

Mn掺杂 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 单晶微米尺度压电阵列的制备与铁电畴结构研究

王巨杉 马金鹏 赵祥永 陈明珠 王飞飞 王涛 唐艳学 程玮 林迪 罗豪魁

Preparation and ferroelectric domain structure of micro-scale piezoelectric array fabricated by Mn doped $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystal

Wang Ju-Shan Ma Jin-Peng Zhao Xiang-Yong Chen Ming-Zhu Wang Fei-Fei Wang Tao Tang Yan-Xue Cheng Wei Lin Di Luo Hao-Su

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 187701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200544

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200544>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 压电单晶的磁电复合薄膜材料研究进展

Progresses of magnetoelectric composite films based on $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single-crystal substrates

物理学报. 2018, 67(15): 157506 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180911>

$(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 无铅弛豫铁电陶瓷的介电、铁电和高储能行为

Dielectric, ferroelectric and high energy storage behavior of $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ lead free relaxor ferroelectric ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200213>

Al^{+} 离子 $3s^2 1S_0 \rightarrow 3s3p 3,1P_1$ 跃迁同位素偏移的理论研究

Theoretical study on the isotope shift factors for the $3s^2 1S_0 \rightarrow 3s3p 3,1P_1$ transitions in Al^{+} ion

物理学报. 2018, 67(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172261>

极化状态与方向对单轴压缩下 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 铁电陶瓷畴变与相变行为的影响

Effects of poling state and direction on domain switching and phase transformation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics under uniaxial compression

物理学报. 2017, 66(2): 024601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.024601>

$(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-}x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 陶瓷合成及其光电性能

$(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-}x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ceramics and their photo-electric characteristics

物理学报. 2018, 67(15): 154203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180954>

冲击波作用下 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 铁电陶瓷去极化后电阻率动态特性

Dynamic resistivity of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ depolarized ferroelectric under shock wave compression

物理学报. 2017, 66(4): 047201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.047201>

Mn 掺杂 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 单晶微米尺度压电阵列的制备与铁电畴结构研究*

王巨杉¹⁾ 马金鹏¹⁾ 赵祥永^{1)†} 陈明珠¹⁾ 王飞飞¹⁾
王涛¹⁾ 唐艳学¹⁾ 程玮^{1)‡} 林迪²⁾ 罗豪甦²⁾

1) (上海师范大学数理学院, 上海 200234)

2) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 人工晶体研究中心, 上海 201899)

(2020 年 4 月 13 日收到; 2020 年 6 月 4 日收到修改稿)

超声探头是高端医学超声诊疗设备的核心元件, 由弛豫型铁电单晶制备的新型压电器件可显著提高其性能. 由于高阵元密度阵列技术与微机电系统迅速发展, 传统切割填充法刀缝过宽, 难以降低阵元尺寸, 无法提高阵元密度, 更不利于高分辨率及高频率的应用需求. 采用紫外光刻-深反应离子刻蚀工艺的微机械制备方法, 可以降低缝宽、提升阵列密度. 制备了基于新型、高性能弛豫铁电单晶——Mn 离子掺杂 $0.3\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-}0.4\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (Mn-PIMNT) 的微米尺度压电阵列. 研究了紫外光刻工艺参数、深反应离子刻蚀工艺参数对压电阵列形貌的影响规律, 得到了不同沟道深度与不同压电阵元形状的形成机制以及 Mn-PIMNT 单晶的刻蚀速率与天线功率、偏置功率及刻蚀气体比例之间的关系规律. 得到压电阵列阵元尺寸小于 $10\ \mu\text{m}$, 沟槽深度大于 $20\ \mu\text{m}$, 沟槽宽度小于 $5\ \mu\text{m}$, 侧壁角度高于 87° . 通过压电力显微镜研究了微米尺度压电阵元的铁电畴结构及电场效应调控. 与传统切割填充法相比, 本文的加工方法不存在刀缝过宽, 可确保单晶晶向, 促进了高频率压电单晶复合材料、高密度超声换能器阵列以及新型压电微机械系统的发展.

关键词: 弛豫铁电单晶, 压电阵列, 深反应离子刻蚀

PACS: 77.90.+k, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.69.20200544

1 引言

目前, 传统的医疗超声换能器主要采用锆钛酸铅 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT-5H)^[1-4] 压电陶瓷作为压电材料, 由于其市场成本较低, 受到市场广泛的关注. 但是其压电性能 ($d_{33} = 593\ \text{pC/N}$) 较低, 难以满足高端医用超声换能器的应用要求. 因此, 研究人员希望研发出压电性能更为优异的压电材料作

为超声换能器的核心材料.

中国科学院上海硅酸盐研究所罗豪甦课题组于 1996 年成功生长出了以铌镁酸铅钛酸铅 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT 或 PMNT) 弛豫铁电单晶为代表的新一代高性能大尺寸压电材料, 尺寸达到了 $\Phi 75\ \text{mm} \times 60\ \text{mm}$, 而其压电性能 d_{33} 和居里温度 T_c 分别达到 $2000\ \text{pC/N}$ 和 $155\ ^\circ\text{C}$, 长度振动伸缩模式 k_{33} 高达 92%, 这类弛豫型铁电单晶已经成为新一代超声换能器、传感器以及驱动器的核心压电材料^[5-9]. 三元体系铌钽酸铅铌镁酸

* 国家自然科学基金 (批准号: 51772192, 11574214) 和上海市科学技术委员会 (批准号: 17070502700, 19070502800) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xyzhao@shnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chengwei@shnu.edu.cn

铅钛酸铅 $x\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-y\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x-y)\text{PbTiO}_3$ 弛豫型铁电单晶 (简称 PIN-PMN-PT 或 PIMNT^[10-15] 单晶) 引起了铁电研究领域的广泛关注, PIMNT 单晶通过 In 元素的添加, 居里温度和三方-四方相变温度以及矫顽场都得到了不同程度的提高, 拓宽了弛豫铁电单晶的应用温度范围, 可以有效避免单晶在使用过程中因温度过高引起退极化的现象. 因此, 三元体系的 PIMNT 单晶是一种更具有应用前景的新型压电材料. 与此同时, 研究人员发现 Mn 离子掺杂可以显著提高 PIMNT 单晶的居里温度, Mn-PIMNT 单晶的压电性能 d_{33} 和居里温度 T_c 分别达到 836 pC/N 和 187 °C^[16-19].

西安交通大学 Zhang 等^[20] 通过紫外光刻-深反应离子刻蚀工艺刻蚀 PMN-PT 单晶得到了深度约为 30 μm 、缝宽为 10 μm 的压电单晶阵列, 其侧壁角度达到 84°. 北卡罗来纳州立大学 Jiang 等^[21] 同样通过紫外光刻-深反应离子刻蚀工艺刻蚀 PMN-PT 单晶得到了刻蚀深度约为 60 μm 、缝宽约为 5 μm 的压电单晶阵列, 侧壁角度达 83.5°, 制备得到的复合材料的频率为 49.05 MHz, 机电耦合系数为 66%. 该方法制备得到的复合材料具有高频率、高机电耦合性能的特征.

采用高居里温度 Mn 掺杂 $0.3\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.4\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (Mn-PIMNT) 单晶, 通过引入半导体工艺中的磁控溅射、紫外光刻、电镀及深反应离子刻蚀方法制备高密度面阵. 该方法可以制备出更低缝宽 (低于 5 μm)、高机电耦合性能的高密度复合材料. 同时, 本文还研究了刻蚀后微米尺度下的铁电畴结构及其电场性能的调控规律. 此项工作能够有效地促进高密度、高频率、高机电耦合性能面阵换能器^[22-26] 的发展.

2 实验过程

首先, 在已抛光的单晶表面通过磁控溅射仪 (ULVAC) 沉积镍种子层; 其次, 通过紫外光刻机 (MA6/BA6) 对光刻正胶 (AZ4620) 曝光, 经过显影液 (ZX-238) 显影后, 得到深度较高、垂直度较好的光刻图案; 然后, 在显影后裸露的种子层表面电镀合适厚度的镍金属掩模; 最后, 在深反应离子刻蚀^[27-30] 设备 (NLD-570) 中采用 SF_6 气体刻蚀 Mn-PIMNT 单晶, 从而得到了压电单晶阵列. 实验流程如图 1 所示.

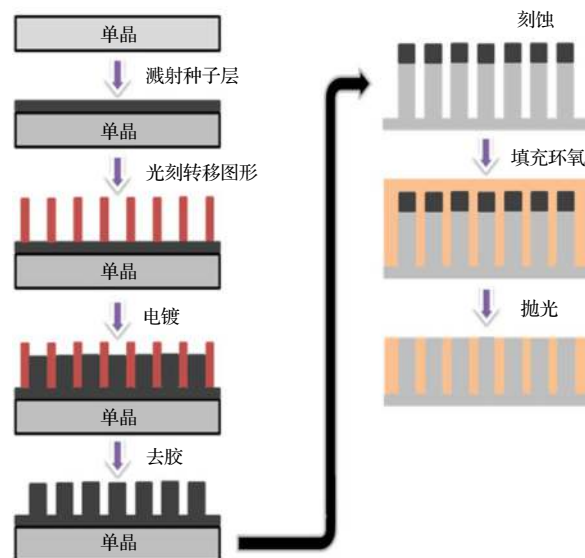


图 1 实验流程图

Fig. 1. Flow chart of the whole experiment.

将刻蚀后的压电单晶阵列进行环氧树脂 (Epoxy) 填充后烘干, 经过精密研磨抛光机抛光表面后, 用压电力显微镜 (MFP-3D) 对微米尺度压电单晶复合材料的铁电畴结构进行表征.

3 制备工艺流程与讨论

3.1 磁控溅射镍种子层

将整体平行度小于 1 μm 、尺寸为 10 mm \times 10 mm 的正方形 Mn-PIMNT 单晶抛光后, 在其表面通过磁控溅射设备 (ULVAC) 生长一层厚度约为 200 nm 的镍种子层, 生长条件为直流电源功率为 60 W、气体氛围为 Ar、衬底转速为 6 r/min、时间为 15 min, 其作用是后续的电镀过程提供导电接触面, 保证电镀掩模从显影后的凹槽中生长出来.

3.2 紫外光刻

紫外光刻的原理是紫外光透过掩模版照射到光刻正胶表面, 从而使透光区域的光刻正胶能够被显影液溶解, 不透光区域的光刻正胶则得以保留. 紫外光刻实验之后, 用扫描电子显微镜 (TESCAN VEGA 3 及 S-4800) 测量紫外光刻后样品的截面, 得到深度约 10 μm 的光刻图案, 如图 2 所示.

图 2(a) 与图 2(c) 分别为图 2(b) 与图 2(d) 在光学显微镜下所对应的表面形貌, 图 2(b) 与图 2(d) 中得到深度分别为 10.00 μm 与 9.92 μm 的光刻图

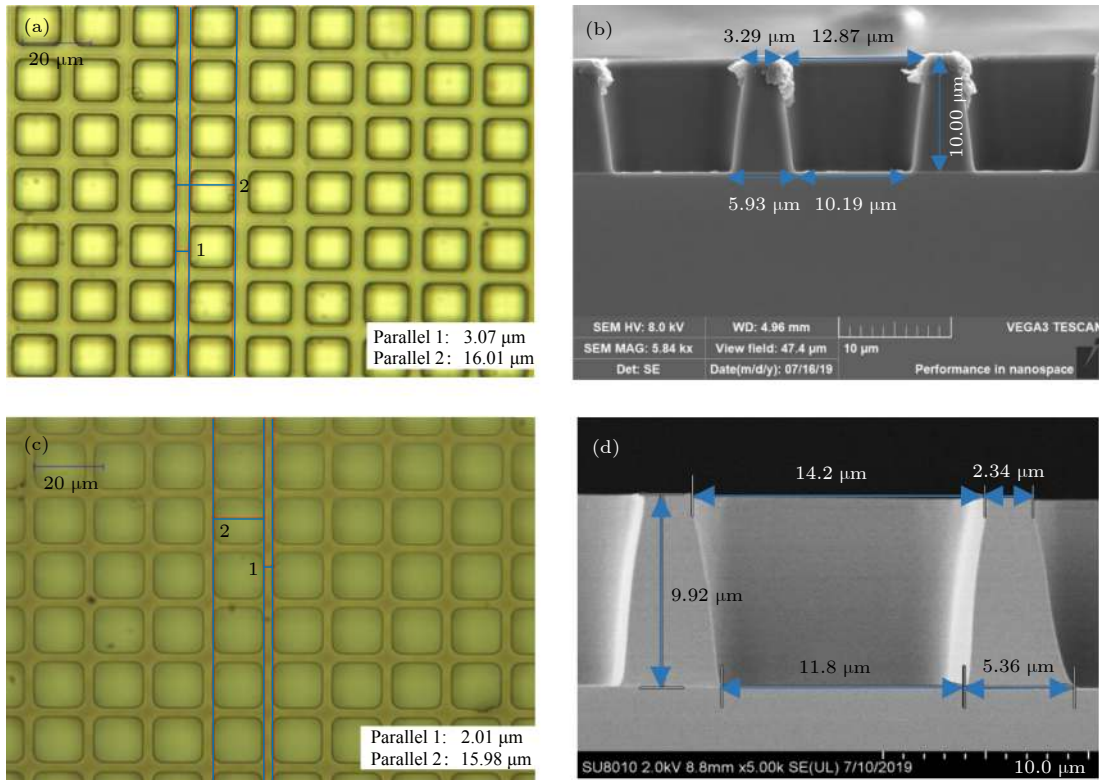


图 2 紫外光刻实验结果 (a), (b) 阵元尺寸为 $12.94\ \mu\text{m}$ 时, 光学显微镜下的表面形貌和扫描电子显微镜下的截面图; (c), (d) 阵元尺寸为 $13.97\ \mu\text{m}$ 时, 光学显微镜下的表面形貌和扫描电子显微镜下的截面图

Fig. 2. Results of lithography: (a), (b) Surface morphology under optical microscope and cross section under scanning electron microscope when the element size is $12.94\ \mu\text{m}$; (c), (d) surface morphology under optical microscope and cross section under scanning electron microscope when the element size is $13.97\ \mu\text{m}$.

案, 图案的垂直度达到 89° . 光刻图案的结构示意图如图 3 所示, 图案垂直度由如下公式得到:

$$\theta = \arctan[2h/(a - b)].$$

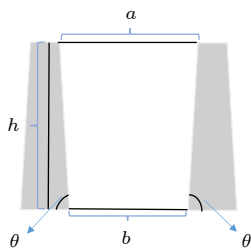


图 3 光刻图案结构示意图

Fig. 3. Schematic diagram of lithographic pattern structure.

3.3 电 镀

电镀原理是用外加电流还原溶解在氨基磺酸镍电镀液中的镍阳离子, 从而在光刻后裸露的镍种子层表面得到高度为 $10\ \mu\text{m}$ 的镍金属掩模. 该掩模的作用是增加刻蚀选择比, 依赖于金属镍与单晶不同的刻蚀速率最终得到高密度阵列. 电镀液成分

及含量如表 1 所列. 电镀后的表面与截面在扫描电子显微镜下分别如图 4(a) 与图 4(b) 所示.

电镀反应方程式为

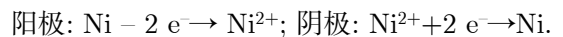


表 1 电镀液配料成分及含量

Table 1. Composition and content of electroplate bath ingredients.

| 成分 | 含量 |
|-------------------------------------|---------|
| 氨基磺酸镍/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 280—400 |
| 硼酸/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 40—50 |
| 阳极活化剂/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 60—100 |
| 润湿剂/ $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ | 1—5 |
| 去应力剂 | 适量 |

3.4 深反应离子刻蚀

深反应离子刻蚀是通过外部施加的射频电场沿磁中性环路产生等离子体, 等离子体的能量与被刻蚀层发生反应, 依赖于金属镍与单晶不同的刻蚀速率从而得到高密度阵列. 其中, 刻蚀深度通过扫描电子显微镜测量得到.

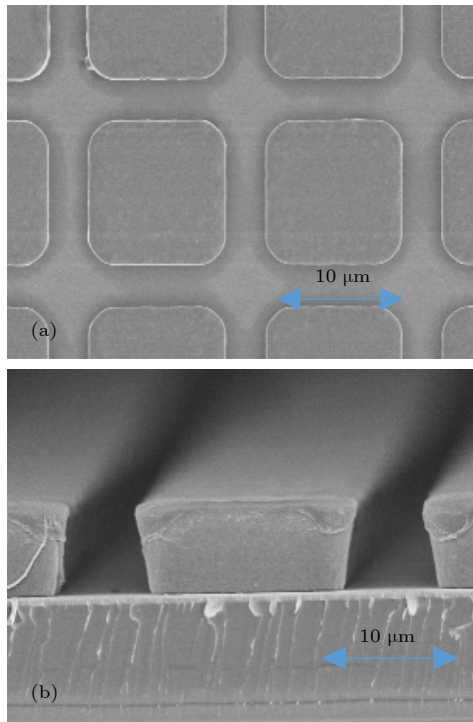


图 4 电镀实验结果 (a) 扫描电子显微镜下的表面; (b) 扫描电子显微镜下的截面
 Fig. 4. Electroplating experiment results: (a) Surface under scanning electron microscope; (b) cross section under scanning electron microscope.

改变刻蚀参数, 得到刻蚀速率与天线功率 (图 5(a))、偏置功率 (图 5(b)) 以及气体流量比 (图 5(c)) 的变化关系. 其中, 气体流量比 = $[\text{SF}_6 \text{ 气体流量} / (\text{SF}_6 \text{ 气体流量} + \text{Ar 气体流量})] \times 100\%$.

由图 5(a) 可知, 随着天线功率的增大, Mn-PIMNT 单晶的刻蚀速率有增大的趋势, 但并不是天线功率越大刻蚀速率越快, 当天线功率增大到 800 W 时, 刻蚀速率达到最大值, 为 5.5 nm/s, 继续增大天线功率, 刻蚀速率会减小. 当偏置功率从 100 W 增大到 400 W 时, 刻蚀速率从 2.2 nm/s 增大至 5.4 nm/s, 当偏置功率继续从 400 W 增大至 600 W 时, 刻蚀速率从 5.4 nm/s 降低至 4.95 nm/s, 如图 5(b) 所示. 当气体流量比从 10% 增大至 40% 时, 刻蚀速率几乎是线性增大的, 从 4.2 nm/s 增大至 6.7 nm/s, 但是继续把气体流量比从 40% 增大至 50% 时, 刻蚀速率会降低, 如图 5(c) 所示.

因此, 当天线功率为 800 W, 偏置功率为 400 W, 气体流量比为 40% 时, 刻蚀速率达到最快, 其刻蚀的沟槽宽度及深度也是在掩模板的尺寸所允许的范围内. 以此最佳条件, 调整了不同的刻蚀

时间分别得到如图 6(b)—(d) 的阵列, 其中图 6(a) 与图 6(b) 为高密度方形阵列, 阵元尺寸达 11.9 μm , 刻蚀深度大于 5 μm , 沟槽宽度小于 5 μm , 侧壁角度可控、最高达 87°. 图 6(c) 为刻蚀出的锥形阵列, 刻蚀深度为 21.9 μm . 图 6(d) 为刻蚀得到的深度约为 30 μm 的方形阵列, 阵元尺寸达 11.3 μm , 沟槽宽度低于 5 μm , 侧壁角度大于 87°.

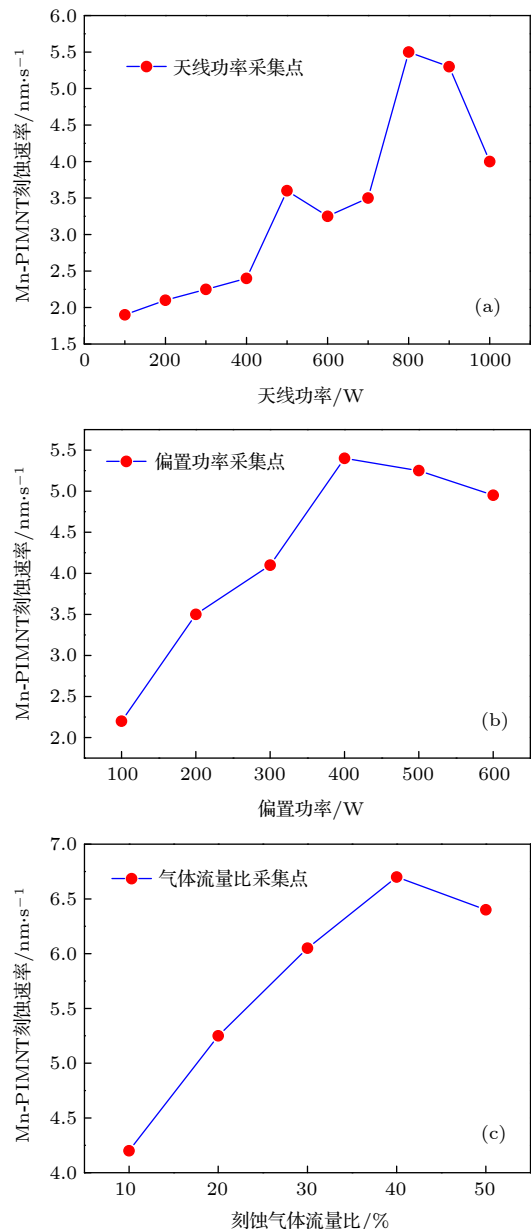


图 5 刻蚀速率实验结果 (a) 刻蚀速率与天线功率的关系; (b) 刻蚀速率与偏置功率的关系; (c) 刻蚀速率与刻蚀气体流量比的关系

Fig. 5. Etching rate experimental results: (a) Relationship between etching rate and antenna power; (b) relationship between etching rate and bias power; (c) relationship between etching rate and etching gas flow ratio.

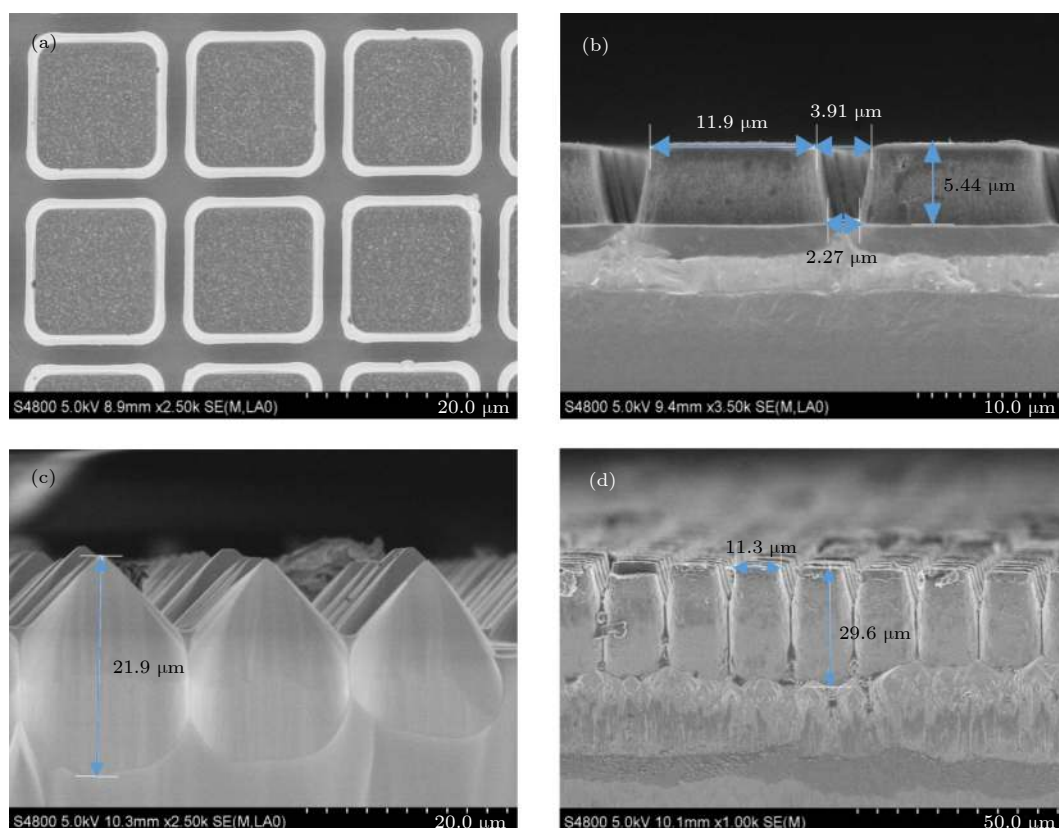


图 6 刻蚀结果 (a) 高密度面阵表面形貌; (b) 高密度面阵截面形貌; (c) 锥形阵列截面形貌; (d) 深刻蚀高密度面阵截面形貌
 Fig. 6. Etching results: (a) Surface morphology of high density array; (b) cross section morphology of high density array; (c) cross section morphology of conical array; (d) the surface morphology of deep etching of high density surface array.

4 压电阵元铁电畴及性能调控

将刻蚀后的高密度方形面阵阵列用环氧树脂 (Epoxy301-2, USA) 填充后并抛光表面, 通过压电力显微镜对刻蚀后的复合材料进行电畴的表征. 分别从 $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ (图 7(a) 形貌、图 7(b) 振幅、图 7(c) 相位)、 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ (图 7(d) 形貌、图 7(e) 振幅、图 7(f) 相位), 以及 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (图 7(g) 形貌、图 7(h) 振幅、图 7(i) 相位) 的区域观察铁电畴结构. 其中, 在 $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 的区域中可以明显地观察到填充环氧后的复合材料的表面形貌, 如图 7(a) 所示, 深紫色区域为压电单晶的表面, 黄色区域为环氧树脂表面. 压电力显微镜探针在 $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 的区域中选择压电单晶表面 (图 7(a) 中深紫色的正方形区域) 扫描出 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 的区域. 由于环氧树脂与压电单晶表面悬浮抛光液颗粒, 在图 7(d) 中选择表面较为平坦的区域继续扫描得到 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 的区域.

在 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 的区域中分别施加 $\pm 10\ \text{V}$

(图 8(a) 与图 8(b)), $\pm 20\ \text{V}$ (图 8(c) 与图 8(d)) 和 $\pm 30\ \text{V}$ (图 8(e) 与图 8(f)) 的“回”字形电压, 明显观察到了 Mn-PIMNT 单晶复合材料的铁电畴结构在不同电压下的演变过程. 同时, 还发现图 8(c)—图 8(f) 的“回”字形电压偏离中心位置, 而图 8(a) 与图 8(b) 的“回”字形电压处于中心位置. 由于压电力显微镜探针扫描区域较小, 如果对压电力显微镜探针施加的直流电压增大, 会使探针振动幅度变大, 造成了“回”字形电压偏离中心位置.

其中相位图中包含两种不同的颜色, 代表两种不同的极化方向. 可以发现 Mn-PIMNT 单晶复合材料在 $\pm 30\ \text{V}$ 的原位直流电压下, 相位图出现 180° 的极化翻转, 如图 8(f) 所示, 这与 Xie 等^[19] 研究的 Mn-PIMNT 单晶在不同电场下的铁电畴结构演变规律一致. 但是, Xie 等^[19] 施加的原位直流电压为 $\pm 25\ \text{V}$ 时相位图已经展示出 180° 的极化翻转, 而本研究施加的原位直流电压为 $\pm 30\ \text{V}$ 时相位图展示出 180° 的极化翻转, 造成 $\pm 5\ \text{V}$ 的原位直流电压差异的原因如下: 1) 本研究在刻蚀过程中由于 SF_6 等反应气体与 Mn-PIMNT 单晶发生了

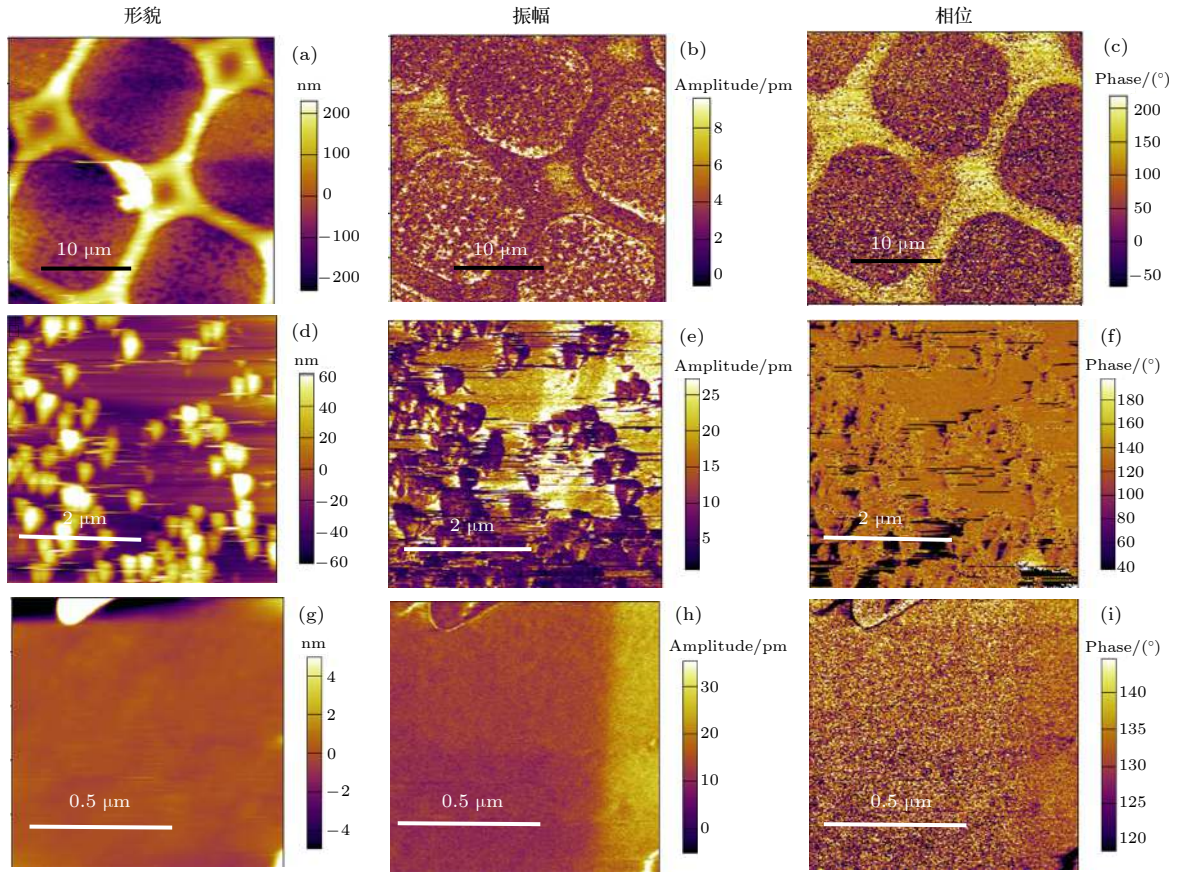


图 7 压电力显微镜下的不同尺度区域结构 (a) $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 区域的表面形貌; (b) $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 区域的面外振幅; (c) $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 区域的相位; (d) $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 区域的表面形貌; (e) $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 区域的面外振幅; (f) $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 区域的相位; (g) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 区域的表面形貌; (h) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 区域的面外振幅; (i) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 区域的相位

Fig. 7. Structure of different scale areas under the piezoelectric microscope: (a) Surface morphology of $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ area; (b) out of plane amplitude of $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ area; (c) phase of $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ area; (d) surface morphology of $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ area; (e) out of plane amplitude of $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ area; (f) phase of $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ area; (g) surface morphology of $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ area; (h) out of plane amplitude of $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ area; (i) phase of $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ area.

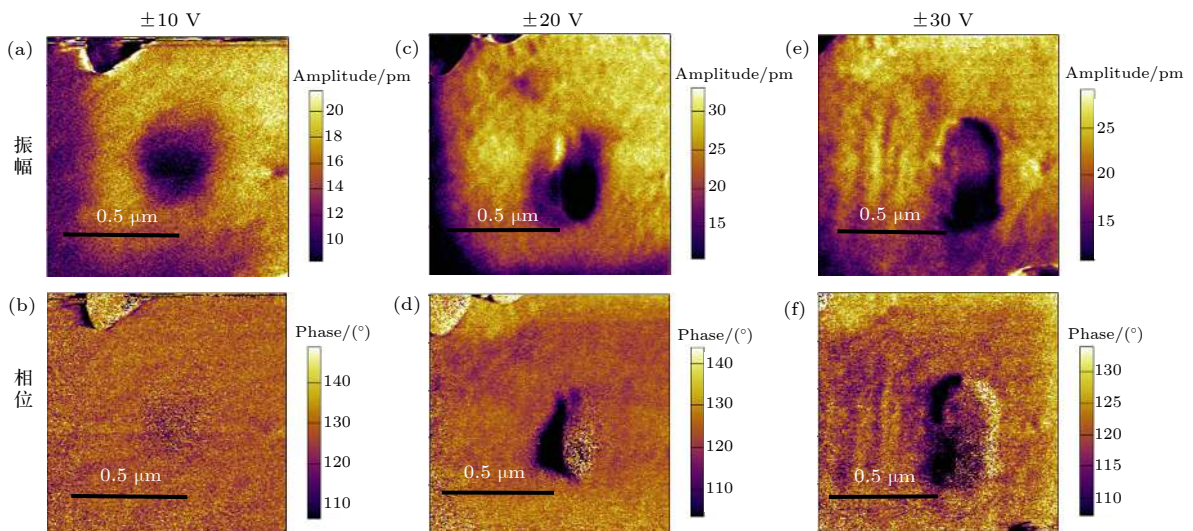


图 8 压电力显微镜下 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 区域的结果 (a) $\pm 10\ \text{V}$ 电压下的面外振幅; (b) $\pm 10\ \text{V}$ 电压下的相位; (c) $\pm 20\ \text{V}$ 电压下的面外振幅; (d) $\pm 20\ \text{V}$ 电压下的相位; (e) $\pm 30\ \text{V}$ 电压下的面外振幅; (f) $\pm 30\ \text{V}$ 电压下的相位

Fig. 8. Results of $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ area under the piezoelectric force microscope: (a) Out of plane amplitude at $\pm 10\ \text{V}$; (b) phase at $\pm 10\ \text{V}$; (c) out of plane amplitude at $\pm 20\ \text{V}$; (d) phase at $\pm 20\ \text{V}$; (e) out of plane amplitude at $\pm 30\ \text{V}$; (f) phase at $\pm 30\ \text{V}$.

化学反应,需要更大电场才能使压电复合材料的铁电畴结构完全翻转;2)由于阵列化使 Mn-PIMNT 单晶阵元尺寸微米化,造成铁电畴结构不连续,施加更大电场才能使压电复合材料的铁电畴结构完全翻转。

因此,本研究继续用压电力显微镜对 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 的区域中任意一个单点进行局部极化,测其局部电滞回线^[31]。通常局部电滞回线测量选择“关闭”模式,从而排除静电力的作用,得到压电产生的贡献。如图 9 所示,对这个单点施加 50 V 的直流偏置电压,复合材料的相位角翻转接近 180° ,表明了压电复合材料在此直流电压下局部极化较为完全,表现出良好的压电响应。在“关闭”的模式下,从蝶形曲线可以发现最大位移量为 400 pm,进一步验证了该复合材料具有优异的压电响应。微米尺度下优异的压电响应使高密度阵列超声换能器具有大带宽、高灵敏度等特征,从而使超声换能器^[32–35]成像的分辨率更高。

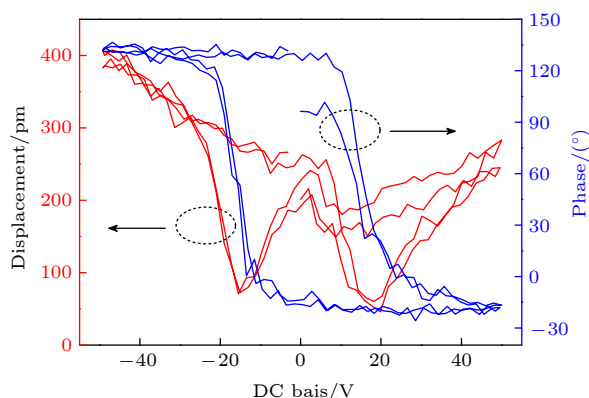


图 9 室温下 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 区域内的原位电场诱导振幅和相位演化

Fig. 9. Electric field induced amplitude and phase evolution in situ in the $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ area at room temperature.

5 结 论

深反应离子刻蚀工艺是制备高频率、高密度换能器阵列的重要方法, Mn 离子掺杂 PIMNT 单晶是具有高居里温度的压电材料。采用 SF_6 刻蚀气体刻蚀 Mn 离子掺杂 PIMNT 单晶制备了高密度换能器阵列,得到了不同种类的刻蚀图案,侧壁角度均大于 87° 。此外,通过压电力显微镜研究了微米尺度压电阵元的铁电畴结构及电场效应,验证了该复合材料具有优异的压电响应。本研究为高频率压电单晶复合材料、高密度超声换能器阵列以及新型

压电微机械系统发展提供了新的制备方法。

参考文献

- [1] Wang D W, Cao M S, Zhang S J 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 3220
- [2] Wang D W, Cao M S, Zhang S J 2012 *Phys. Status Solidi RRL* **6** 135
- [3] Wang D W, Cao M S, Zhao Q L, Cui Y, Zhang S J 2013 *Phys. Status Solidi RRL* **7** 221
- [4] Lee J S, Park E C, Lee S H, Lee D S 2005 *Mater. Chem. Phys.* **90** 381
- [5] Luo H S, Shen G S, Qi Z Y, Xu G S, Wang P C, Le X H, Li J L, Zhong W Z, Yin Z W 1997 *J. Synthetic Crystals* **26** 191 (in Chinese) [罗豪甦, 沈关顺, 齐振一, 许桂生, 王评初, 乐秀宏, 李金龙, 仲维卓, 殷之文 1997 人工晶体学报 **26** 191]
- [6] Luo H S, Xu G S, Wang P C, Yin Z W 1999 *Ferroelectrics* **231** 97
- [7] Xu G S, Luo H S, Xu H Q, Qi Z Y, Wang P C, Zhong W Z, Yin Z W 2001 *J. Cryst. Growth.* **222** 202
- [8] Feng Z Y, He T H, Xu H Q, Luo H S, Yin Z W 2004 *Solid. State. Commun.* **130** 557
- [9] Wu X, Liu L H, Li X B, Zhang Q H, Ren B, Lin D, Zhao X Y, Luo H S, Huang Y L 2011 *J. Cryst. Growth.* **318** 865
- [10] Deng C G, He C J, Chen Z Y, Chen H B, Mao R, Liu Y W, Zhu K J, Gao H F, Ding Y 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 085702
- [11] He C J, Chen Z Y, Chen H B, Wu T, Wang J M, Gu X R, Liu Y W, Zhu K J 2018 *J. Nanophotonics* **12** 046019
- [12] He C J, Chen H B, Bai F, Fan Z B, Sun L, Xu F, Wang J M, Liu Y W, Zhu K J 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 126102
- [13] Jia Y M, Luo H S, Zhao X Y, Wang F F 2008 *Adv. Mater.* **20** 4776
- [14] He C J, Chen H B, Wang J M, Gu X R, Wu T, Liu Y W 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 164104
- [15] Yang Y, Jung J H, Yun B K, Zhang F, Pradel K C, Guo W, Wang Z L 2012 *Adv. Mater.* **24** 5357
- [16] Yue Q W 2016 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [岳晴雯 2016 博士学位论文 (上海: 中国科学院大学)]
- [17] Sun E W, Cao W W 2014 *Prog. Mater. Sci.* **65** 124
- [18] Zhu R F, Zhao J, Liu F, Zhang Z, Fang B J, Chen J W, Xu H Q, Wang X A, Luo H S 2020 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 2575
- [19] Xie Q X, Hu Y Q, Xue S D, Ma J P, Zhao X Y, Tang Y X, Wang F F, Chew K H, Lin D, Luo H S 2019 *Mater. Chem. Phys.* **238** 121890
- [20] Zhang J S, Ren W, Jing X P, Shi P, Wu X Q 2015 *Ceram. Int.* **41** S656
- [21] Jian X H, Li S B, Huang W B, Cui Y Y, Jiang X N 2015 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **26** 2011
- [22] Zhou D, Luo L H, Wang F F, Jia Y M, Zhao X Y, Luo H S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4552 (in Chinese) [周丹, 罗来慧, 王飞飞, 贾艳敏, 赵祥永, 罗豪甦 2008 物理学报 **57** 4552]
- [23] Qiao X G, Shao Z H, Bao W J, Rong Q Z 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 074205 (in Chinese) [乔学光, 邵志华, 包维佳, 荣强周 2017 物理学报 **66** 074205]
- [24] Xu M, Yan J M, Xu Z X, Guo L, Zheng R K, Li X G 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157506 (in Chinese) [徐萌, 晏建民, 徐志学, 郭磊, 郑仁奎, 李晓光 2018 物理学报 **67** 157506]
- [25] Zhao Z F, Zhang W J, Niu L L, Meng L, Zheng H R 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 194302 (in Chinese) [赵章凤, 张文俊, 牛丽丽, 孟龙, 郑海荣 2018 物理学报 **67** 194302]
- [26] Wang J S, Xiao J J, Zhao X Y, Wang F F, Tang Y X, Zhang

- Q Z, Fang B J, Zhu R F, Yue Q W, Liu D X, Deng J 2020 *Ceram. Int.* **46** 11913
- [27] Nakano N, Petrovic Z L, Makabe T 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 2223
- [28] Crintea D L, Czarnetzki U, Iordanova S, Koleva I, Luggenholscher D 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 045208
- [29] Sakoda T, Okraku-Yirenkyi Y, Youl-Moon S, Otsubo M, Chikahisa H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 6607
- [30] Uchida T, Hamaguchi S 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 083001
- [31] Wang Y J, Luo C T, Wang S H, Chen C, Yuan G L, Luo H S, Viehland D 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1900949
- [32] Li Y, Lu G X, Chen J J, Jing J C, Huo T C, Chen R M, Jiang L M, Zhou Q F, Chen Z P 2019 *Photoacoustics* **15** 100138
- [33] Jiang L M, Chen R M, Xing J, Lu G X, Li R Z, Jiang Y, Shung K K, Zhu J G, Zhou Q F 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 214501
- [34] Zhou Q F, Lam K H, Zheng H R, Qiu W B, Shung K K 2014 *Prog. Mater. Sci.* **66** 87
- [35] Zhang J S, Ren W, Liu Y T, Wu X Q, Fei C L, Quan Y, Zhou Q F 2018 *Sensors* **18** 1

Preparation and ferroelectric domain structure of micro-scale piezoelectric array fabricated by Mn doped $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystal*

Wang Ju-Shan¹⁾ Ma Jin-Peng¹⁾ Zhao Xiang-Yong^{1)†} Chen Ming-Zhu¹⁾

Wang Fei-Fei¹⁾ Wang Tao¹⁾ Tang Yan-Xue¹⁾

Cheng Wei^{1)‡} Lin Di²⁾ Luo Hao-Su²⁾

1) (*Mathematics and Science College, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China*)

2) (*Artificial Crystal Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China*)

(Received 13 April 2020; revised manuscript received 4 June 2020)

Abstract

Relaxor ferroelectric single crystal piezoelectric materials have become the core components of new piezoelectric devices such as ultrasonic transducers used in high-end medical ultrasound diagnostic and therapeutic equipment. High-element density array technology and micro-electro-mechanical systems have developed rapidly. For the new generation of 20–80 MHz medical high-frequency ultrasound transducers, the thickness of high-frequency piezoelectric composite material is usually 20–60 μm , and the width of each piezoelectric column is about 5–15 μm . However, the kerf of traditional cutting-and-filling method is too wide, and it is difficult to reduce the size of the array element, which is not conducive to the density of the array element and the demand for higher frequency applications with higher resolution. In this work, a micromechanical fabrication method based on deep reactive ion etching is used to reduce the slit width and increase the array density. We study the fabrication technology of novel and high-performance relaxor ferroelectric single crystal Mn doped $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (Mn-PIMNT) micro scale piezoelectric array. The influence of the parameters of lithography and deep reactive ion etching on the morphology of piezoelectric array are studied. We obtain the formation mechanisms of different kerfs, different shapes of piezoelectric array element and the relationship among etching rate of Mn-PIMNT single crystal with antenna power, bias power and etching gas ratio. Finally, the size of piezoelectric array element is less than 10 μm , the etching depth is more than 20 μm , the kerf width is less than 5 μm , the angle is controllable, and the maximum is more than 87° . The ferroelectric domain structure and the regulation of electric field effect of micro scale piezoelectric elements are studied by means of piezoelectric force microscope. The variation rules of piezoelectric properties and micro scale are obtained. This method can effectively bypass the shortcomings of the wide kerf and the destruction of the crystal orientation by the traditional cutting-and-filling method. It provides a new preparation technology for the development of high-frequency piezoelectric composites, high-density ultrasonic transducer arrays and new piezoelectric micro mechanical systems. This project presents the guidance and reference for the new micromachining technology of ferroelectric materials, and also lays the foundation for the high-frequency piezoelectric composite and high-frequency ultrasonic transducer.

Keywords: relaxor ferroelectric single crystal, piezoelectric array, deep reactive ion etching

PACS: 77.90.+k, 81.05.–t

DOI: 10.7498/aps.69.20200544

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51772192, 11574214) and the Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant Nos. 17070502700, 19070502800).

† Corresponding author. E-mail: xyzhao@shnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chengwei@shnu.edu.cn