文章编号:1007 - 4252(2023)02 - 0002 - 091　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0009

(Pb, La)(Zr, Sn, Ti)O_3 反铁电薄膜驱动的 MEMS 微悬臂梁研究

张宏宽,赵全亮,张萌颖,赵　磊
(北方工业大学机械与材料工程学院,　北京　100144)

摘要:采用溶胶-凝胶法在 $LaNiO_3$/Si 基底上制备了($Pb_{0.97}La_{0.02}$)($Zr_{0.9}Sn_{0.05}Ti_{0.05}$)$O_3$(PLZST)反铁电薄膜。结合微机电系统(MEMS)微加工工艺,集成制造了 PLZST 反铁电薄膜驱动的硅基 MEMS 悬臂梁,研究了 PLZST 薄膜结构的电学性能和悬臂梁的频率响应特性。测得反铁电薄膜具有典型双电滞回线,最大极化强度约为 90 μC/cm^2,一阶谐振峰约为 15.44 kHz,振型良好。大气环境下的机械品质因子 Q 值高达 787,满足用于谐振器的灵敏度和响应速度要求,这表明该 MEMS 悬臂梁在微型谐振器和传感器领域将具有广泛应用前景。

关键词:溶胶凝胶法;反铁电薄膜;微悬臂梁;高品质因子;微机电系统;
中图分类号:TN384　　**文献标志码**:A

A MEMS microcantilever actuated by (Pb, La)(Zr, Sn, Ti)O_3 antiferroelectric film

ZHANG Hong-kuan, ZHAO Quan-liang, ZHANG Meng-ying, ZHAO Lei
(School of Mechanical and Materials Engineering, North China Univ. of Tech., Beijing, 100144, China)

Abstract: ($Pb_{0.97}La_{0.02}$)($Zr_{0.9}Sn_{0.05}Ti_{0.05}$)$O_3$ (PLZST) antiferroelectric film has been deposited on $LaNiO_3$/Si substrates by a sol-gel method. A microcantilever actuated by PLZST film was fabricated by micro-electro-mechanical system (MEMS) technology. The electrical properties of the PLZST thin-film structure and the frequency response characteristics of the cantilever beam were investigated. The antiferroelectric thin film with typical double hysteresis lines, a maximum polarization intensity of about 90 μC/cm^2, and the measured fundamental resonance frequency of the microcantilever is about 15.44 kHz with a good vibration pattern were measured. The mechanical quality factor Q value under atmospheric conditions is as high as 787, which meets the sensitivity and response speed requirements for resonators, indicating that this MEMS cantilever beam will have a wide range of applications in the field of miniature resonators and sensors.

收稿日期:2023-02-17;　　**修订日期**:2023-03-22
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51305005,51775002),复杂系统管理与控制国家重点实验室开放课题(20210103).
作者简介:张宏宽(1998-),男,硕士,主要研究方向为压电材料及其功能器件。(E-mail:zhk761309625@163.com).
通信作者:赵全亮(1980-),男,博士,教授,主要研究方向为微机电系统(MEMS)及其功能材料.(E-mail:zql-01@163.com).

Key words: sol-gel method; antiferroelectric film; microcantilever; high quality factor; micro-electro-mechanical system

0 引言

机械谐振器是一种工作在机械谐振状态的电子元件,它在时间校准、频率控制、生物和化学检测等领域具有重要的应用。目前广泛使用的谐振器主要是石英、压电陶瓷和体声波(BAW)类谐振器[1-4],其中石英谐振器以其精度高、温度和高频稳定性好、抗干扰能力强等优点,应用范围最为广泛。随着现代集成电路和微机电系统(MEMS)技术的不断进步,谐振器也越来越趋向于微型化、集成化和高性能方向发展。然而以石英类为主的谐振器却存在不易微型化和集成化的缺点,很难应用于现有的硅基集成电路和 MEMS 器件中。近年来,已有静电式、压电式、电热式等硅基 MEMS 微谐振器被报道[5-7],然而它们各自存在不同程度的缺点,例如静电式驱动电压相对较高(数十甚至上百伏特),压电薄膜易疲劳、电热式响应速度慢。因此,仍需探索新型驱动方式的硅基 MEMS 微谐振器。

反铁电材料是一种在一定温度范围内相邻离子联线上的偶极子呈反平行排列、宏观自发极化强度为零的材料。当施加外电场时,可以发生反铁电相与铁电相的非线性相变,其伴随的应变量可达到 0.8%,这使得反铁电材料可以应用于 MEMS 微驱动器的驱动材料[8]。2012 年,南洋理工大学 Yao 等人在硅基 Pt 下电极上制备了锆酸铅(PZ)基反铁电薄膜驱动的 MEMS 悬臂梁,该驱动器具有明显的非线性双稳态大位移运动特征,稳定工作次数可达约 10^9 以上[9]。此后,Chou 和 An 等人也在硅基 Pt 下电极上制作了(Pb, La)(Zr, Ti)O_3(PLZT)反铁电薄膜驱动的 MEMS 悬臂梁,同样表现出非线性双稳态特征[10,11]。这些结果表明,基于反铁电材料的相变应变效应具有响应速度快、驱动力大、不易疲劳等特点,在 MEMS 微驱动器中具有广泛的应用前景。

本文采用溶胶-凝胶法(sol-gel)在基于 $LaNiO_3$(LNO)/Si 基底上制作了一种 $(Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.9}Sn_{0.05}Ti_{0.05})O_3$(PLZST)反铁电薄膜,并结合 MEMS 微加工技术制作了反铁电薄膜驱动的悬臂梁式微谐振器。薄膜表征和测试结果表明,该 PLZST 反铁电薄膜结晶和表面质量良好,具有典型的反铁电回线。同时,该 MEMS 悬臂梁谐振器件在大气压环境下表现出了较高的机械品质因子,表明反铁电薄膜驱动器在未来低损耗器件领域具有较好的应用潜力。

1 正文

1.1 PLZST 反铁电薄膜的制备

PLZST 溶胶的制备以醋酸铅($Pb(C_2H_3O_2)_2\cdot 3H_2O$, 99.5wt%)、水合醋酸镧($C_6H_9LaO_6\cdot H_2O$, 99.99%)、乙酰丙酮锆($C_{20}H_{28}O_8Zr$, 98wt%)、乙酸锡($C_8H_{12}O_8Sn$)和钛酸四丁酯($(C_4H_9O)_4Ti$)为原料,乙酸和乙二醇甲醚为溶剂,按照一定比例混合并经 80 °C 水浴 3 h,最后加入聚乙烯吡咯烷酮得到浓度 0.3 mol/L 的稳定 PLZST 溶胶。然后采用旋涂法在 LNO/Si 基底上涂覆 PLZST 溶胶,其中转速为 3000 rpm,时间为 30 s。经过 110 °C 烘干 5 min 后,再利用快速热处理炉(RTP)450 °C 热解 5 min 和 600 °C 预退火 10 min。重复此步骤涂覆 12 层后,最后终 700 °C 退火 30 min 实现结晶。

1.2 PLZST 反铁电薄膜驱动的 MEMS 悬臂梁的制作

PLZST 反铁电薄膜驱动的 MEMS 悬臂梁制作的工艺流程图如图 1 所示。由于 SOI(Silicon-On-Insulator)硅片在顶部结构层硅和背衬底支撑层硅之间引入了一层埋氧化层,将有利于结构层硅制作的悬臂梁刻蚀厚度的控制,所以本文首先采用丙酮、酒精、去离子水分别超声清洗 SOI 硅片(结构层、氧化硅层、支撑层厚度分别为 20μm/2μm/300μm)15 分钟,然后吹干备用。运用磁控溅射法在 SOI 硅片上溅射 LNO 薄膜作为下电极,如图 1(a)所示,其主要工艺参数如表 1 所示。然后采用 sol-gel 法在 LNO/Si 基底上制备 PLZST 薄膜,如图 1(b)所示。再利用剥离工艺在 PLZST 反铁电薄膜上制备 Pt/Ti 上电极,如图 1(c)所示。通过 HF 和 HCl 酸性混合溶液刻蚀 PZLST 薄膜和 LNO 下电极薄膜,形成悬臂梁图形,如图 1(d)所示。利用感应耦合等离子体(ICP)刻蚀正面的 Si 结构层和背面 Si 支撑层并最终实现悬臂梁释放,如图 1(e)和(f)所示。

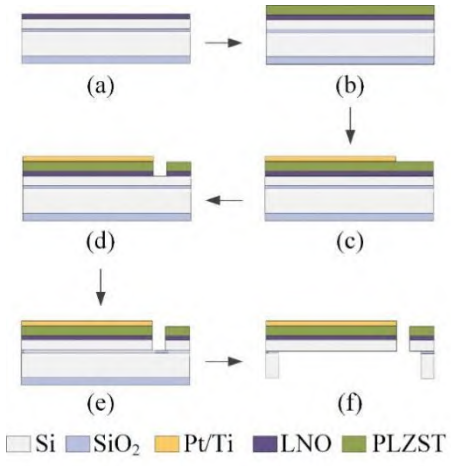

图 1　MEMS 悬臂梁制作的工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of MEMS cantilever beam fabrication

表 1　溅射工艺参数表

Table1 Parameters of the sputtering process

本底真空/Pa	工作压强/Pa	溅射温度/℃	氧氩比/sccm	溅射功率/W	溅射时间/h	退火温度/℃
8×10^{-4}	0.5	300	40/10	150	3	800

1.3　PLZST 反铁电薄膜/悬臂梁的表征与测试

PLZST 反铁电薄膜的晶体结构采用 X 射线衍射仪(Bruker AXS/D8)进行分析,断面采用扫描电镜(SEM, Hitachis-4800)观察。反铁电性能采用铁电分析仪(Radiant precision multiferroic)测试分析。表面形貌采用原子力显微镜(Bruker MultiMode 8)表征。PLZST 反铁电悬臂梁谐振频率特性采用激光多普勒测振仪(Polytec, MSA-500)测试。

2　实验结果与讨论

2.1　PLZST 薄膜的微结构表征

PLZST 反铁电薄膜的 XRD 图谱如图 2 所示。可以看出,该 PLZST 反铁电薄膜具有典型的钙钛矿相多晶结构,无其它杂峰存在,且呈(001)/(100)晶向择优取向。同时,插图中的(002)/(200)峰显示出了一个融合的峰。根据 PLZST 材料相图,表明该薄膜可能存在反铁电正交相与铁电三方相的共存[12, 13]。

图 3(a)(b)为典型 PLZST 反铁电薄膜的表面

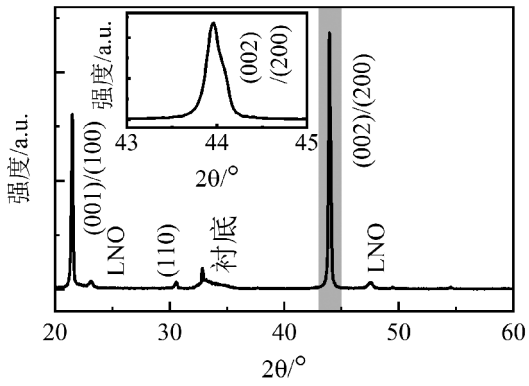

图 2　PLZST/LNO/Si 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of thin films of PLZST/LNO/Si

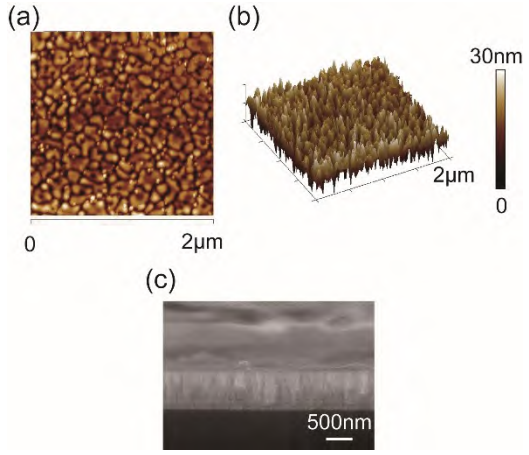

图 3　PLZST/LNO/Si 薄膜的表征:(a,b) AFM 表面形貌. (c) SEM 断面形貌

Fig. 3 Characterization of PLZST/LNO/Si films: (a, b) AFM surface topography. (c) SEM cross-sectional topography

AFM 二维和三维照片。可以看出,该薄膜表面致密且平整,晶粒平均尺寸约为 200nm 左右,三维照片显示其平均粗糙度(Ra)约为 4.15nm。图 3(c)为 PLZST 反铁电薄膜的断面 SEM 照片,厚度约为 1 μm,同时其断面呈柱状晶结构,与 XRD 的(001)/(100)择优取向结果一致。

2.2　PLZST 薄膜的反铁电特性

图 4 为 PLZST 薄膜反铁电回线,其中测试频率为 10Hz。可以看出,该 PLZST 薄膜的极化-电压曲线呈现反铁电材料典型的双电滞回线和四个相变产生的极化变化率峰值。其中,最大极化强度约为 90 μC/cm^2,反铁电-铁电和铁电-反铁电相变电压

分别约为 19.6V 和 9.5V。这些结果表明,该薄膜已表现出良好的电场驱动的反铁电相变性能。

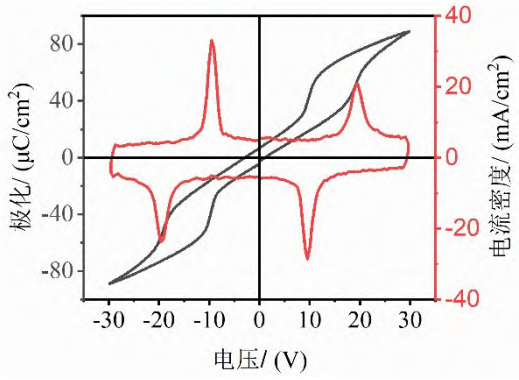

图 4 PLZST 反铁电薄膜特性曲线

Fig. 4 The characteristic curve of PLZST antiferroelectric film

2.3 PLZST 悬臂梁的谐振性能

图 5 为 PLZST 反铁电薄膜驱动的 MEMS 悬臂梁谐振器光学显微镜照片,其中梁长度和宽度分别约为 1500 μm 和 200 μm。

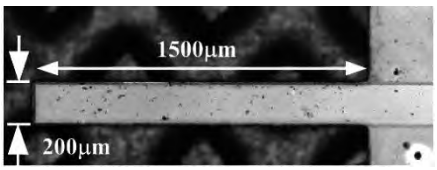

图 5 PLZST 微悬臂梁光学显微镜照片

Fig. 5 The optical microscope photo of Micro cantilever beam

图 6 为 PLZST 反铁电薄膜驱动的 MEMS 悬臂梁大气压环境下的频率响应特性。其中,施加的测试信号为振幅 10V 的三角波信号,扫描频率范围为 10 kHz ~ 20 kHz。采用激光多普勒微振动测试技术,可以有效测量 MEMS 器件的振动。可以看出,该 MEMS 悬臂梁在 15.44 kHz 左右出现谐振峰,且相位发生了 180 °反转。插图中的测试振动模态图表明,在约 15.44 kHz 频率下,MEMS 悬臂梁振动为面外运动,与典型的悬臂梁一阶谐振模态相同,因此该谐振频率应为一阶谐振频率。通常,MEMS 悬臂梁的机械品质因数 Q 值可表示为

$$Q = f_r/\Delta f_{-3dB} \tag{1}$$

$$\Delta f_{-3dB} = |f_1 - f_2| \tag{2}$$

其中,f_r为谐振频率,Δf_{-3dB}为半功率频率差(即带宽),f_1和f_2分别为半功率点对应的频率。因此,可以计算出,该 MEMS 悬臂梁一阶谐振时的机械品质因数 Q 值约为 787,带宽约为 19.6Hz,这表明该 PLZST 反铁电驱动薄膜具有较小的能量损耗特性。

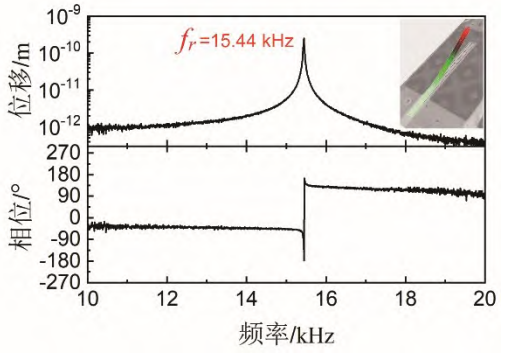

图 6 PLZST 反铁电薄膜驱动的 MEMS 悬臂梁大气压环境下的频率响应特性

Fig. 6 Frequency response characteristics of PLZST antiferroelectric thin-film driven MEMS cantilever beam under atmospheric pressure environment

反铁电悬臂梁的谐振频率主要与反铁电薄膜层和非反铁电薄膜层复合结构相关,它的第 n 阶谐振频率f_n的可表示为[14]:

$$f_n = \frac{v_n^2}{2\pi L^2}\sqrt{\frac{D_a}{(\rho_{na}h_{na} + \rho_a h_a)}} \tag{3}$$

$$D_a = \frac{E_{na}^2 h_{na}^4 + E_a^2 h_a^4 + E_{na}h_{na}E_a h_a(4h_{na}^2 + 6h_{na}h_a + 4h_a^2)}{12(E_{na}h_{na} + E_a h_a)} \tag{4}$$

其中,下角标 na 和 a 分别代表非反铁电薄膜层和反铁电薄膜层,D_a、ρ、E、h、L 和 v_n分别为单位宽度的弯曲模量、密度、弹性模量、厚度、梁长度和第 n 阶谐振的无量纲本征值。通常,v_n的值取决于悬臂的谐振模式,对于第 1 阶谐振频率 v_n^2 为 3.52。根据表 2 中所采用的材料与结构参数[15],由公式(3)(4)计算得到本文制作的反铁电悬臂梁的谐振频率约为 12.43 kHz,与测试结果 15.44 kHz 略有差异。这可能是因为该理论模型只考虑了反铁电薄膜层与硅结构层组成的两层复合悬臂梁结构,而实际器件中除这两层材料外还包括下电极 LNO 层和上电极 Pt/Ti 层。同时,表 2 所采用的反铁电薄膜密度和弹性模量为反铁电陶瓷材料参数,与本文采用 sol-gel 法制备的反铁电薄膜材料参数也会存在一定差别。

表 2　反铁电薄膜材料参数

Table2 Parameters of the antiferroelectric film

	$\rho/(g/cm^3)$	$E/(Gpa)$	$L/\mu m$	$h/\mu m$
单晶硅	2.33	190	1500	20
PLZST	7.56	76.5	1500	1

对于谐振器而言,无论以频率敏感、幅值敏感还是相位敏感作为敏感信号,高品质因数都可以带来较大的检测灵敏度。此外,品质因数也与系统响应时间有关,这个时间决定了谐振器件的响应速度。如果谐振器的 Q 值越高,其衰减越慢,响应时间也越长。例如,当谐振器 MEMS 传感器的 Q 值在 1000 左右时,其带宽约为 15Hz,响应时间比较适中,也能满足检测灵敏度的要求[16-17]。如果谐振器 Q 值增大一个数量级,其带宽则只有 1.5Hz,这严重限制了传感器的工作范围。若谐振器 Q 值减小一个数量级,则会降低器件的灵敏度。因此,在实际应用中,保持适当的 Q 值既可以满足一定灵敏度的要求,又可以提高系统的响应速度。本文 PLZST 反铁电薄膜驱动的 MEMS 悬臂梁在大气环境下的带宽约为 19.6Hz,表现出了良好适中的 Q 值,在微型谐振器和传感器领域具有广泛应用前景。

3　结束语

本文通过采用 sol-gel 法和 MEMS 技术在 LNO/Si 衬底上制备了 PLZST 反铁电薄膜驱动的 MEMS 悬臂梁。该 PLZST/LNO/Si 薄膜结晶良好,表面平整、致密、均匀,并呈现出良好的反铁电特性。结合 MEMS 加工工艺,集成制作了 PLZST 反铁电薄膜 MEMS 悬臂梁。测试结果表明,该 MEMS 悬臂梁一阶谐振峰约为 15.44kHz,大气环境下的机械品质因数 Q 值约为 787。因此,PLZST 反铁电薄膜 MEMS 悬臂梁在微型谐振器和传感器领域具有广泛应用前景。

参考文献:

[1] CHEN Wen, JIA Wenhan, XIAO Yuhao, et al. A Temperature-Stable and Low Impedance Piezoelectric MEMS Resonator for Drop-in Replacement of Quartz Crystals[J]. IEEE Electron Device Letters, 2021, 42(9):1382-1385.

[2] 赵全亮,李中翔,何广平,等. 锆钛酸铅厚膜驱动高机械品质因数微悬臂梁的制作与性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, (1):65-69.

[3] SU Rongxuan, SHEN Junyao, LU Zengtian, et al. Wideband and Low-Loss Surface Acoustic Wave Filter Based on 15° YX-LiNbO /SiO /Si Structure[J]. IEEE Electron Device Letters, 2021, 42(3):438-441.

[4] 汤　亮,郝震宏,乔东海,等. 2.4GHz 射频薄膜体声波谐振器的研制[J]. 功能材料与器件学报,2009,(1):27-33.

[5] DING Hong, LE Xianhao, XIE Jin. A MEMS Fishbone-Shaped Electrostatic Double-Ended Tuning Fork Resonator With Selectable Higher Modes[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2017, 26(4):793-801.

[6] GULIY O I,ZAITSEV B D,SEMYONOV A P,et al. Microbial acoustic sensor test-system based on a piezoelectric resonator with a lateral electric field for kanamycin detection in liquid[J]. Ultrasonics, 2022, 120:106651.

[7] TORTEMAN B, KESSLER Y, LIBERZON A, et al. Microbeam resonator parametrically excited by electro-thermal Joule´s heating and its use as a flow sensor[J]. Nonlinear Dynamics, 2020, 98(4):3051-3065.

[8] ZHU Qingshan, ZHAO Kai, XU Ran, et al. High electric energy and power density achieved in $Pb_{1-x}La_x[(Zr_{0.55}Sn_{0.45})_{0.92}Ti_{0.08}]_{1-x/4}O_3$ antiferroelectric ceramics by La dopants[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 877: 160108.

[9] Mirshekarlooa M S, Zhang Lei, Yao Kui, et al. Electromechanical properties and fatigue of antiferroelectric (Pb, La)(Zr, Sn,Ti)O_3 thin film cantilevers fabricated by micromachining[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2012, 187:127-131.

[10] Chou Xiujian, Guan Xinfeng, Lv Yongbo,et al. Superior Electrostrictive Strain Behavior of Antiferroelectric (Pb, La)(Zr, Ti)O_3 Thick FilmMicrocantilevers for MEMS Device Applications[J]. IEEE Electron Device Letters, 2013, 34(9):1187-1189.

[11] An K, Jin X C, Meng J, et al. Frequency Invariability of (Pb,La)(Zr,Ti)O_3 Antiferroelectric Thick-Film Micro-Cantilevers[J]. Sensor, 2018, 18(5): 1542.

[12] Zhao Quanliang, Wang Yikai, He Guangping, et al. Energy storage and thermodynamics of PNZST thick films with coexisting antiferroelectric and ferroelectric phases[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2020, 18(1):154-161.

[13] BERLINCOURT D A. Transducers Using Forced Transitions Between Ferroelectric and Antiferroelectric States

[J]. IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics, 1966, 13(4):116-124

[14]PARK J H, KWON T Y, YOON D S, et al. Fabrication of microcantilever sensors actuated by piezoelectric Pb($Zr0._{52}Ti_{0.48}$)O_3) thick films and determination of their electromechanical characteristics[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15: 2021-2028.

[15]赵振宇, 卢 荻, 丑修建,等. 硅基反铁电薄膜微悬臂梁力学仿真分析[J]. 测试技术学报, 2006, 24(5): 444-448.

[16]OLFATNIA M, SHEN Z, MIAO J M, et al. Medium damping influences on the resonant frequency and quality factor of piezoelectric circular microdiaphragm[J]. Micromech Microeng, 2011, 21:045002

[17]朱龙洋. MEMS 谐振器件的品质因数研究[D]. 中国科学技术大学, 2006.