

Józef FINAK  
Andrzej KRZESIŃSKI  
Andrzej RAWICZ

Zespół Technologii Materiałów Półprzewodnikowych  
Instytut Fizyki - Politechnika Śląska

#### PIEZOELEKTRYCZNE WARSTWY ZnO OTRZYMYWANE METODĄ ROZPYLANIA KATODOWEGO STAŁOPRĄDOWEGO

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań struktury kryystalograficznej i stopnia stekstrowania cienkich warstw piezoelektrycznych ZnO otrzymanych na drodze rozpylania katodowego stałoprądowego. W badaniach tych posłużono się metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Przeprowadzono szereg prób mających na celu wymuszenie określonej orientacji warstw ZnO na różnych podłożach przez zmianę parametrów procesu ich wytwarzania.

#### WSTĘP

Silnie zorientowane warstwy piezoelektryczne na podłożach metalicznych i dielektrycznych są ciągłym tematem badań ze względu na ich użyteczność w akustyce mikrofalowej, akustooptyce i fizyce ciała stałego. Stosuje się je do wzbudzania i odbioru objętościowych i powierzchniowych fal sprężystych na częstotliwościach rzędu setek i tysięcy megaherców. Do tego celu szczególnie przydatnym materiałem piezoelektrycznym wydaje się być tlenek cynku. Wynika to z jego dobrych własności piezoelektrycznych, akustycznych i optycznych [6], [7].

Metody otrzymywania cienkich warstw ZnO można podzielić na chemiczne (CVD) i próżniowe. W tej drugiej grupie najbardziej obiecującą jest metoda rozpylania katodowego. Na ten temat ukazało się szereg prac, dotyczących głównie metody rozpylania w polu wysokiej częstotliwości (r.f.) [1], [8], [9]. W niniejszej pracy zastosowano metodę rozpylania stałoprądowego (d.c.) co było możliwe dzięki dostatecznie dużej przewodności elektrycznej wytworzonego targetu.

Posługując się metodą dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono badania struktury i tekstury otrzymanych warstw, gdyż tą metodą można w dużym stopniu określić ich przydatność do generacji fal sprężystych.

## OPIS EKSPERYMENTU

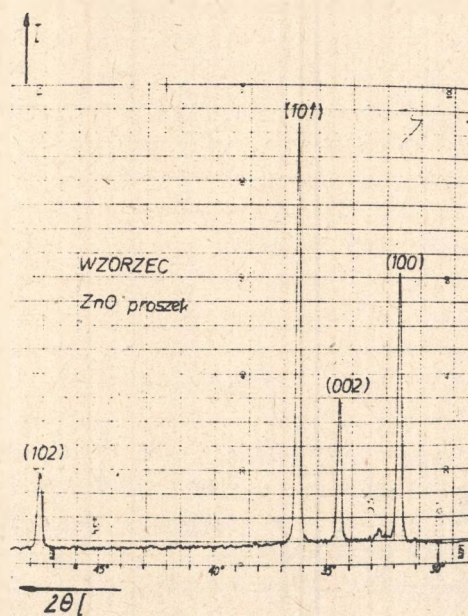
Cienkie warstwy ZnO otrzymywano metodą rozpylania stałoprądowego, wykorzystując stanowisko przedstawione w pracy [2]. Target wykonano z proszku ZnO przez sprasowanie go na gorąco. Zadaniem eksperymentu było znalezienie warunków technologicznych gwarantujących powtarzalne odtworzenie warstw ZnO o możliwie dużym stopniu stekstrowania osią (002) prostopadle do podłoża. W tym celu parametry procesu zmieniano w następujących granicach:

- $U_t = -2000 \pm 3000$  V;  $I_t = 30 \pm 40$  mA;
- $P = 3 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$  Tr
- odległość target - stolik  $d = 20 \pm 30$  mm
- stosunek objętości gazów roboczych -  $V_{Ar} : V_{O_2} = 4:1$ .

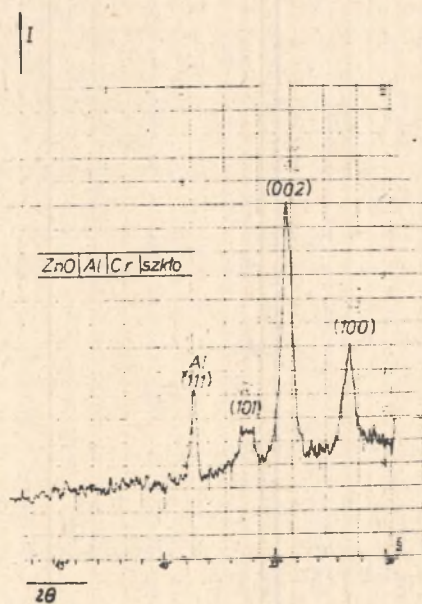
Dla tych warunków szybkość rozpylania  $V = 25 \text{ \AA}/\text{min} \pm 70 \text{ \AA}/\text{min}$ . Przed wpuśczeniem gazu roboczego komorę odpompowywano do ciśnienia  $p = 2 \cdot 10^{-6}$  Tr. Warstwy ZnO nanoszono na podłoża metaliczne i dielektryczne. Podłoża metaliczne stanowiły mocno stekstrowane cienkie warstwy polikrystaliczne lub warstwy amorficzne wytworzone na szkle (podłoża BK7) lub szafirze. Jako podłoża dielektryczne stosowano szkło amorficzne (podłoża BK7) lub monokrystaliczne płytki szafiru. Badania strukturalne przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni X, posługując się dyfraktometrem rentgenowskim "Dron 1,5". Względną ocenę własności strukturalnych otrzymanych warstw umożliwił rentgenogram proszku ZnO, z którego wykonano target.

Na rentgenogramie tym (rys. 1) widać, że najsilniejsze refleksy pochodzą kolejno od płaszczyzny (101), (100), (002). Odpowiadają one względnym stosunkom natężeń podanych w tablicach ASTM dla materiału proszkowego, a niewielkie różnice są spowodowane częściowym stekstrowaniem ZnO podczas prasowania. Pierwsze warstwy naniesiono na podłoża o temperaturze otoczenia. Rys. 2 przedstawia rentgenogram warstwy ZnO na podłożu Al(Cr)BK7. Warstwa ta jest drobnoziarnista, słabo zorientowana i posiada naprężenia. Polepszenie orientacji (002) i stopnia stekstrowania cienkich warstw ZnO uzyskano przez grzanie podłoża powodujące zwiększenie ruchliwości cząstek na powierzchni podłoża, a w związku z tym wzrost warstwy z orientacją największego upakowania [3]. Wytworzono warstwy ZnO na podłożach grzanych do temperatury  $T = 200^\circ\text{C}$ . Rys. 3 przedstawia rentgenogram warstwy ZnO na podłożu BK7. Grzanie podłoża pozwoliło uzyskać warstwę ZnO o większej orientacji (002), mniejszych naprężeniach i większym ziarnie. Z porównania rentgenogramów warstw ZnO na podłożu BK7 (rys. 3) i Ag(Cr)BK7 (rys. 4) wynika, że Ag polepsza własności strukturalne warstwy.

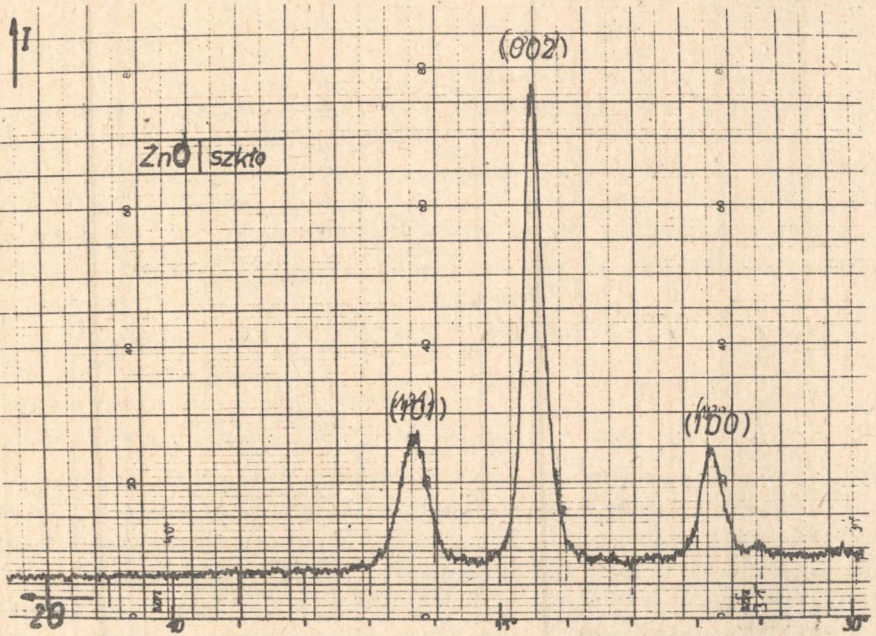
W dalszych badaniach sprawdzono wpływ szybkości rozpylania na własności otrzymywanych warstw. Rys. 5 przedstawia rentgenogram warstwy ZnO na szkle (podłożo BK7) otrzymanej przy  $I = 30$  mA. Na jego podstawie stwierdzono, że zmniejszenie szybkości rozpylania polepsza teksturę warstw i zmniejsza ich naprężenia. W tych samych warunkach napyłono warstwy na pod-



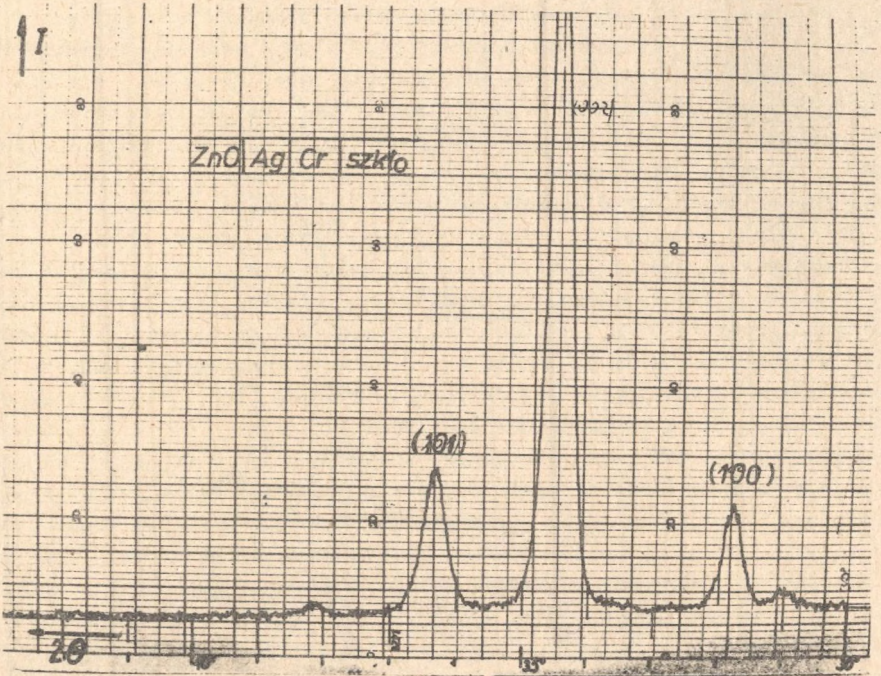
Rys. 1. Rentgenogram wzorcowy (sprasowanego proszku ZnO)



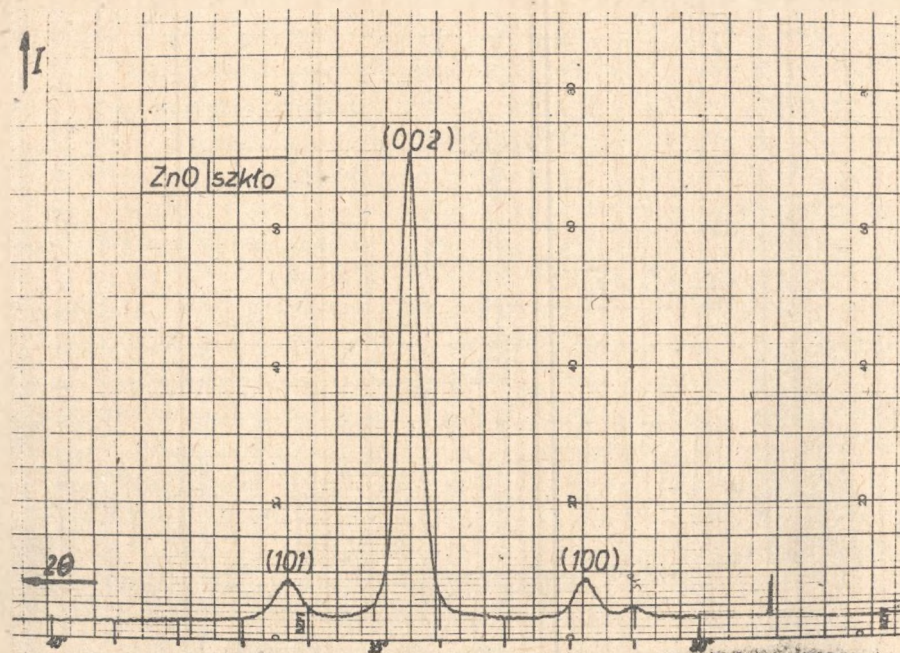
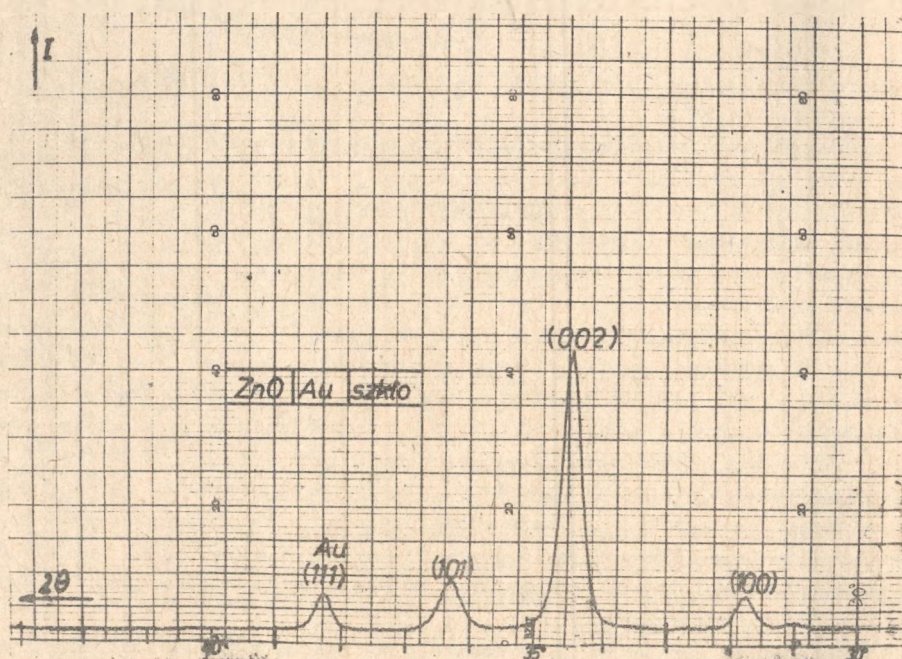
Rys. 2. Rentgenogram warstwy ZnO na podłożu Al(Cr)BK7

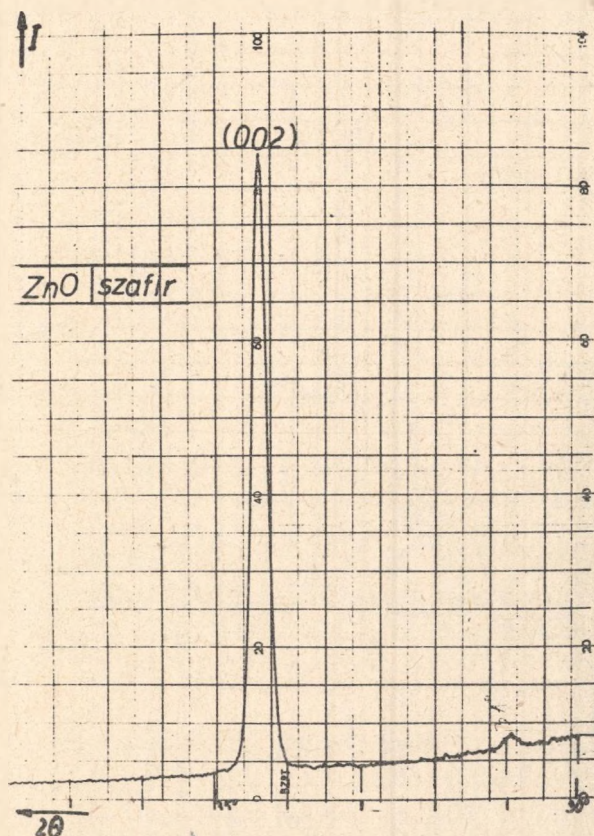


Rys. 3. Rentgenogram warstwy ZnO na grzonym podłożu BK7



Rys. 4. Rentgenogram warstwy ZnO na grzonym podłożu Ag(Cr)BK7

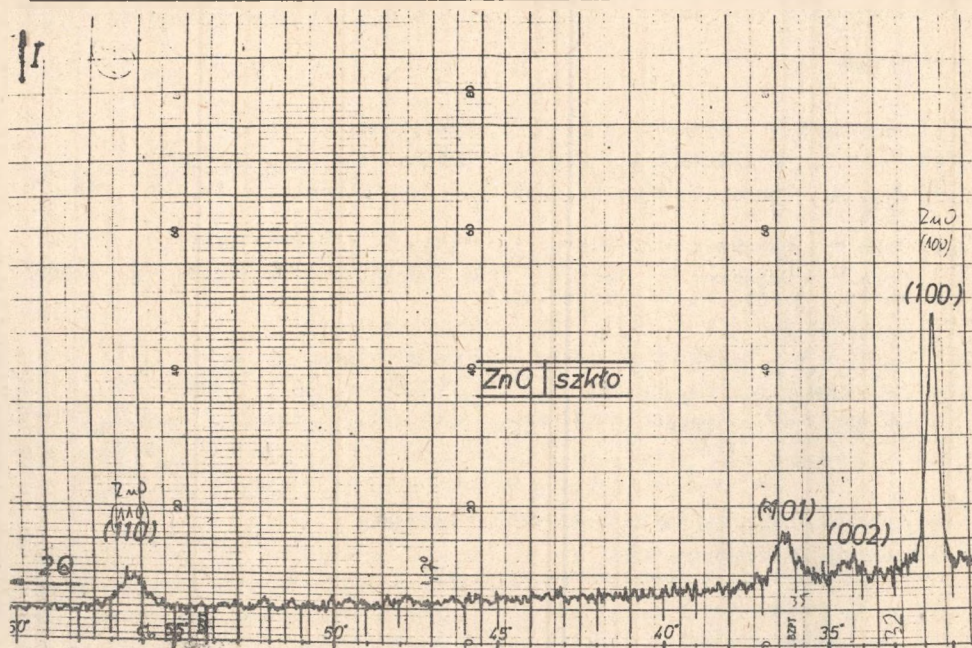
Rys. 5. Rentgenogram warstwy ZnO na grzonym podłożu BK7 przy  $I = 30$  mARys. 6. Rentgenogram warstwy ZnO na grzonym podłożu Au(Cr)BK7 przy  $I = 30$  mA



Rys. 7. Rentgenogram warstwy ZnO na grzonym podłożu szafirowym

łożu Au(Cr)BK7. Jak widać z rentgenogramu tych warstw (rys. 6), są one słabiej zorientowane i posiadają gorszą teksturę niż warstwy na szkle. Prawdopodobnie jest to spowodowane różnicą stałych sieciowych struktury kubicznej Au dla warstw o orientacji (111) i struktury heksagonalnej ZnO dla warstw o orientacji (002). Z kolei napyłono ZnO na podłoża dielektryczne monokrystaliczne (szafir). Rentgenogram takiej warstwy (rys. 7) wskazuje na ich wysoki stopień steksturowania z orientacją (002). Dokonano również prób otrzymania warstw ZnO z osią "c" równoległą do płaszczyzny podłoża (orientacja równoległa). Kiyotaha Wasa i inni [4], [5] uzyskali ją przez domieszkowanie warstw ZnO  $Al_2O_3$ . Taki zabieg powoduje zmniejszenie ruchliwości cząstek ZnO na powierzchni podłoża, a to z kolei wzrost warstwy z orientacją równoległą. W pracy zmniejszenie ruchliwości cząstek uzyskano przez chłodzenie podłoża oraz zwiększenie ciśnienia gazu roboczego i szybkości rozpylania.

Rentgenogram warstw ZnO otrzymanych przy zmienionych parametrach (rys. 8) potwierdza, że przeważa w nich orientacja osi (002) równoległa do płaszczyzny podłoża, przy jednoczesnym wzroście naprężeń.



Rys. 8. Rentgenogram warstwy ZnO o przeważającej orientacji równoległej

#### WNIOSKI

Z porównania przedstawionych w pracy rentgenogramów wynika, że najlepsze, silnie steketutowane warstwy ZnO z osią "c" normalną do płaszczyzny podłoża (orientacja prostopadła  $c_2$ ) można uzyskać przez ich napylenie na grzane podłoża szafirowe. Warstwy te posiadają rezystywność  $10^5 \Omega \text{ cm}$ , co każe przypuszczać, że można w nich generować objętościowe, podłużne fale sprężyste. Dzięki tej własności powinny one znaleźć zastosowanie w cienkowarstwowym przetwornikach piezoelektrycznych bezelaktronowych, pobudzanych bezpośrednio z wnęki rezonansowej. Na dolną elektrodę do elektrodo-  
wych przetworników cienkowarstwowym na fale podłużne zaproponowano Ag, ponieważ ze wszystkich warstw otrzymanych na podłożach metalicznych, właśnie na srebrze wykazują największe steketutowanie typu  $c_1$ . Poza tym Ag posiada impedancję akustyczną zbliżoną do impedancji ZnO, co jest bardzo korzystne przy dopasowaniu przetwornika do linii akustycznej.

W przeciwieństwie do warstw ZnO o orientacji prostopadłej, które wydają się posiadać dobre własności piezoelektryczne, warstwy ZnO o orientacji równoległej mogą ich nie posiadać. Warstwy te rokują nadzieję na zastosowanie w przetwornikach fal poprzecznych, w przypadku gdyby posiadały dodatkową orientację kryształitów w płaszczyźnie warstwy.

## LITERATURA

- [1] Lehmann H.W., Widmer R.: J. Appl. Phys., 44, No 9, 1973.
- [2] Finak J., Krzesiński A.: Zeszyty Naukowe Pol. Śl. - w druku.
- [3] Ohji K., Tohda R., Wase K., Hagahawa S.: J. Appl. Phys., 47, No 4, 1976.
- [4] Wase K., Hagahawa S.: Thin Solid Films, 7, 135-145, 1971.
- [5] Wase K., Hagahawa S., Hada T.: IEEE Transaction on Sonics and Ultrasonics, SU-21, No 4, October 1974.
- [6] Hickernell F.S.: J. Appl. Phys., 44, No 3, 1973.
- [7] Daris K.L.: Appl. Phys. Lett., 26, No 4, 1975.
- [8] Raimondi D.L., Kay E.: J. Vac. Sci. Tech., 7, No 1, 1970.
- [9] Shiosahi T. A. Kawabota A.: Appl. Phys. Lett., 25, No 1, 1974.

ПЕЗООЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ZnO ПОЛУЧЕННЫЕ КАТОДНЫМ  
РАСПЫЛЕНИЕМ ПОСТОЯННОГО ТОКА

## Р е з ю м е

В статье представлено результаты исследования кристаллографической структуры и степени стекстурования тонких пьезоэлектрических пленок ZnO полученных катодным распылением методом постоянного тока. К этому была применена рентгеновская дифракция.

Проведено несколько испытаний и получено разные структуры пленок ZnO в зависимости от величины различных параметров процесса распыления.

THIN FILM PIEZOELECTRIC OF ZnO OBTAINED USING  
THE METHOD OF DC SPUTTERING

## S u m m a r y

The paper presents the results of investigation of crystal structure and texture grade in ZnO thin piezoelectric films obtained using the method of direct current sputtering. The x-ray analysis has been applied in the studies.

The series of attempts influencing the assumed orientation of ZnO films on different substrates by changes of process parameters of their production have been made.