

学校编码: 10384  
学号: 19820061151816

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

**PZT 薄膜材料的生长与应用**

**Growth and Application of PZT Thin Films**

包达群

指导教师姓名: 郭航 教授

专业名称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2009 年 5 月

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_

评阅人: \_\_

2009 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律法规和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。  
(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人（签名）：

200 年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- ( ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。  
( ) 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

200 年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

随着铁电薄膜和微电子技术相结合而发展起来的集成铁电学的出现,铁电薄膜的制备、结构、性能及其应用已成为国际上新材料研究十分活跃领域,其中钙钛矿结构的锆钛酸铅  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) 铁电薄膜由于具有优越铁电、介电、压电、热释电以及能够与半导体技术兼容等特点,使之在微机电系统 (MEMS) 等领域具有广泛的应用前景。由于基于 PZT 的器件具有工作带宽广、反应速度快和灵敏性高等优点,因此 PZT 薄膜可以用于 MEMS 领域的各个方面,例如压电激励器、焦热红外探测器、随机存储器和超声器件。为了满足不断提高的微纳米机械器件的要求和与硅基器件的兼容,在硅衬底上生长高质量的 PZT 薄膜就变得越来越重要。

本论文首先介绍的是使用溶胶凝胶 (Sol-gel) 方法生长 PZT 薄膜,并在 Si、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 、Ti/Si 和 Pt/Ti/Si 四种不同衬底上旋涂生长 PZT 薄膜。用 X 射线衍射 (XRD) 表征生长的 PZT 薄膜的取向。同时研究在 Pt/Ti/Si 衬底上不同热处理条件下对 PZT 薄膜的取向和结晶质量的影响。我们也分析了 PZT 薄膜在 Ti 和 Pt/Ti 电极上的残余应力。在 Pt/Ti 上生长的 PZT 薄膜有比在 Ti 生长的低的残余应力,这表明 Pt/Ti 上的结晶更好。而扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 用来研究薄膜的多晶结构和形貌。结果表明在 Ti 和 Pt/Ti 上生长的 PZT 薄膜取向单一,表面形貌好。PZT 薄膜的 AFM 图说明薄膜在退火后质量得到提高,晶体颗粒大小增加。

然后利用厦门大学萨本栋微机电研究中心的实验条件,采用 MEMS 微加工工艺,开发了可用于测试用 Sol-gel 法生长的 PZT 薄膜的铁电特性的工艺流程,并对所制备的 PZT 薄膜的铁电特性进行测试。结果表明在 3V 电压作用下 Ti 电极上生长的 PZT 薄膜在热处理温度为 400°C,退火温度为 650°C 下可以得到剩余极化强度 ( $P_r$ ) 为  $8.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。而 Pt/Ti 电极上生长的择优取向为 (100) 的 PZT 薄膜在热处理温度为 400°C,退火温度为 650°C 下可以得到剩余极化强度 ( $P_r$ ) 为  $11.0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。基于这些结果,使用 Sol-gel 法生长的 PZT 薄膜在剩余极化强度方面可以应用基于 PZT 薄膜的铁电 MEMS 器件中。

最后建立微型体声波谐振器机械结构的等效电路模型,运用 PSPICE 软件研

究谐振器的整体频率响应特性，并针对谐振器各部分的材料，分析其尺寸参数对谐振器基频频率的影响。

关键词：锆钛酸铅；溶胶凝胶；谐振器

厦门大学博硕士论文摘要库

## ABSTRACT

As the appearance of integrated ferroelectrics technology, which develop by combining ferroelectric thin films with micro-electronic technology. Preparation, structure, properties and applications of ferroelectric thin films has become very active researching in the field of new materials. Among this, Lead Zirconate Titanate  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3(\text{PZT})$  ferroelectric thin films which has perovskite structure because of its excellent properties of ferroelectric, dielectric, piezoelectric, pyroelectric and compatible with semiconductor technology that it becomes widely applications in Micro-electromechanical system(MEMS). It can be used for various applications, such as piezoelectric actuators, random access memories, pyroelectric infrared detectors, and ultrasonic devices, since PZT-based devices can own advantages of wide working bandwidth, fast response, and high sensitivity. Along with the increasing demand of micro/nano mechanical devices and their integration into silicon-based devices, it is desirable that high quality PZT thin films can be grown on semiconductor substrate.

In this paper, we described the growth of PZT spin-coating thin films on different substrates, included Si、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 、Ti/Si 和 Pt/Ti/Si, by using Sol-gel method. The XRD method is employed to characterize the preferential orientation of PZT thin films, and then we have studied the influence of different treatment temperature on Pt/Ti/Si substrate on the orientation and crystalline quality of PZT thin film. The residual stresses of PZT thin films on the Ti and Pt/Ti layer are investigated as well. The results show that the residual stress of PZT films on the Pt/Ti layer is lower than that on the Ti layer, which indicates that the crystallization of PZT thin films on the Pt/Ti layer is better and thus the Pt/Ti composite layer is a good choice as the bottom electrode for practical MEMS and nano devices. The SEM and AFM are used to study the polycrystalline structures and morphologies of the thin films. Tested results show that the prepared PZT thin films on Ti and Pt/Ti layers exhibit well-developed crystal characteristics with the single perovskite phase and good surface morphology. The AFM micrographs of these PZT thin films show that the quality of thin films is significantly enhanced and the grain size increases after annealing.

Then we used the MEMS techniques in Pen-Tung Sah MEMS Research Center of Xiamen University. We developed the process flow of measuring the electrical

characteristics of PZT thin films by using the Sol-gel method and tested the electrical characteristics of PZT thin films. Measurement results show that the PZT film with single-layer heating treatment at 400°C and annealing treatment at 650°C on the Ti electrode, resulting in remanent polarization ( $P_r$ ) of  $8.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$  under an applied voltage of 3V. The PZT thin film with single-layer heating treatment at 400°C and annealing treatment at 650°C on the Pt/Ti electrode has remanent polarization of  $11.0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , owing to the preferential orientation of PZT (100). Based on these, PZT thin films prepared by using the sol-gel method in our study can be applied to developing PZT-based ferroelectric MEMS devices.

Finish, we set up the equivalent circuit model of the mechanical structure of micro bulk acoustic wave resonator (BAWR). We use PSPICE software to obtain the resonator characteristics of the resonator. Aim at the various parts of resonator, we analyze the size parameters of resonator on the impact of frequency-based.

**Keywords:** Lead Zirconate Titanate; Sol-gel; Bulk Acoustic Wave Resonator.

## 目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 压电/铁电材料.....	1
1.1.1 压电的基本理论 .....	1
1.1.2 压电材料的主要性能和参数 .....	3
1.1.3 铁电特性 .....	5
1.2 压电/铁电材料的发展与用途.....	8
1.2.1 表面声波器件.....	9
1.2.2 铁电随机存储器.....	9
1.2.3 薄膜化的压电变压器.....	10
1.2.4 光学器件.....	11
1.2.5 微电子机械系统.....	11
1.3 本文研究目的.....	11
参考文献: .....	13
第二章 溶胶-凝胶法制备 PZT 薄膜.....	17
2.1 PZT 薄膜的制备方法 .....	17
2.1.1 烧结法.....	18
2.1.2 溅射法.....	18
2.1.3 脉冲激光沉积法.....	18
2.1.4 化学气相沉积法.....	19
2.1.5 分子束外延法.....	19
2.1.6 溶胶-凝胶法.....	20
2.2 PZT 薄膜的制备 .....	20
2.2.1 实验试剂 .....	21

2.2.2 实验过程 .....	21
2.2.3 PZT 薄膜的性能表征.....	23
2.3 PZT 薄膜的结构分析 .....	23
2.3.1 PZT 薄膜的结晶性能分析.....	23
2.3.2 PZT 薄膜的 SEM 分析.....	33
2.3.3 PZT 薄膜的 AFM 分析.....	36
2.4 小结 .....	38
参考文献: .....	39
<b>第三章 PZT 薄膜的铁电特性 .....</b>	<b>43</b>
3.1 铁电测试原理与电路.....	43
3.2 PZT 铁电样品的工艺流程 .....	44
3.3 铁电测量.....	47
3.4 小结.....	51
参考文献: .....	52
<b>第四章 薄膜体声波谐振器的建模与结构参数研究 .....</b>	<b>53</b>
4.1 FBAR 的结构 .....	53
4.1.1 空气-金属交界面来限制声波.....	53
4.1.2 金属-布拉格反射层来限制声波.....	54
4.2 结构参数研究 .....	55
4.2.1 薄膜体声波谐振器的等效电路模型.....	55
4.2.2 体声波谐振器等效电路的分析.....	58
4.2.3 谐振器结构参数对基频谐振频率的影响.....	59
4.3 小结 .....	61
参考文献: .....	62
<b>第五章 工作总结与展望 .....</b>	<b>63</b>
5.1 工作总结.....	63
5.2 展望.....	64

攻读硕士期间发表的论文.....	65
致谢.....	66

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

## Table of Contents

<b>ABSTRACT:</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter I introduction .....</b>	<b>1</b>
1.1 Piezoelectric/ferroelectric materials .....	1
1.1.1 The basic theory of piezoelectric .....	1
1.1.2 Properties and Parameters of Piezoelectric Materials.....	3
1.1.3 Characterization of Ferroelectric .....	5
1.2 The Development and Useful of Piezoelectric/ferroelectric materials.....	8
1.2.1 Surface Acoustic Wave Devices.....	9
1.2.2 Ferroelectrical Random Memories .....	9
1.2.3 Piezoelectric Transformer .....	10
1.2.4 Optical Device .....	11
1.2.5 Micro-electromechanical System.....	11
1.3 Objective .....	11
References .....	13
<b>Chapter II Preparation of PZT Thin Films By Sol-Gel Method .....</b>	<b>17</b>
2.1 Growth Method of PZT Thin Films .....	17
2.1.1 Sintering.....	18
2.1.2 Sputtering.....	18
2.1.3 Pulsed Laser Deposition .....	18
2.1.4 Chemical Vapor Deposition .....	19
2.1.5 Sol-Gel Method.....	19
2.1.6 Molecular Bema Epitaxy .....	20
2.2 Growth of PZT Thin Films .....	20
2.2.1 Experimental Reagents .....	21
2.2.2 The Process of Experiment .....	21
2.2.3 Characterization of PZT Thin Films .....	23
2.3 Structure Analysis of PZT Thin Films.....	23
2.3.1 Crystallizability Analysis of PZT Thin Films .....	23

---

2.3.2 SEM Analysis of PZT Thin Films.....	33
2.3.3 AFM Analysis of PZT Thin Films .....	36
2.4 Conclusion.....	38
References .....	39
<b>Chapter III Electrical Characteristics of PZT Thin Films .....</b>	<b>43</b>
3.1 Principle and Circuit of Ferrelectric test .....	43
3.2 The Process of PZT Ferroelectric Sample .....	44
3.3 Ferroelectric Measurements .....	47
3.4 Conclusion.....	51
References .....	52
<b>Chapter IV Modeling and Parameter Research of Films Bulk Acoustic Resenator.</b>	
.....	53
4.1 The Structure of FBAR.....	53
4.1.1 Air-Metal Interface to Linmit the Acoustics .....	53
4.1.2 Metal-Bragg Reflector Layer to Limit the Acoustics .....	54
4.2 Research of Structure Paramater .....	55
4.2.1 Equivalent Circuit of Model FBAR.....	55
4.2.2 Analysis on Equivalent Circuit of FBAR.....	58
4.2.3 Parameter of Resonator Effect on Base Frequency .....	59
4.3 Conclusion.....	61
References .....	62
<b>Chapter V Summary and Prospect .....</b>	<b>63</b>
5.1 Summary.....	63
5.2 Future Works and Prospect.....	64
<b>Publications By Author.....</b>	<b>65</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>66</b>

# 第一章 绪论

## 1.1 压电/铁电材料

压电/铁电材料近几十年来发展迅速，应用日趋广泛。而具有钙钛矿结构的铁电体压电材料锆钛酸铅  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) 由于其在非记忆随机储存器和微机电系统 (MEMS) 中的潜在应用以及可以与半导体技术集成而受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。并且 PZT 薄膜具有很好的压电性、热释电性和铁电性，因而成为相关应用的优选材料<sup>[4]</sup>。

### 1.1.1 压电的基本理论

#### 1.1.1.1 压电效应和逆压电效应<sup>[5]</sup>

在电场的作用下，可以引起电介质中带电粒子的相对位移而发生极化。但是，在某些电介质晶体中，当我们通过纯粹的机械作用而发生极化，并导致两端表面内出现符号相反的束缚电荷，其电荷密度与外力成比例。这种由于机械力的作用而激起晶体表面荷电的效应，称为压电效应。晶体的这一性质就叫压电性。压电效应是在 1880 年首先从  $\alpha$  石英晶体（水晶）上发现的。

晶体的压电效应可以用图 1.1 的示意图来加以解释。图 1.1 (a) 表示出压电晶体中的质点在某方向上的投影。因此，晶体不受外力作用，正电荷的重心与负电荷的重心重合，整个晶体的总电距等于零（这是简化了的假定，实际上是会有电偶极距的存在的），因而晶体表面不荷电。但是，当沿某一方向对晶体施加机械力时，晶体就会由于发生形变而导致了正负电荷重心不重合，也就是电距发生了变化，从而引起了晶体表面的荷电现象。图 1.1 (b) 为晶体受压缩时荷电的情况；图 1.1 (c) 则是拉伸时的荷电情况，在这两种情况下，晶体表面带电的符号相反。反之，如果将一块压电晶体置于外电场中，由于电场作用，会引起晶体内正负电荷重心的位移。这一极化位移又导致晶体发生形变，这个效应就称为逆压电效应。

压电晶体的压电方程组：

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库