膠-凝膠法被廣泛地應用於製作粉體 (Powder)、塊材 (Monoliths) 與薄膜 (Films) 等氧化物材料，正因為利用溶膠-凝膠法製備奈米級氧化物材料具備有許多優點，我們不得不正視溶膠-凝膠法的重要影響性；其中，所謂的溶膠是指一種看起來透明的溶液，但是其中物質的混合型態不是像真正溶液一樣是分子級，而是奈米級的粒子。因為溶膠-凝膠製程易於調控組成份及加工特性，利用溶膠-凝膠製程製備有機-無機混成材料，較傳統材料更具優越的特性，因而廣泛的被研究發展。

### 1.3 PZT 陶瓷材料結構圖

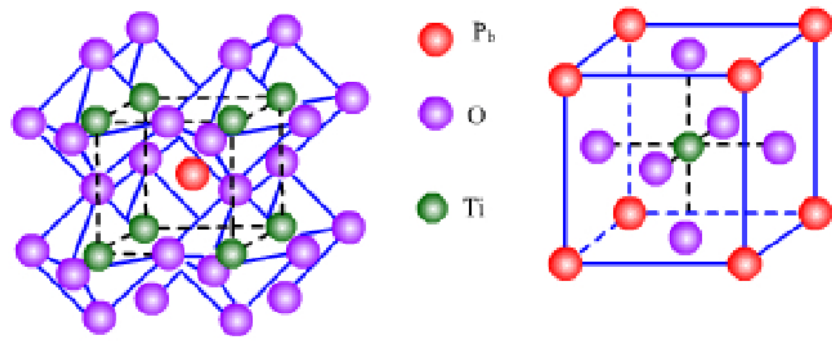


圖 1.3-1 PZT 屬於鋇鈦礦晶體結構圖 (體心立方)

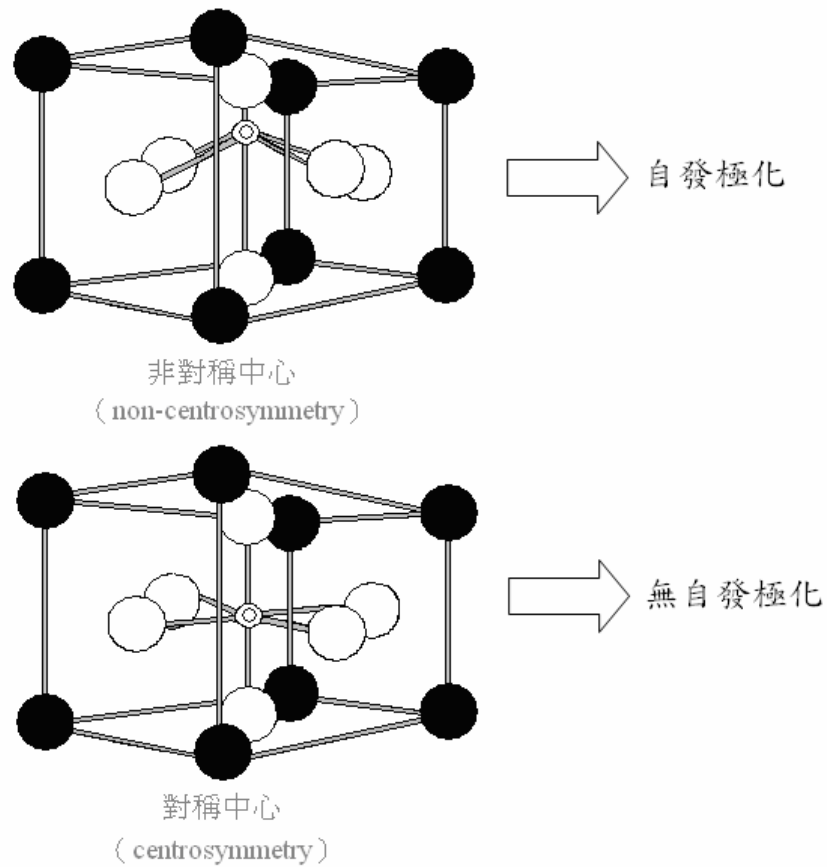


圖 1.3-2 非對稱中心為自發極化，對稱中心為無自發極化

## 1.4 溶膠凝膠法(SOL-GEL method)優缺點：

優點：

- (1) 可控制載體孔徑大小，較佳的均勻度。
- (2) 溶凝膠體成分較易控制，具有流變特性可用於不同產品的製備。
- (3) 溶凝膠法在理論上是可以應用於大部分的金屬氧化物。
- (4) 可藉由鍵結在醇氧矽烷中的有機功能基來控制凝膠之極性、親水性或斥水性的材料表面性質。
- (5) 較高的純度
- (6) 可降低程序中的溫度

缺點：

- (1) 缺乏有系統的實驗數據，且生料成本較高。
- (2) 溶凝膠法製備之矽氧膠體網狀構造高 pH 值的水溶液中易被水解。
- (3) 大型塊狀之溶凝膠體在乾燥過程中容易碎裂。
- (4) 會有殘留的碳，與小孔洞
- (5) 較長的反應時間，流程中有較大的收縮率
- (6) 有機溶劑對人體有害

## 1.5 Spray coating and Spin coating 原理及比較

本專題實驗PZT 薄膜塗佈的方式有兩種，分別是下列兩種：

(A) Spraycoating

(B) Spin coating 。

Spray coating 是將空氣經由空氣壓縮機壓縮之後，將PZT 溶液霧化，再經由噴槍噴出，連續撞擊在基材上，塗料本身的比重及落差成為擠壓塗料之力。Spray coating 對於被塗佈物的形狀，應用性較廣泛，美觀性優良，而缺點是塗料的飛散損失多，塗佈效率較低。

Spin coating 的過程一般可分為四個步驟。

1. 沉積 (deposition)：將欲塗佈溶液滴在基材上。
2. 加速 (spinup)：離心力將溶液液體從基材上甩開。
3. 等速 (spinoff)：等角加速度，使溶液液體在基材上均勻分佈。
4. 蒸發 (evaporation)：維持角加速度，讓溶劑揮發。

在加速度過程，溶液會受離心力的關係向外流動，當旋鍍膜越來越薄時，殘留的液體流動時所受的阻力就會越來越大，旋鍍膜蒸發的效率就會越來越高，因此可得到高均勻度的薄膜。影響薄膜厚度的關鍵在於等速階段，因為旋轉時引發兩種力一為旋轉產生的離心力，另一為殘留液體的黏滯力，這兩種力的平衡為形成高均勻度薄膜的關鍵。旋鍍時影響薄膜厚度與平整度的因素有很多，例如：溶液黏滯度、表面張力、基座旋轉速度、基材的表面性質、基座的水平度、沉積的狀況和環境的溼度等。



圖 1.5-1 本次實驗所用的旋轉機

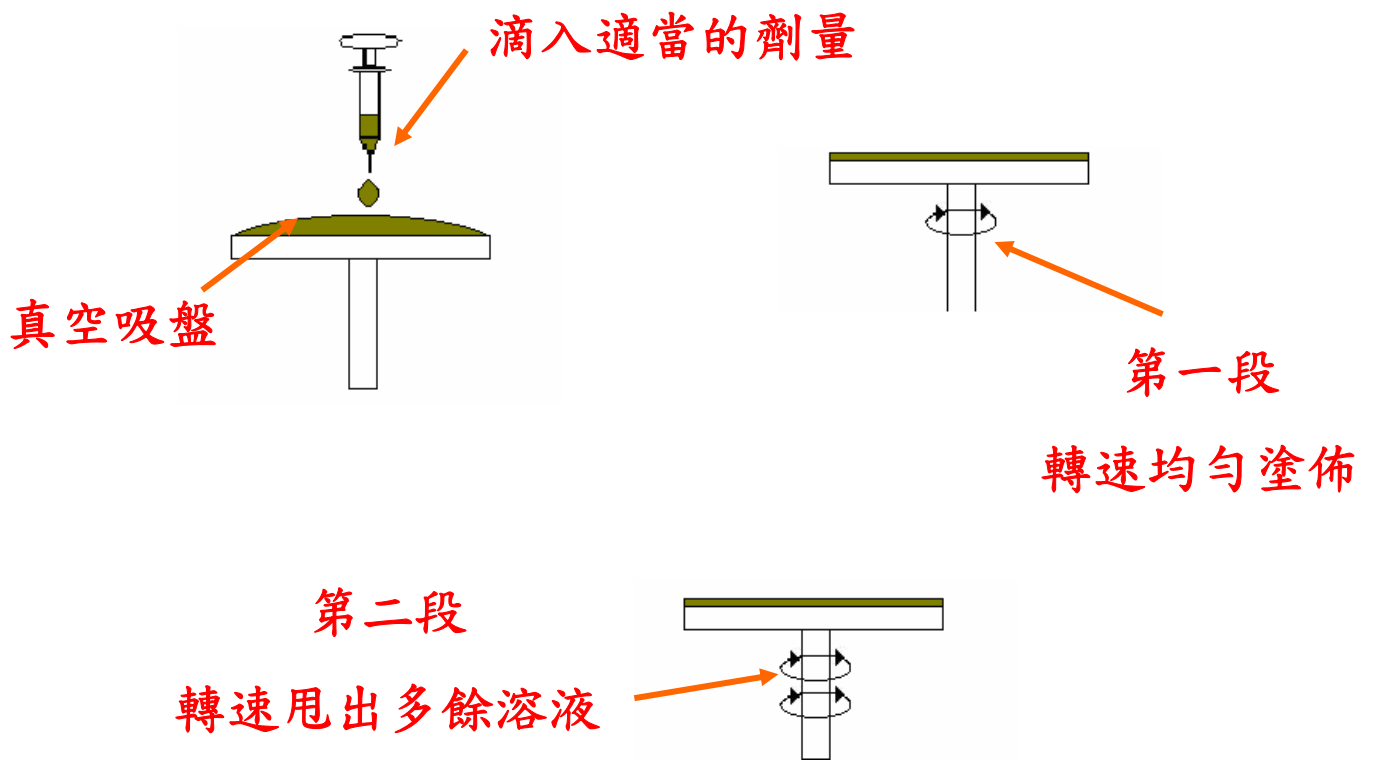


圖 1.5-2 旋轉機動作分解

	第一段	第二段
時間(秒)	10	30
轉速(rpm)	800	2500
目地	將多餘的溶液甩出試片	均勻塗佈，控制膜厚

※本次實驗所使用的吸取薄膜馬達為1HP

## 第二章陶瓷材料介紹

### 2.1 陶瓷材料介紹

陶瓷材料，大多是氧化物、氮化物、硼化物和碳化物等。常見的陶瓷材料有粘土、氧化鋁、高嶺土等。陶瓷材料一般硬度較高，但可塑性較差。在歷史的演變中，陶瓷器的製作技巧成為各個國家的重要科技發展，除了在食器、裝飾的使用上，在科學、技術的發展上亦扮演重要角色。

陶瓷原料是地球原有的大量資源黏土經過粹取而成。而粘土的性質可謂神秘而具韌性：常溫遇水可塑，微幹可雕，全乾可磨；燒至700度可成陶能裝水；燒至1230度則瓷化，可完全不吸水且耐高溫耐腐蝕。其用法之彈性，在今日文化科技中尚有各種創意的應用。

基本上陶瓷材料隨著它獨特的特性，可分為下四種類型陶瓷：1.結構陶瓷-研究氧化鋁、氧化鋯、氮化矽、碳化矽及陶瓷基複合材料。2.強介電瓷-研究壓電陶瓷材料，如PZT、PMN、PZN等。3.半導體陶瓷-研究PTCR及ZON陶瓷材料。4.多層陶瓷構裝材料-研製氧化鋁多層基板及低溫型陶瓷基板。



## (一)結構陶瓷

結構陶瓷材料之研發工作，首先以最廣為應用之氧化鋁、氧化鋯進行研究，而後加入非氧化物陶瓷，至今更將陶瓷基複合材料亦包括在研究範圍內。

A.對氧化物陶瓷之研發工作，諸如造粒、鑄漿成型、冷均壓模具之設計、燒結、研磨等加工技術，均已建立，其中有些技術業已移轉到工業界。

B.對於非氧化物陶瓷的研究，在過去兩年已開發了碳化矽的熱壓燒結及氮化矽的常壓燒結技術。碳化矽之四點抗折強度可達850MPa，破壞韌性可達 $4.5 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。具有非常優異切削能力的自製氮化矽陶瓷，其四點抗折強度可達750 MPa 以上，破壞韌性則達 $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  以上。氮化矽之生產技術亦正移轉中。

C. 陶瓷基複合材料，是以碳化矽鬚晶、纖維、氧化鋯或硼化鈦顆粒來強化鋁或碳化矽等陶瓷基體。

- 高彈性係數/重量比值
- 高硬度、耐磨耗
- 高壓縮強度/重量比值
- 低介電損失係數
- 具寬廣的熱傳導係數
- 低熱膨脹係數

- 高熔點、耐高溫
- 具化學穩定性、耐腐蝕
- 大量存在地表上
- 有些陶瓷具超導性

## 2.2 壓電效應的起因

1. 電荷及應變間相互的因果關係，使得晶體在結構上存在一可受外力作用而產生電荷移動的帶電體，此帶電體稱為**電偶極矩**。只要物體之結晶構造存在可受外力而移動之電偶極矩，就會產生機電能量彼此轉換的現象，此即壓電現象的根源。

2. 具有壓電性的材料其先決條件是晶體結構中存在**非對稱中心**（**non-centrosymmetry**），也就是說，其正電荷中心和負電荷中心並非位於同一個位置上，使得正負電荷無法表現出中和的特性，就會有電偶極矩的存在。

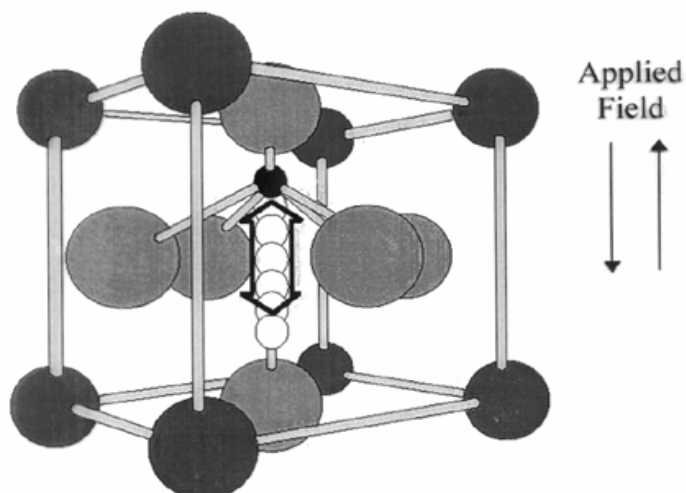


圖 2.2-1 壓電特性模型

## 2.2.1 正壓電與負壓電效應

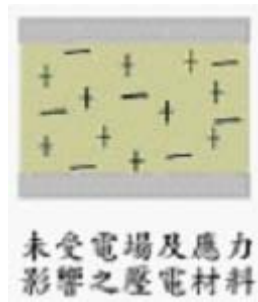
(1) 當壓電材料表面受到機械應力時，材料體內之電偶極矩會因壓縮而變短；也就是壓電材料內部之正負電荷中心會產生相對的位移，此時壓電材料為抵抗這變化會在材料表面產生正負電荷-相對的電場，以保持原狀，如圖下頁圖所示。

壓電材料表面受到外加的拉伸力或壓縮力改變時，壓電材料內晶體結構形狀產生拉伸或壓縮，使得晶體中正、負電荷間的距離產生改變，因而增強或減弱壓電材料之內部分的自發極化量，即為正壓電效應。

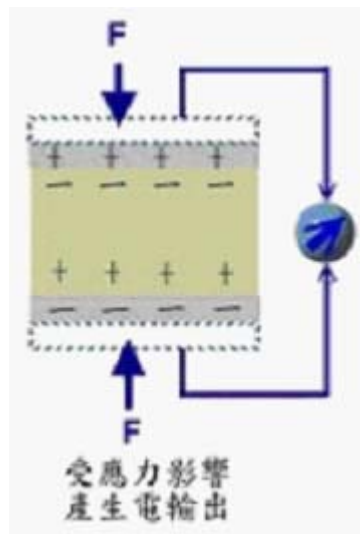
(2) 當壓電材料表面受到電場（電壓）的作用時，因著電場（電壓）的作用電偶極矩會被拉長使得材料產生變形的現象，而壓電材料為抵抗此一現象，會沿電場方向伸長，因此在尺寸上會產生變化，如圖下頁圖所示。

在壓電材料兩端施加電場（電壓）後，會使得電極處附近的自由電荷（電子、電洞）增加或減少，因而導致材料本身正、負電荷間的距離產生變化，使得壓電材料內部晶體形狀產生變動，產生自發極化量的增強或減

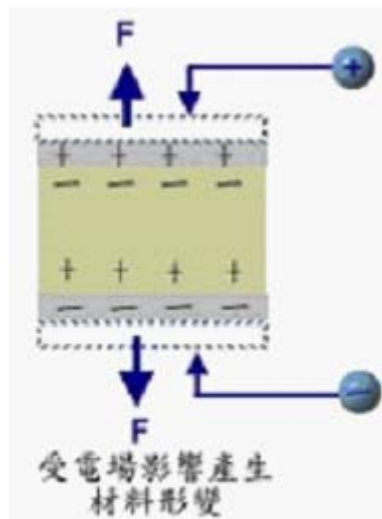
弱，進而影響壓電材料的外形而產生微小的應變。



A. 電場原始狀態



B. 電廠施加外力後所產生電輸出



C. 外加電壓產生材料的形變

圖 2.2.1-1 正壓電與負壓電效應

## 第三章 實驗步驟

### 3.1 溶液與基材準備

本次實驗所使用的基材有鋁片、不鏽鋼及鎳片，經過去離子水、丙酮及甲醇反覆充分沖洗，去除表面油污及雜質後，再利用紅外線快速升溫爐處理之後，使用砂紙來進行表面拋光，再一次充分的清洗，完成基材的準備動作。

(1) 首先以下是所使用的化學藥劑照片圖：



圖 3.1-1 四丁氧基鈦



圖 3.1-2 鋇酸四丁酯



圖 3.1-3 甲醇

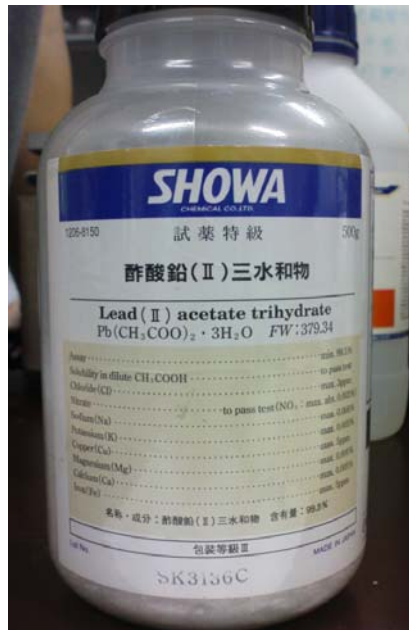


圖 3.1-4 酢酸鉛



(2) 下列為溶膠凝膠法(SOL-GEL method)溶液調配流程

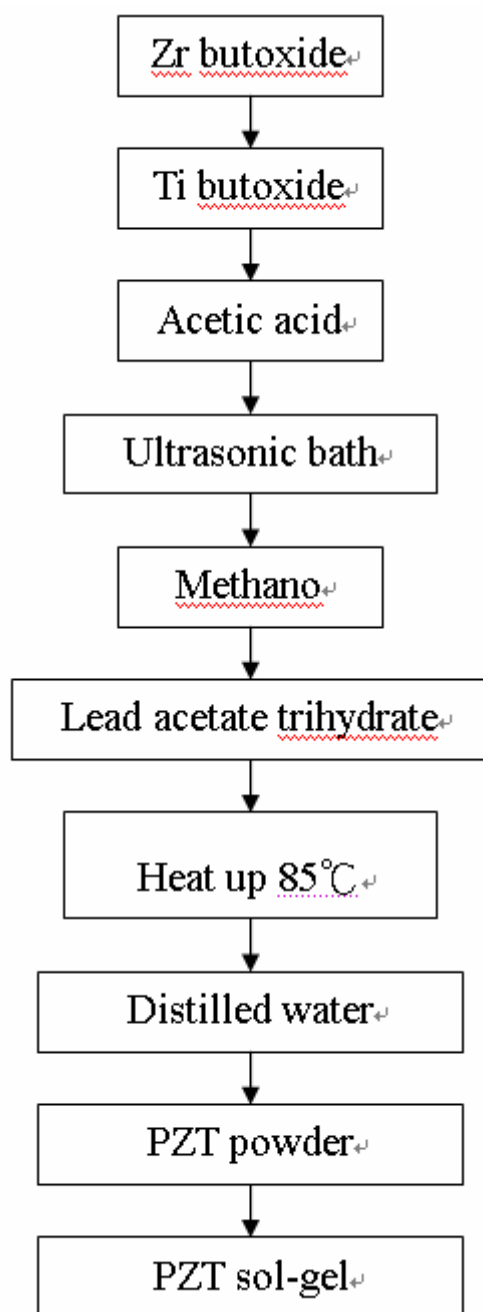


圖 3.1-5 製作溶液簡易流程

(3) 下列為本次實驗所使用基材(皆未清洗拋光)



圖 3.1-6 上圖分別為鋁基材和不鏽鋼基材

(4) 以下為清洗基材流程

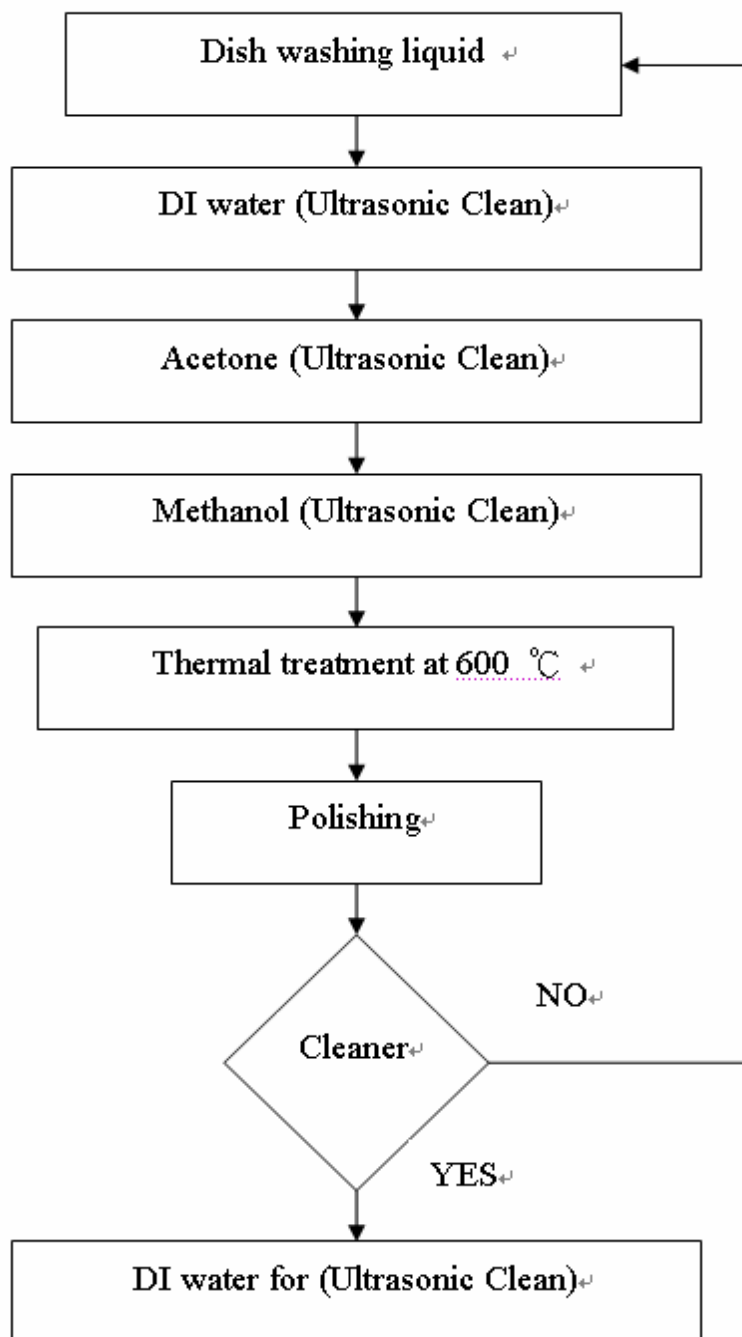


圖 3.1-7 清洗基材流程

[專有名詞解釋]

- A. Dish washing liquid (洗碗精)
- B. DI water (去離子水)
- C. Acetone (丙酮)
- D. Methanol (甲醇)
- E. Thermal treatment (熱處理)
- F. Polishing (拋光)

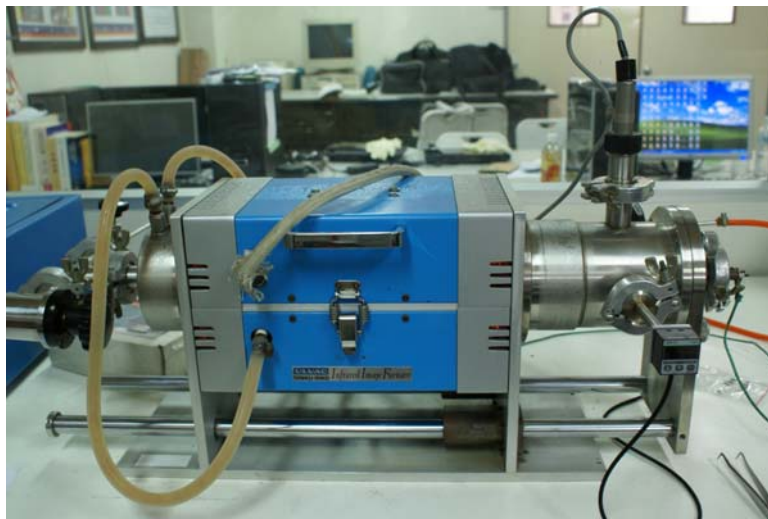


圖 3.1-8 使用紅外線高速升溫爐，將清洗後的基材快速加溫使得表面油脂揮發達到完全潔淨



圖 3.1-9 超音波清洗機，強力去污的好幫手



圖 3.1-10 超波清洗機內使用有機溶劑清洗中

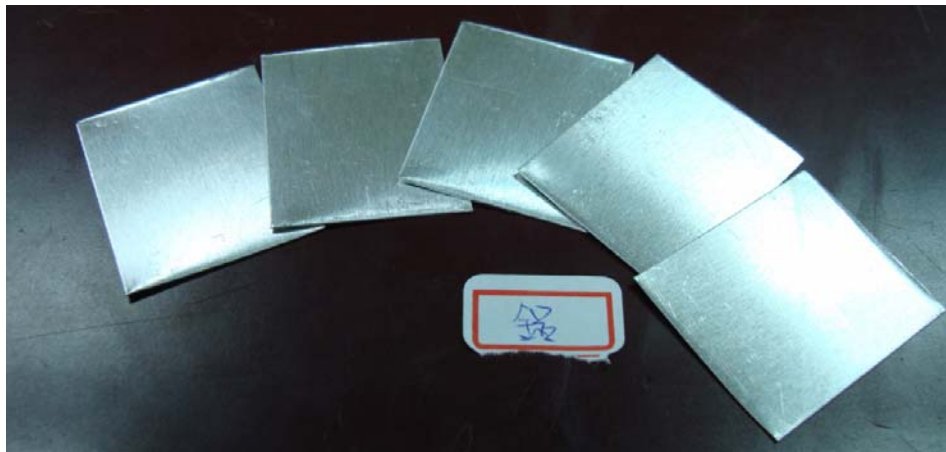


圖 3.1-11 清洗完完成的鋁基材

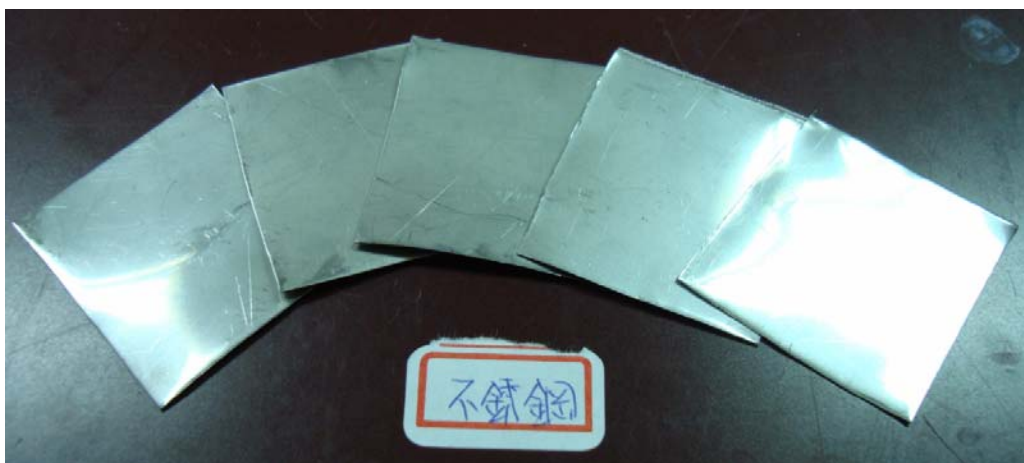


圖 3.1-12 清洗完後的不鏽鋼基材



圖 3.1-13 同時調配完成的 PZT 溶膠-凝膠溶液

## 3.2 PZT 薄膜製作

### 3.2.1 Spray coating (噴塗法)

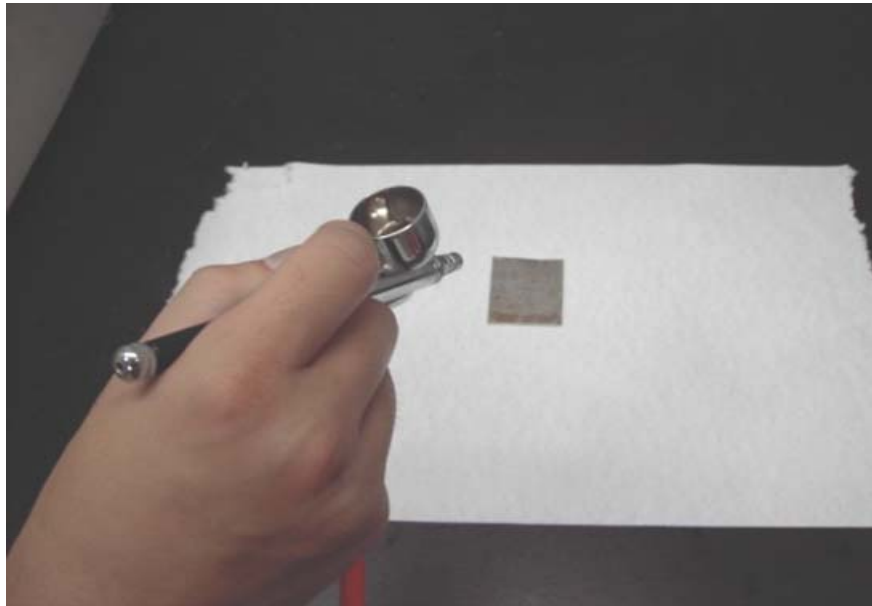


圖 3.2.1-1 使用美工噴塗筆作為Spray coating噴膜工具

### 3.2.2 Spin coating (旋轉塗佈法)



圖 3.2.1-2 使用旋轉機作為Spin coating (旋轉塗佈法)

## 3.3 熱處理與極化

### 3.3.1 Drying

完成Spray coating 和Spin coating 步驟之後，放置加熱板上，使揮發薄膜上的有機物質以及讓薄膜乾燥。溫度為100°C，時間為10min。

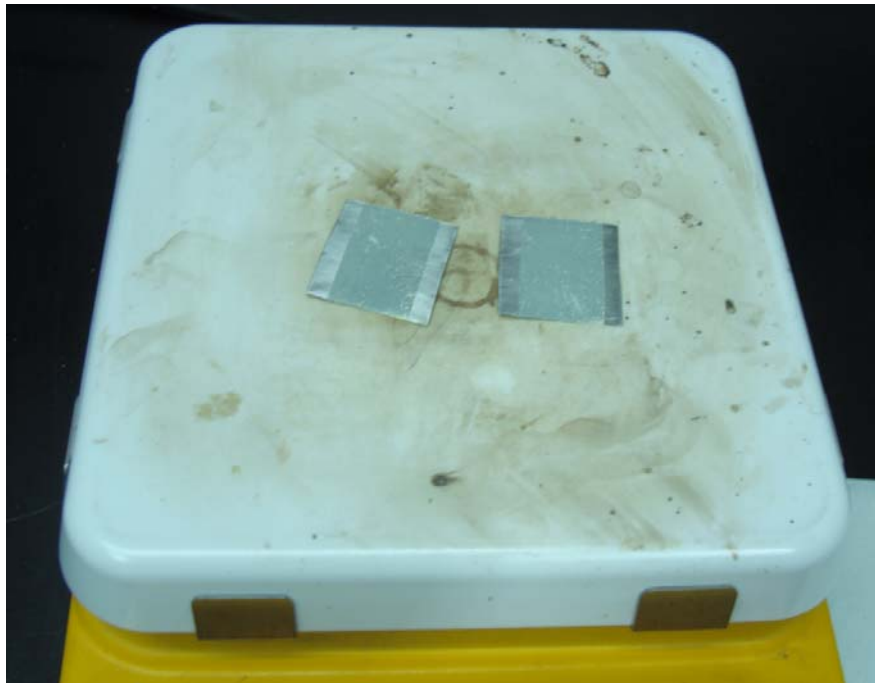


圖 3.3.1-1 完成噴膜後先進行 100 °C/10 min 低溫焦化的熱處理



### 3.3.2 熱處理

當 PZT 膜塗佈完成之後均要進行 100 °C/10 min 低溫焦化的熱處理，其原則是利用加熱將薄膜上的有機溶劑除去，同時可將金屬有機化合物轉換為無機薄膜。在此過程中，會發生體積大量收縮而產生張力(Tension)，進而常導致薄膜裂縫生成。薄膜的微觀組織在此已開始生成，這會影響後續結晶的生成。在未進行熱處理的 PZT 膜為非結晶結構，為了得到結晶化的鈣鈦礦相，PZT 膜需經退火方式處理，退火方式是在方型高溫爐中進行，從室溫開始加熱，以每分鐘上升 5 °C，加熱到 600 °C，在此溫度維持 10 分鐘，以獲得鈣鈦礦相 PZT 膜。下頁表格為熱處理過程的加熱溫度與時間，而熱處理過程的溫度設定與作用，兩種製程方式的熱處理條件相同。



圖 3.3.2-1

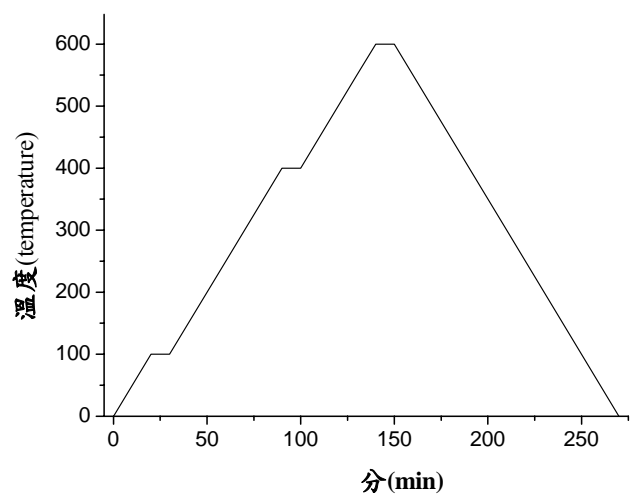


圖 3.3.2-2

### 3.3.3 電暈極化

當熱處理都完成了程序後，將基材放在為極化所設計的設備上做電暈初步處理，先將基材使用熱風槍加溫10 min 然後再進行為實驗所製作的極化設備做基材電暈。當完成熱風槍加熱後，開啟極化設備，本專題實驗極化的參數電壓分別以下表格。

	鋁	不銹鋼
極化電壓	25Kv	15Kv
	30Kv	20Kv
	35Kv	25Kv

### 3.3.4 極化的影響

為了提升 PZT 膜的特性，主要的方式乃是將隨機的原子排列，藉由外加電場的作用，使其朝同一方向排列，因而將壓電的性能大大的提升。

為了要讓壓電陶瓷要達到完全極化，有幾個重要的參數，分別為極化溫度、極化時間與極化電場。本實驗所使用的極化方式是電暈極化法。

實驗所用的參數如下：

#### (1) 極化溫度

溫度在150-200 °C，使晶域較容易移動。

(2) 極化電場

約 15Kv~35 Kv(與試片的距離約 3cm)。

(3) 極化時間

在高溫及高電場下持續 10 分鐘。

在上述的條件下將製成的PZT膜極化。下面就著膜的特性，在極化前後作一比較分析。

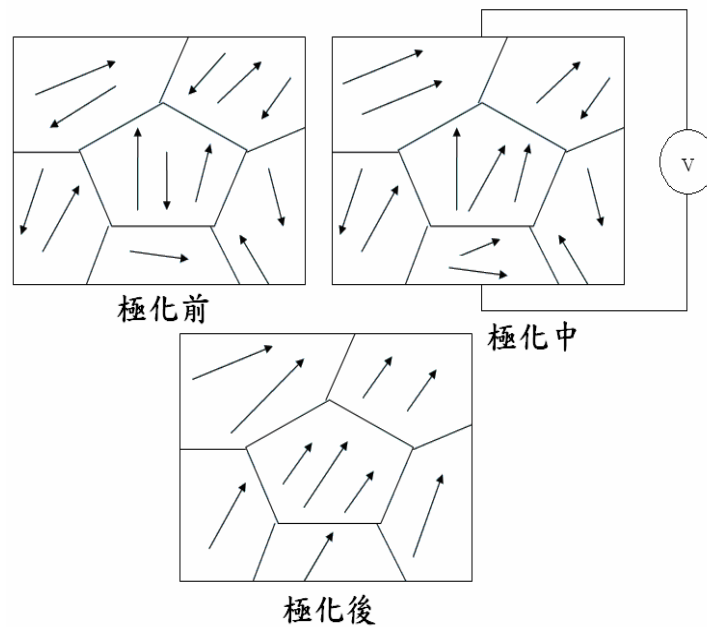


圖 4.1-1 上圖為極化過程與極化前後簡圖

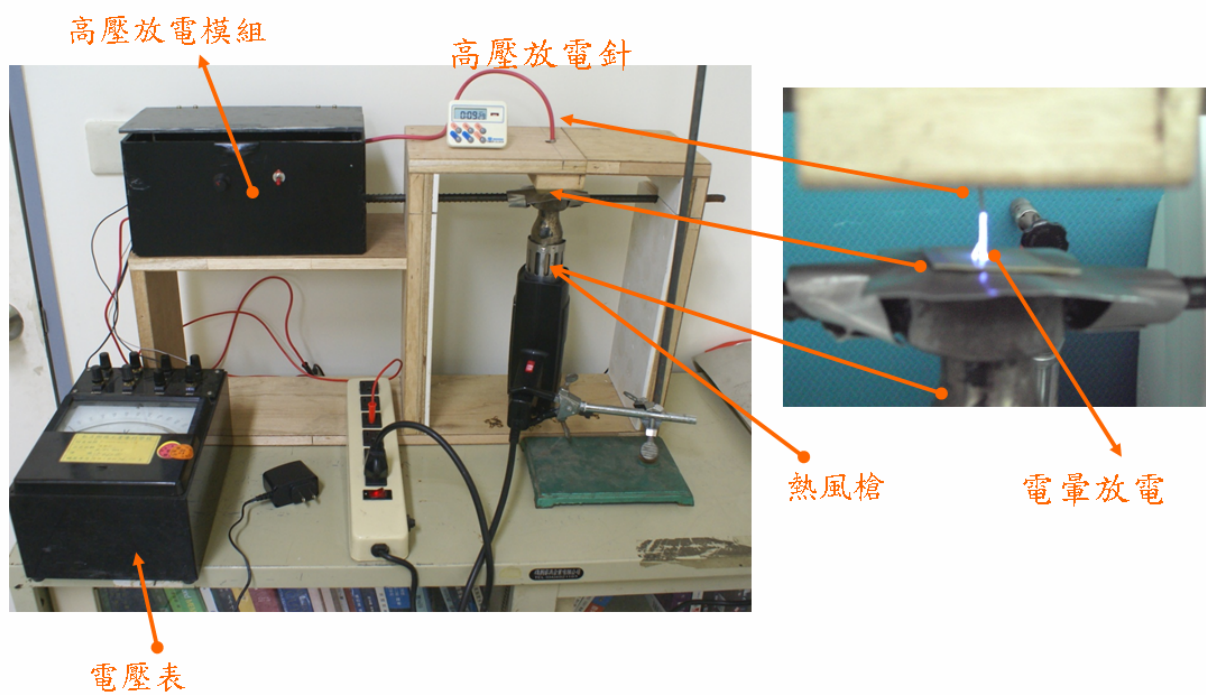


圖 3.3.4-1 上圖為實驗極化電暈設備，超高壓升壓器使用日製變壓器

### 3.3.5 X 光繞射分析儀(XRD)

X光繞射分析儀(X-Ray Diffraction, XRD)是依晶體對X光繞射的幾何原理所開發出的繞射實驗儀器。X光管所發射出的X光照射在基材上產生的繞射現象，其波長在 $10^{-2}$ 至 $10^2$ 埃之間，X光繞射分析儀。

光束不僅由表面層之原子所反射，也可從相當深的原子層反射，所以建設性干涉僅發生在滿足布拉格定律的條件下：

$2d\sin\theta = n\lambda$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )。當該條件成立時，入射之 X 光就會被格子面所繞射，繞射之 X 光會與入射 X 光之延長線形成  $2\theta$  之繞射夾角。依照繞射所得圖案與 JCPDS 卡數據比對，確認晶格結構、面指數及格子常數等。



圖 3.3.5-1 本次專題實驗所使用的 X-Ray 繞射機

### 3.3.6 將銀膠圖作為上電極

壓電特性是壓電薄膜材料最重要的特性之一，本實驗在薄膜量測之下使用基板上之鋁片(Al)、不鏽鋼及做為下電極，而上電極則是銀膠。在完成上述的步驟後，即可以進行壓電特性量測。

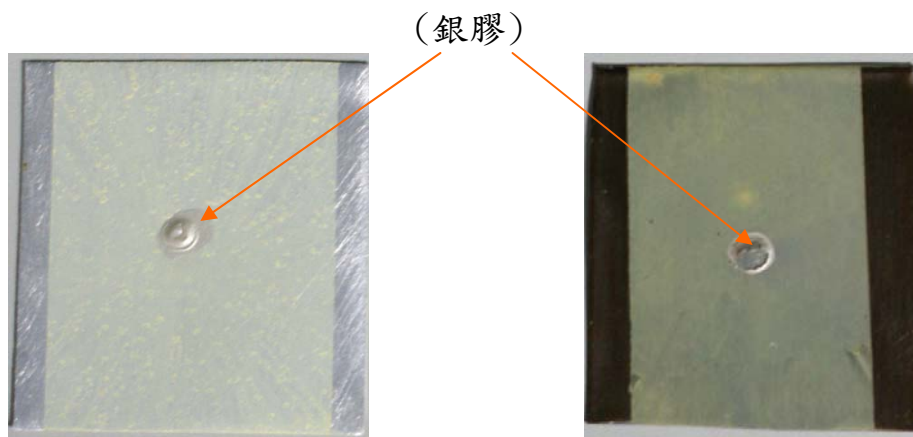


圖 3.3.6-1 上圖分別為鋁片和不鏽鋼片塗上銀膠當上電極

### 3.3.7 介電常數與介電損耗分析

介電常數是介電材料因著所施加的電場，在材料上所發生的極化行為。這可作為評估該材料儲存電荷能力的重要參數。因此介電常數常被用來說明材料所能儲存的電荷量，介電常數愈大，材料所能儲存的電荷量愈高。

本實驗使用 Agilent 4284A 阻抗分析儀來對製成的 PZT 膜進行介電特性量測，使用頻率範圍為 20Hz~1MHz；設定參數如下：

- (1) 初始頻率：1 KHz
- (2) 截止頻率：1 MHz
- (3) 頻率間距：1 KHz
- (4) 電壓設定：0.005V



圖 3.3.7-1 本次實驗所使用的精密量測儀LCR

## 第四章 結果與討論

當PZT膜經由旋鍍法與噴霧法塗佈完成後，經過熱處理的焦化、燒結與退火等步驟，當塗佈完成的PZT壓電膜後緊接著進行XRD繞射量測、LCR精密阻抗儀器測量介電常數與介電損失，製成的PZT膜特性比較，這次主要是在極化前和極化後流程參數差異性的比較，判別二種不同性質的基板在同樣的熱處理條件、時間與同樣的PZT溶膠-凝膠，在不同極化電壓下，其介電性質與微結構上會有何不同。



## 4.1 完成熱處理的成品

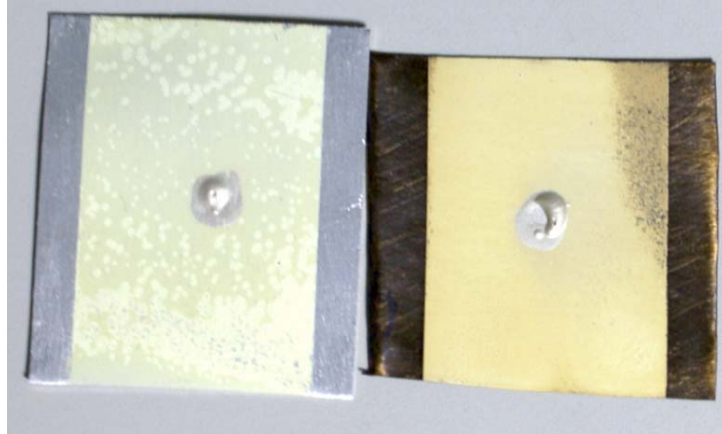


圖 4.1-1 圖中分別為 Spray coating (噴塗法)完成熱處理基材，  
分別為鋁、不鏽鋼 (皆已上銀膠)

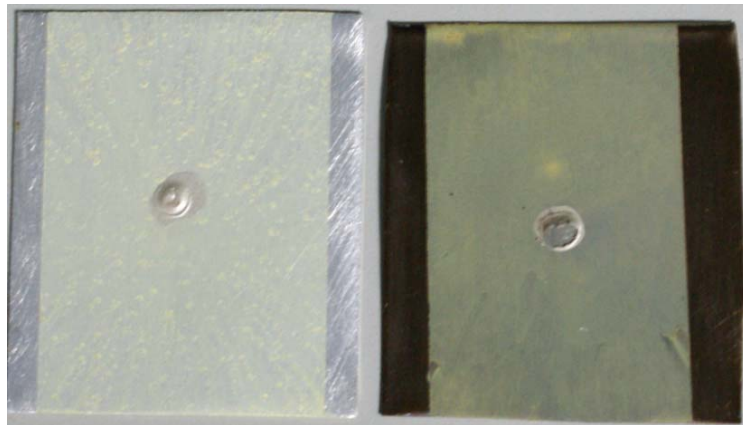


圖 4.1-2 途中分別為為 Spin coating (旋轉塗佈法)完成熱處理基材，  
分別為鋁、不鏽鋼 (皆已上銀膠)

## 4.2 X-ray 繞射分析

X 光繞射儀是用來分析具結晶性之固體薄膜及粉末材料，作為材料之定性分析、結晶變化趨勢分析。本實驗所使用的 X 光繞射儀(型號 Rigaku PC-2000，波長為 0.154056nm、銅靶(Cu)光源)進行薄膜結構分析，電壓及電流設定分別設定為 40 kV 及 20 mA，試片掃描角度  $2\theta$  從 20-60 degree、速率 4 degree/min，對 PZT 進行結晶相繞射掃描分析。

在 Al 與 Ni 二種不同基板，在同厚度底下不同的鍍膜方式下，以 600°C 的退火溫度條件下，所製成的 PZT 膜結晶相分析，從圖中可觀察出 PZT 薄膜的結晶相以 PZT (110) 的峰值最強，因為 Al 與 Ni 的晶格結構為面心立方結構，與 PZT 的鈣鈦礦結晶結構(體心立方結構)差異性甚大，因此造成結晶不匹配度大，所以，PZT 在結晶時不容易受到基板 Al 與 Ni 的結構所影響，因此 PZT sol-gel 會往最密集的地方(110)開始堆疊。就材料熱力學的觀點來看，晶粒在進行排列時，會從需要較低活化能處開始進行堆疊排列，因此低活化能處往往是晶格的最密堆疊方向。另外因為基材不同，所以極化電壓也有所差異，因為過高的電壓會導致電暈時正極貫穿基材而形程短路，所以在鋁方面使用極化電壓分別為 25Kv、30Kv、35Kv，而不鏽鋼為 15Kv、20Kv、25Kv 作為電暈電壓。

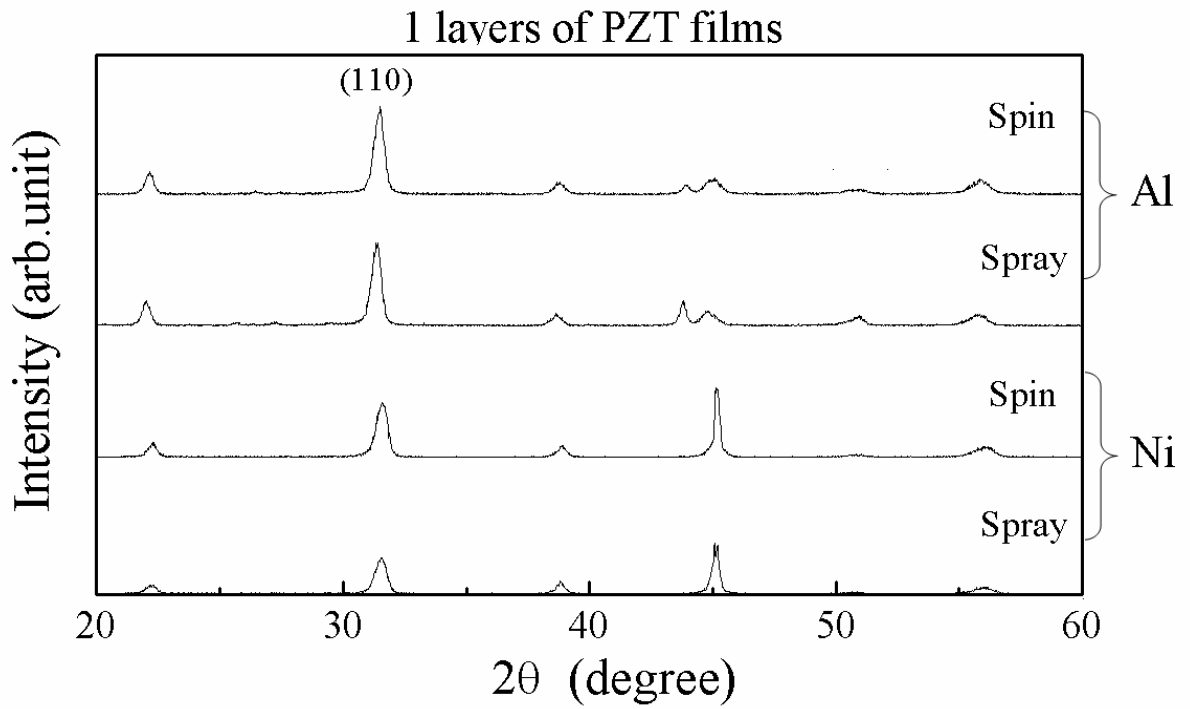


圖 4.2-1 以退火溫度 $600^{\circ}\text{C}$ 在Al與Ni基板上塗佈1層，  
分別以不同製作處理所作X光繞射之結晶分析。

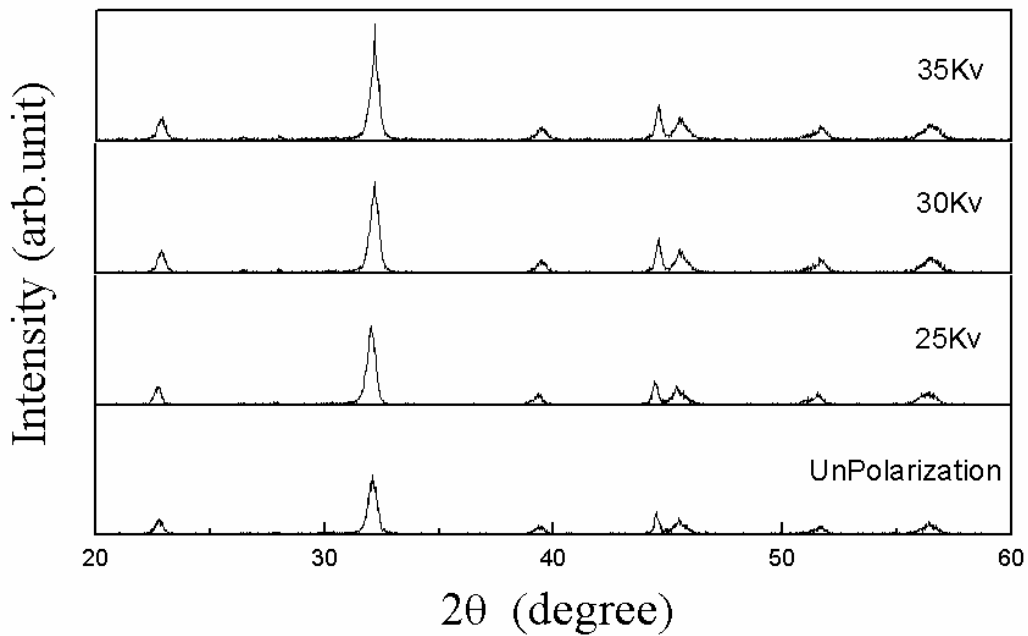


圖 4.2-2 這張是鋁Al分別分別以25Kv、30Kv、35Kv，  
極化電暈後的PZT膜結晶分析。

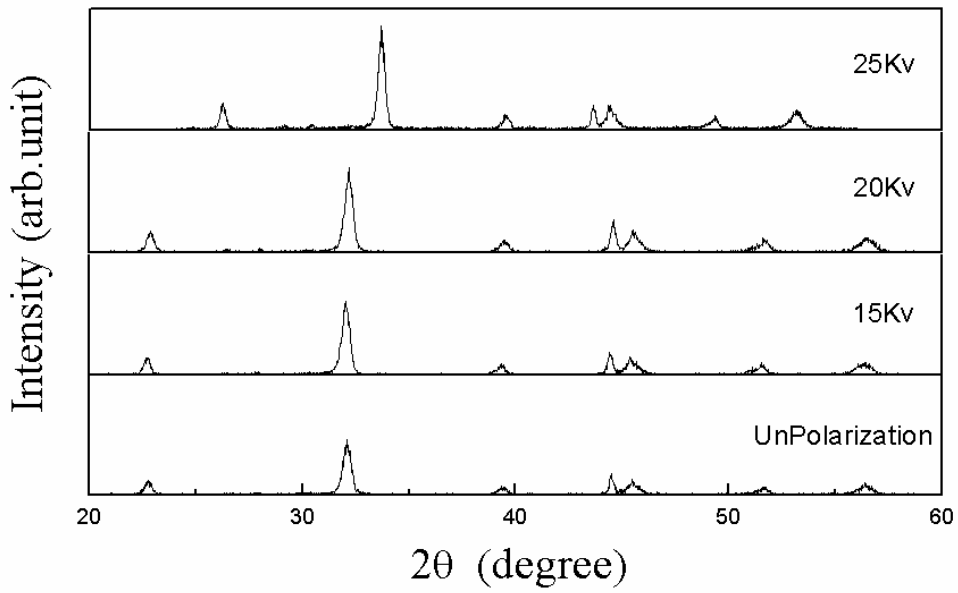


圖 4.2-3 不鏽鋼分別以 15Kv、20Kv、25Kv 極化電暈後的 PZT 膜結晶分析，至於 25Kv 會結晶向偏移量問題，認為為 X 光繞射機使用過久所造成偏移量。

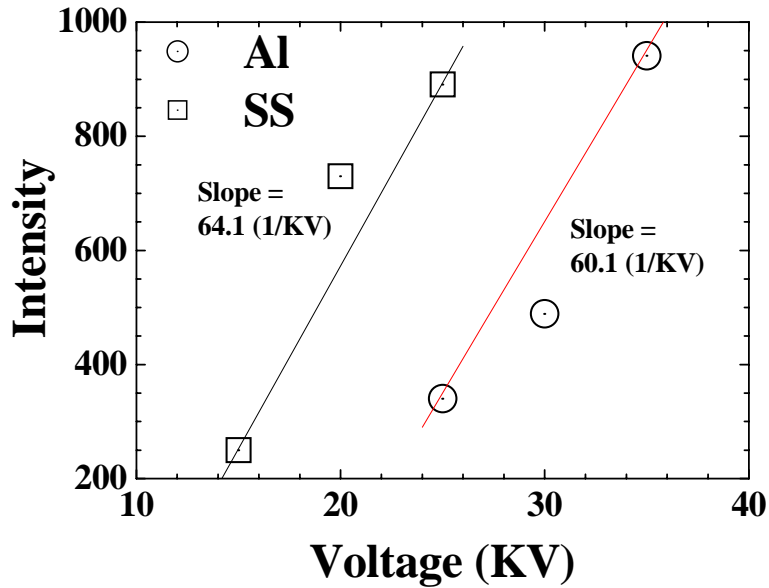


圖 4.2-4 為不鏽鋼在 XRD 繞射分析後的比較圖，AI 斜率隨著極化電壓越高結晶向越高，

AI 斜率為 60.1，SS 不鏽鋼為 64.1

### 4.3 介電常數

由圖4.3-1，可以看出不鏽鋼使用極化電暈電壓設定在15Kv與20Kv比較介電常數由289.11遞增到431.572，25Kv則往上提升至581.572。

而鋁Al由圖4.3-1 可看出在極化電暈電壓設定在25Kv與30Kv比較介電常數由100.187遞增到231.19349，35Kv則往上提升至381.19349，從這些資料可看出雖然礙於最大極化電壓不同，但兩者將電壓開到極限後，這二種不同的基板上的PZT膜，介電常數都有遞增的趨勢，但這兩種基材之中以不鏽鋼基材介電常數最高而鋁基材則次之。

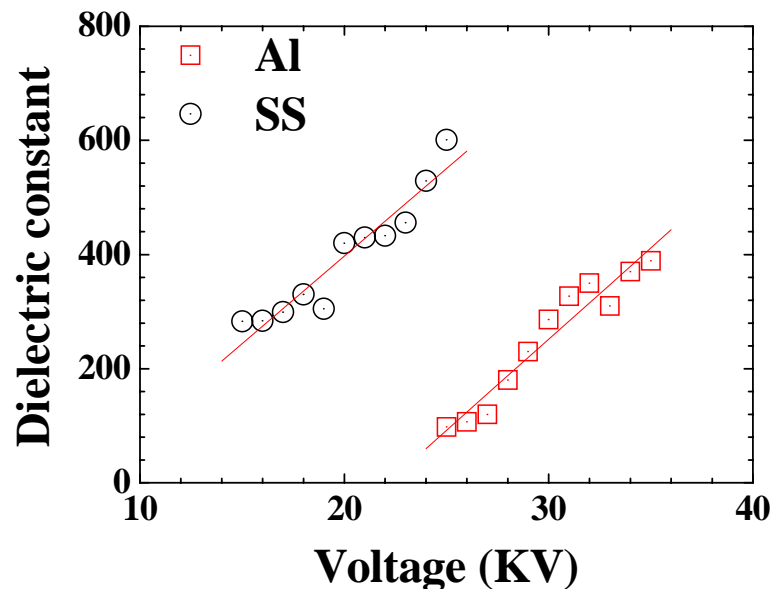


圖 4.3-1 在一層鋁、不鏽鋼基板上極化不同電壓後，PZT 膜的介電常數的比較 (1MHz)，AI 斜率為 31.94545、SS 斜率為 30.65455。

## 第五章 結論

本研究中針對 PZT 溶膠-凝膠以旋鍍法與噴霧法沈積於二種不同金屬基板上，並比較將不同基材使用極化電暈不同電壓產生的 PZT 膜之 XRD 結構分析、介電常數與介電損耗之特性探討，根據上述的分析比較做出以下幾點結論：

### 1. 旋鍍法與噴霧法的比較

- (1) 以溶膠-凝膠旋鍍法所製備的 PZT 膜，可以有效的降低孔洞率，且製備出厚度約為  $3\mu\text{m}$ 。
- (2) 以溶膠-凝膠噴霧法製備的 PZT 膜，製備出厚度約為  $10\mu\text{m}$ ，而影響技術所做出 PZT 膜的孔洞率，是此特性的主因。
- (3) 噴霧法使用噴槍噴塗法，此方式能應用於大面積基板或彎曲圖形之基板佔有優勢，但是容易造成過多的孔隙問題。旋鍍法因著旋鍍機的限制只適用於平面基板，並且基板大小有一定的限制，但旋鍍法操作技術較單純，因此普遍被採用。

### 2. 不同金屬基板之差異

- (1) 本實驗使用鋁與不銹鋼基板，這二種基板 XRD、介電常數與介電損失綜合分析下，PZT 膜沈積在鋁基板的性能優越於不銹鋼基板。

(2)介電常數(儲存電荷的能力)以金屬不銹鋼較鋁基板為佳

### 3.不同極化電壓的影響

(1)極化的方式的確有助於增加壓電膜的結晶性。

(2)以不同電壓極化可看出，隨著極化電壓越高結晶像越強

(3)介電常數因分次提高不同電壓有明顯的增加與減小的趨勢。

(4)在 XRD 繞射分析的能量圖中可，AI 結晶向能量斜率會隨著極化電壓的加強越高，SS 不鏽鋼也相同如此。

(5)在介電常數分析下，也相同因極化電壓越強，AI 鋁斜率會增加，AI 為 31.94545、SS 不鏽鋼斜率為 30.65455。

## 第六章 作者簡介

組長：王凱群

學號：AD97003

本次專題實驗最大感謝為專題指導教師陳老師 清祺教授，教導我們帶領著我們一步一步將一塊看似無趣的基材變身為多元化且有趣的基礎電子材料。另外我也要感謝學長的指導，能夠在最即時指導把不會的部份分次詳細的說明讓我們理解將溶膠凝膠的歷史、來源與應用在本次專題實驗上，未來若有機會將會繼續研究探討PZT膜。



組員：游俊豪

學號：AD97015

對於這次專題，有很深的感觸，從找到指導老師開始，接收到題目時頓時十萬個為什麼浮現在腦中，PZT 名詞這是什麼東西？後來開始接觸，老師先叫我們開始從網路先收尋些資料，來瞭解大概是在講些什麼。等接觸到本實驗，當然安排學長來交我們，所以在這邊感謝何在添學長，他很努力把它所學的經驗及技術都交給我們，我們有疑問也盡量問他，好讓我們有更深的了解本實驗的過程及相關知識，也感謝陳清祺老師，他積極的態度加上豐富的經驗，待人禮貌也時常給我們意見，做人做事的道理，也常叫我們多看一些相關書籍，還會訓練我們做報告能力，算是訓練我們好讓我們以後比較有競爭力，所以很感謝陳清祺老師，不理不棄的努力教導，讓我們有了更深一層的學習與了解不過學到的東西卻是受用無窮，雖然有辛苦但是很值得的。但實驗並非靠一人之力可以完成的，所以也感謝組長王凱群他的策劃、想法好讓我們有更好的方向，也感謝組員陳聖恩大家彼此互相鼓勵，互相合作，好讓我們能在本實驗可以更順利完成。

組員：陳聖恩

學號：AD97020

經由這次的專題研究，除了讓我學會自我思考，以及遇到困難就要有面對的勇氣去克服外，每次跟老師討論，老師總是能給我們很好的意見，在我們想不出辦法的時候都能提供很大的幫助。與組員的互動中也有不少收穫，因為經常的溝通使我們能更認識對方，也讓我在他們的身上學到了很多東西。專題研究過程中，組長是最辛苦的，如果不是他，我想有許多東西到現在可能還做不出來，所以在此我要特別的感謝他，同時我們也應該好好的向他學習。最重要的我在這次專題製作經驗中確實成長了不少，也非常感謝老師學長的指導跟幫助，以及本組同伴們的分工合作，使我們的專題能夠順利完成。

## 參考文獻

- [1] Minakuchi, H., Nakanishi, K., Soga, N., Ishizuka, N., Tanaka, N., *Anal. Chem.*, 1996, 68, 3498-3501.
- [2] Lee, S. K., Okura, I., *Anal. Chim. Acta*, 1997, 342, 181-188
- [3] Kim, W., Chung, S., Park, S. B., Lee, S. C., Kim, C., Sung, D. D., *Anal. Chem.*, 1997, 69, 95-98.
- [4] Wang, Q. C., Svec, F., Fréchet, J. M. J., *Anal. Chem.*, 1993, 65, 2243-2248.
- [5] Ovick, G., Tang, T., Harrison, D. J., *Analyst*, 1998, 123, 1429-1434.
- [6] Chiem, N. H., Harrison, D. J., *Anal. Chem.*, 1997, 69, 373-378.
- [7] Chiem, N. H., Harrison, D. J., *Electrophoresis*, 1998, 19, 3040-3044.
- [8] Cohen, C. B., Chin-Dioxon, E., Jeong, S., Nikiforov, T. T., *Anal. Biochem.*, 1999, 273, 89-97.
- [9] Zhang, S., Xu, Q., Zhang, L., Jin, J. Y., *Anal. Chim. Acta*, 2001, 427, 45-53.
- [10] Oleschuk, R. D., Shultz-Lockyear L., Ning, Y., Harrison, D. J.,

Anal. Chem. , 2000 , 72 , 585-590.

Maradudin D. F. Parker and G. A. Maugin “Recent Developments in Surface Acoustic Waves”, p. 100-128 ( 1987 )

[11]Pierre, Ceramic Bulletin, v.70, p. 1281-1288 ( 1991 )

[12]Slobodnik, J. Appl. Phys., V.43, p.2565 ( 1972 )

[13]Ricco, S. J. Martin, and T. E. Zipperian, Sens. Actuators., V.8, p.319 ( 1985 )

[14] Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, San Diwgo ( 1990 )

[15] Negreira, H. Gomez, A. Aulet, J.A. Eiras, L.A. Bassora , Ultrasonic Symposium, p.1023-1027 ( 1995 )

[16]Jinrong, M. Zhongyan , Thin Solid Films 385 p.5-10 ( 2001 )

[17] E. Charles Lakeman, A. P. David , J. Am. Ceram. Soc., V. 75, No. 11 p.3091-3096 ( 1992 )

[18]Hauden, M. Michel, G. Bardeche, and J.-J. Gagnepain, Appl. Phys. Lett., 1977,31,315.

[19]Stone and M. Thompson, Anal. Chem.,V.65, p.352 ( 1993 )

[20]Liu, K. Ge, K. Chen, L. Nie, S. Yao, Analytica Chimica Acta., V. 307, p.61 ( 1995 )