ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1973

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 23 Nr kol. 485

J. Finak, S. Kończak, A. Opilski
Instytut Fizyki

TECHNOLOGIA WYTWARZANIA CIENKOWARSTWOWYCH PRZETWORNIKÓW HIPERDŹWIĘKOWYCH NA BAZIE CdS

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań nad technologią wytwarzania cienkowarstwowych przetworników hiperdźwiękowych. Podano niektóre własności elektryczne i strukturalne naparowanych warstw siarczku kadmu na podłożach krystalicznych i amorficznych.

1. Wstęp

W ostatnim dziesięcioleciu obserwuje się bardzo szybki i dynamiczny rozwój akustyki mikrofalowej. Jednym z podstawowych problemów technicznych, który w związku z tym należało rozwiązać było opanowanie technologii przetworników elektroakustycznych pracujących na częstotliwościach większych od 100 MHz.

Spośród kilku znanych obecnie metod wykonywania takich przetworników, na pewno bardzo uniwersalną jest technologia oparta na technice cienkowarstwowej. Otrzymywanie przetworników hiperdźwiękowych tą metodą odbywa się drogą nanoszenia na badany materiał (dźwiękowód) cienkich warstw piezopółprzewodników. Tak otrzymane przetworniki wykazują wiele zalet:

1. Możliwe jest dzięki nim wzbudzenie fal hiperdźwiękowych w ośrodkach niepiezoelektrycznych.
2. Można wpływając na orientację warstwy w procesie nanoszenia jej na podłoże, wzbudzać określone typy fal albo tylko fale podłużne albo tylko poprzeczne,
3. Dzięki możliwości uzyskiwania bardzo cienkich warstw (rzędu 150-200 Å) przetworniki tego typu umożliwiają wzbudzenie drgań do częstotliwości około 70 GHz.

Najbardziej rozpowszechnionymi obecnie materiałami stosowanymi do wytwarzania przetworników cienkowarstwowych są: CdS, ZnO, ZnS, AlN, $LiNbO_3$.

2. Wymagania materiałowe

Efekt piezoelektryczny prosty oraz odwrotny można opisać za pomocą następujących równań

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \tag{1}$$

$$\delta_{jk} = d_{ijk}E_i, \tag{2}$$

gdzie

P_i - składowe wektora polaryzacji dielektrycznej,
E_i - składowe wektora natężenia pola elektrycznego,
σ_{jk} - składowe tensora naprężeń,
δ_{jk} - składowe tensora odkształceń.

O przydatności materiału stosowanego na przetworniki cienkowarstwowe decydują następujące jego własności:

a) duży współczynnik sprzężenia elektromechanicznego [5]

$$k = \frac{U_m}{\sqrt{U_e \cdot U_d}} \tag{3}$$

gdzie

U_m - energia sprzężenia,
U_e - energia pola elektrycznego,
U_d - energia pola akustycznego.

b) duża rezystancja właściwa otrzymanych warstw piezopółprzewodników,
c) duży stopień steksturowania warstw,
d) mały współczynnik tłumienia fali hiperdźwiękowej,
e) duża prędkość fali hiperdźwiękowej.

Zestawienie współczynników sprzężenia elektromechanicznego dla fal podłużnych $k_{(l)}$ i poprzecznych $k_{(s)}$ dwóch najczęściej stosowanych na przetworniki materiałów, przedstawia tablica 1 ([3], [12], [14]).

Tablica 1

	Materiał	
	ZnO	CdS
$k_{(s)}$	0,37	0,24
$k_{(l)}$	0,26	0,15
ΔE_g	3,2 eV	2,4 eV

W postaci stechiometrycznych monokryształów wymienione materiały są dielektrykami o dużych przerwach energetycznych ΔE_g (por. tablica 1).

W praktyce otrzymuje się przeważnie związki niestechiometryczne, przy czym niestechiometria jest spowodowana z reguły wakansami siarki (w CdS, ZnS) lub tlenu (w ZnO). Te wakanse tworzą poziomy donorowe o małej energii aktywacji. Przykładowo wakanse siarki w CdS dają poziomy donorowe położone o 0,024 eV poniżej dna pasma przewodnictwa. Wprowadzenie do CdS takich domieszek, jak S, Ag, Cu - powoduje powstanie poziomów akceptorowych o energii aktywacji $\Delta E_a \gg kT$. Poziomy te pułapkują przy tym elektrony przewodnictwa powodując tym samym wzrost rezystancji właściwej materiału [15].

Struktura krystaliczna omawianych związków jest przeważnie strukturą wurcytu (heksagonalna). W przypadku tworzenia z nich hiperdźwiękowych przetworników cienkowarstwowych, istotna jest orientacja osi heksagonalnej c otrzymanych w warstwie polikryształów względem powierzchni podłoża bowiem od tej orientacji zależy rodzaj wzbudzanych fal ([1-3], [5]).

3. Technologia otrzymywania i własności cienkich warstw CdS

Cienkie warstwy CdS wytwarzane jako przetworniki hiperdźwiękowe, wykonywane były przez wielu badaczy, a w literaturze szeroko opisano ich własności i metody otrzymywania ([1-8]).

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie pewnych wyników badań prowadzonych nad technologią cienkich warstw CdS otrzymywanych metodą naparowywania w próżni.

Siarczek kadmu należy do związków półprzewodnikowych typu $A^{II} B^{VI}$. Znane są dwie jego odmiany krystaliczne

- α (wurcytu) heksagonalna najgęstszego upakowania,
- β (sfalerytu) regularna typu A_1 powierzchniowo centrowana.

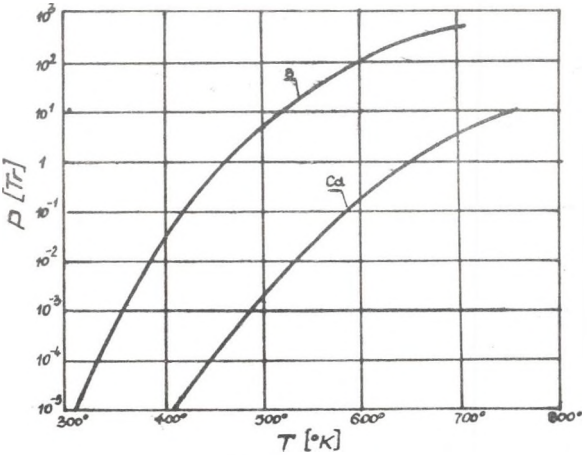
Odmiana α -, którą przeważnie uzyskuje się przez naparowanie w próżni należy do klasy krystalograficznej 6 mm. Macierz modułów piezoelektrycznych przedstawia wyrażenie (4)

$$\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & d_{15} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & d_{15} & \cdot \\ d_{13} & d_{13} & d_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \tag{4}$$

W procesie odparowywania próżniowego niezbędne jest utrzymanie prężności par siarczku kadmu około 10^{-2} Tr. Odpowiada to temperaturze rzędu 800°C. Z analizy prężności par składników (Cd i S) w funkcji temperatury (rys. 1) wynika, że otrzymanie składu stechiometrycznego przez bezpośred-

nie odparowanie związku jest niemożliwe. Warunek zachowania stechiometrii przedstawia wyrażenie (5)

$$\frac{P_{ma}}{P_{mb}} \frac{W_a}{W_b} \left(\frac{M_b}{M_a}\right)^{\frac{1}{2}} \approx 1, \qquad (5)$$



Rys. 1. Zależność prężności par siarki i kadmu od temperatury

gdzie

P_{ma} i P_{mb} - prężność par składników a i b,

W_a i W_b - koncentracje masowe składników w związku,

M_a i M_b - masy molowe składników.

Obecnie najbardziej rozpowszechnione są dwie metody otrzymywania wysokooporowych i silnie zorientowanych warstw CdS.

1. Metoda trzech temperatur
2. Metoda obróbki cieplnej i dyfuzji domieszek akceptorowych (np. S, Ag, Cu) po procesie naparowania.

Metoda trójtemperaturowa, szczegółowo opisana w pracach de Klerka [1], [2]), daje zdecydowanie lepsze wyniki. Z dwóch oddzielnych źródeł, o niezależnie kontrolowanych temperaturach, odparowuje się kadm i siarkę przy jednoczesnej kontroli temperatury podłoża. Warunki temperaturowe tych źródeł dobiera się tak, aby na rurze kanału wiodącego pary uzyskać osadzenie się żółtej przeźroczystej warstwy CdS. E.F. Kelly i J. de Klerk otrzymali w ten sposób warstwy o rezystancji właściwej $\varrho \geqslant 10^{12}\Omega$ cm oraz o takiej teksturze, że oś c polikryształów w warstwie była prostopadła do podłoża.

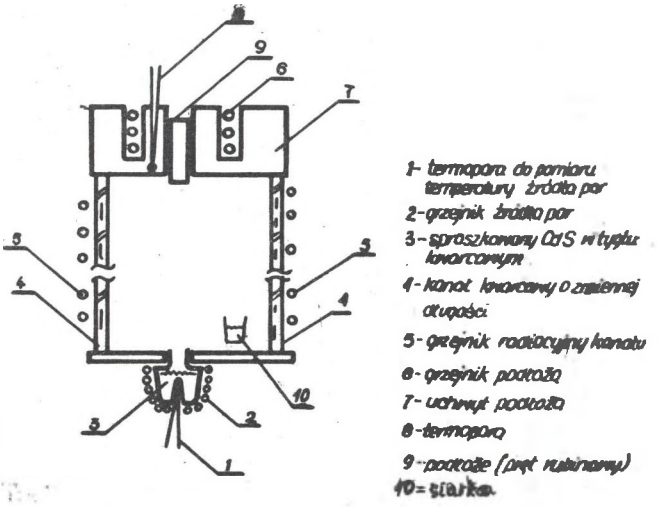
W pracach [3] i [4] opisana jest pewna odmiana tej metody. Z jednego źródła odparowuje się CdS a z drugiego S, przy czym stosowano różne ustawienie płaszczyzny podłoża względem strumienia padających par.

Stosując metodę drugą - przez odparowywanie CdS z jednego źródła na podłoże o kontrolowanej temperaturze - otrzymuje się silne stekstu rowane warstwy o oporności właściwej $\varrho = (0,1 - 10)^3\Omega$ cm. W celu zwiększenia oporności warstw CdS, wygrzewa się je w temperaturze $T \geqslant 450^{\circ}C$ w atmosferze powietrza, azotu, argonu, siarki lub siarkowodoru przez około 4 godziny. Zachodzi wtedy dyfuzja materiału elektrody (Ag lub Cu), na którą

naparowany jest przetwornik lub dyfuzja składników atmosfery otaczającej (głównie siarki). Dzięki takiej obróbce można uzyskać wzrost rezystancji właściwej do około (10^4 - 10^7)Ωcm.

W czasie tego procesu może wystąpić niekorzystna rekrystalizacja warstwy siarczku kadmu i wyraźne pogorszenie jej tekstury ([6], [8], [9]).

Korzystając z literatury oraz własnych doświadczeń, autorzy wybrali pierwszą metodę po wprowadzeniu pewnych uproszczeń technicznych (rys. 2). Odparowywano CdS (proszek) z tygla kwarcowego o konstrukcji zapobiegającej wypryskiwaniu proszku.



Rys. 2. Schemat stanowiska do naparowywania cienkich warstw CdS

Temperaturę źródła CdS i temperaturę podłoża kontrolowano w czasie całego procesu. Do komory kanału wprowadzono pewną ilość siarki której prężność par regulowano temperaturą kanału. Temperaturę źródła CdS zmieniano w zakresie od 620°C do 1000°C (powyżej 910°C następuje gwałtowna dysocjacja termiczna CdS), a temperaturę podłoża - od 100°C do 350°C.

Jako podłoża używano

1 - szkła BK-7,

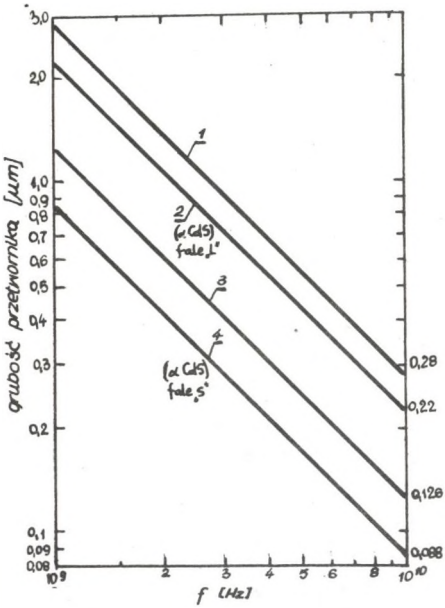
2 - monokryształów NaCl,

3 - monokryształów Al_2O_3 (rubinów).

W trzecim przypadku używano prętów rubinowych o powierzchniach czołowych obrabianych jak do lasek rubinowych (równoległość ± 2").

Badania ujawniły istnienie optymalnej odległości podłoża od źródła przy określonej średnicy kanału.

Szybkość nanoszenia wynosiła od 3 Å/S do 30 Å/S, a grubość otrzymanych warstw zawierała się w przedziale od 500 Å do 15000 Å.



Rys. 3. Rezonansowa grubość przetwornika w funkcji częstotliwości

1 - dla αZnS (fale podłużne), 2 - dla αCdS (fale podłużne), 3 - dla αZnS (fale poprzeczne), 4 - dla αCdS (fale poprzeczne)

Częstotliwość rezonansową przetwornika można obliczyć z zależności (6)

$$f_{rez} = \frac{v}{2d}, \qquad (6)$$

gdzie

v - prędkość fali akustycznej,

d - grubość przetwornika.

Uwzględniając, że prędkość v fal poprzecznych i podłużnych w kierunku osi c wynosi odpowiednio dla litego siarczku kadmu

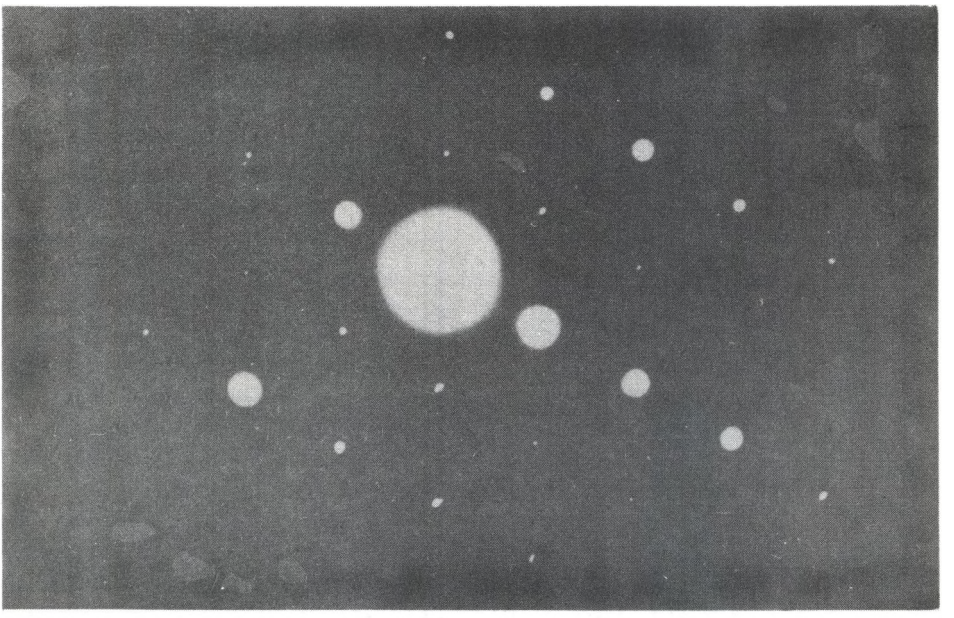
$$v_s = 1800 \text{ m/s}; \quad v_l = 4500 \text{ m/s}$$

można sporządzić nomogram (rys. 3), przedstawiający zależność częstości rezonansowej przetwornika cienkowarstwowego od jego grubości. Zależności rezonansowej od grubości warstw przedstawione na rys. 3 należy przyjąć jako przybliżone, ponieważ za prędkości propagacji fal przyjęto takie jak w materiale litym.

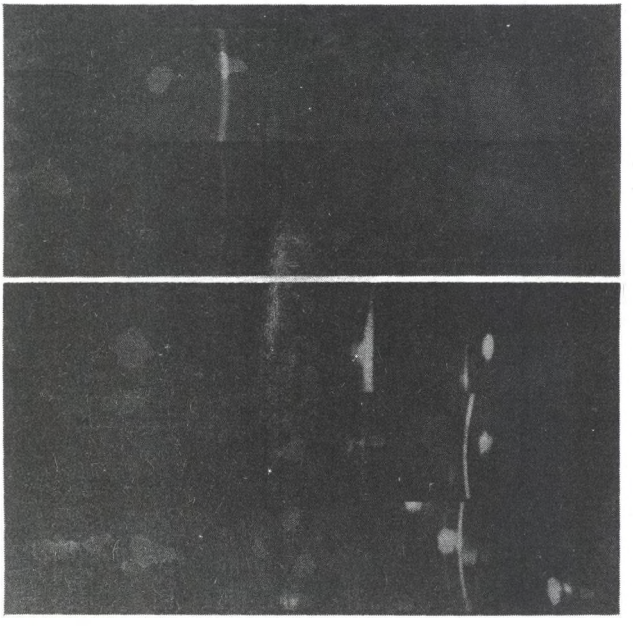
Otrzymane przedstawioną technologią warstwy o średnicy od 1-4 mm miały rezystancję właściwą $\varrho > 10^8 \Omega$ cm i były fotoprzewodzące.

Na podłożu NaCl wyrastały warstwy epitaksjalne, a ich własności strukturalne badano na mikroskopie elektronowym (rys. 4). Strukturę warstw na szkle i rubinie badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (rys. 5). Dyfraktogramy wykazały jednoznacznie, że warstwy mają strukturę α- CdS i że są bardzo silnie steksturowane, przy czym kierunek osi c polikryształów był prostopadły do podłoża. Drobne krystality tworzące warstwę są niezorientowane w płaszczyźnie osi a.

Tego rodzaju struktura spełnia wymagania stawiane warstwom na przetworniki cienkowarstwowe.



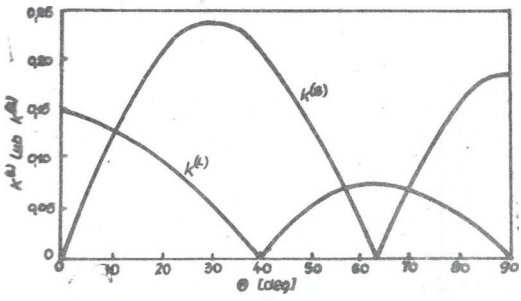
Rys. 4. Elektronogram warstwy CdS naniesionej na monokryształ NaCl



Rys. 5. Rentgenogram warstw CdS naparowanych na
a) szkło BK-7, b) monokryształ rubinu

4. Metody wzbudzania

W celu wytwarzania określonego typu fal - podłużnych lub poprzecznych niezbędne jest istnienie bardzo silnej tekstury warstwy, polegającej na ukierunkowaniu osi heksagonalnej c. Dla fal podłużnych oś c powinna być zorientowana prostopadle do powierzchni przetwornika i podłoża.



Rys. 6. Współczynniki sprzężenia elektromechanicznego k_L (fale podłużne) i K_s (fale poprzeczne) w funkcji kąta między wektorem E pola elektrycznego i kierunkiem heksagonalnej osi c, dla kryształów siarczku kadmu

Wzbudzanie fal poprzecznych można uzyskać dwoma sposobami

1) albo przy wymienionej wyżej orientacji osi c zmienić kierunek pobudzającego pola elektrycznego E na prostopadły do osi c [5]. Wymagana jest w tym przypadku wnęka rezonansowa odmiennej konstrukcji,
2) lub chcąc stosować tę samą wnękę co dla fal podłużnych - należy wykonać przetwornik, w którym oś c nachylona jest pod pewnym kątem do podłoża.

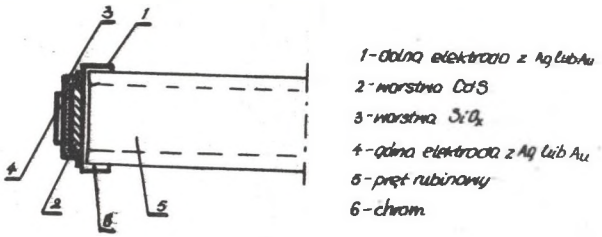
Prace Fostera [3] opisują szczegółowo drugą metodę. Uzyskał on warstwy CdS o różnej orientacji osi c zależnej od kąta padania strumienia par na podłoże.

Zależności ilościowe podane są w tablicy 2.

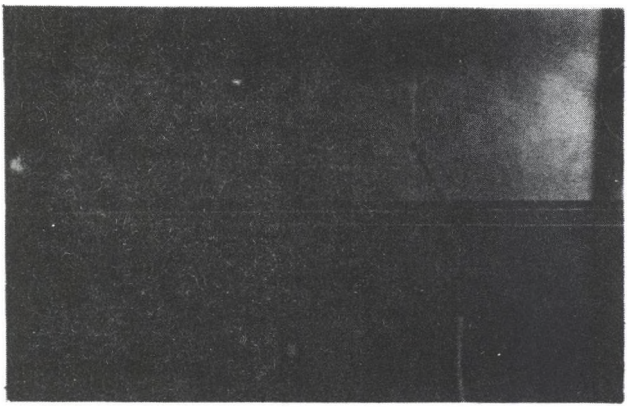
Tablica 2

α - kąt padania par	θ - kąt osi c z normalną do podłoża
35°	18°
40°	33°
45°	39°
50°	41°
55°	47°
60°	50°

Zależność współczynników sprzężenia elektromechanicznego dla fali poprzecznej i podłużnej, od kąta orientacji θ warstw CdS przedstawia rys. 6. Jak widać, dla $\theta = 39,7^{\circ}$ można uzyskać wzbudzenie jedynie fali poprzecznej.



Rys. 7. Struktura przetwornika na pręcie rubinowym
1 - dolna elektroda z Au, 2 - warstwa CdS, 3 - warstwa SiO_x, 4 - górna elektroda z Au, 5 - pręt rubinowy, 6 - chrom



Rys. 8. Rentgenogram CdS otrzymany metodą proszkową w zestawieniu z rentgenogramem warstw CdS na szkle BK-7

5. Wnioski

Przedstawiono pewne wyniki prac technologicznych nad otrzymaniem cienkowarstwowych przetworników hiperdźwiękowych z siarczku kadmu. Otrzymane warstwy pozwalają przypuszczać, że opisana technologia będzie użyteczna w otrzymywaniu takich przetworników. W dalszym etapie przeprowadzone zostaną pomiary elektroakustyczne przetworników jak i pomiary ich sprawności i szerokości przenoszonego pasma w zakresie mikrofalowym.

LITERATURA

1. J. de Klerk, F.F. Kelly, Appl. Phys. Letters, 5, 2 (1964).
2. J. de Klerk, Phys. Rev., 139, A 1635, (1965).
3. N.F. Foster, G.A. Coquin, G.A. Rozgonyi, F.A. Vannatta, JEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics SU-15, nr 1, 28 (1968).
4. T. Miyasato, F. Akao, M. Ishiguaro, Mem. Instr. Sci. and Ind. Res. Osaka Univ. 28, 11 (1971).
5. Physical Acoustics - Vd IV part A - Academic Press N.Y. (1966).
6. J. Böer, J. Appl. Phys. 37, 2664 (1966).
7. N.F. Foster, J. Appl. Phys. 38, 149 (1967).
8. Babienko, Izwiestia Akademii Nauk, ZSRR, seria Fiziczeskaja vol. 35, nr 5, 915 (1971).
9. Ajtchożin, Izwiestia Akademii Nauk, ZSRR, seria Fiziczeskaja, vol. 35 nr 5, 922 (1971).
10. Ganapolskij, Pribory i Technika Eksperimenta - 6, 214 (1968).
11. J. White, Appl. Phys. 33, 2547 (1962).
12. W. Pajewski, Przegląd Elektroniki, nr 9 (1968).
13. Demianiuk, E. Nowinowski, Biuletyn WAT, 20, 69 (1971), nr 9.
14. J. Żmija, Postępy Elektroniki, 17, 69 nr 5-6, (1972).
15. R.A. Smith, Półprzewodniki, Warszawa 1966.
16. J.F. Nye, Własności fizyczne kryształów, Warszawa 1962.
17. L. Wojtczak, Thin Solid Films, 4, 229 (1969).

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ СВЕРХЗВУКОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ CdS

Р е з ю м е

В работе представлены результаты исследований технологии получения тонкоплёночных ~~гиперзвуковых~~ преобразователей. Поданы некоторые электрические структурные свойства плёнок CdS, полученных измерением в вакууме на кристаллических и аморфных подложках.

TECHNOLOGY OF THIN FILMS OF HIPERSONIC TRANSDUCERS PRODUCTION ON THE BASIS OF CdS

S u m m a r y

In the paper some results of investigations of the technology of thin films hipersonic transducers production have been presented. Some electrical and structural properties of CdS films obtained by means of evaporation on the crystalic and amorphic substrates have been given.