

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)»
Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики
Базовая кафедра физики и химии наноструктур

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

На правах рукописи



АСАФЬЕВ НИКИТА ОЛЕГОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ,
В ТОМ ЧИСЛЕ, ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ,
С ПОМОЩЬЮ СВЧ АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ СЕНСОРОВ НА АЛМАЗНЫХ
ПОДЛОЖКАХ**

Специальность 1.3.8 (01.04.07) – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель

Сорокин Борис Павлович,

доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физической акустики и акустоэлектронных устройств НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ

Официальные оппоненты:

Коробов Александр Иванович,

доктор физико-математических наук, профессор кафедры акустики физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Левин Вадим Моисеевич,

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией акустической микроскопии Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научно-технологический центр уникального приборостроения Российской академии наук

Защита состоится "27" декабря 2024 г., в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.1.111.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук по адресу: 125009, Москва, ул. Моховая, д. 11, корп. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук и на сайте диссертационного совета:

<http://www.cplire.ru/rus/dissertations/Asafev/index.html>

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета 24.1.111.01,

доктор физико-математических наук, профессор РАН

И.Е. Кузнецова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований

К настоящему времени растущее число работ посвящено изучению физико-химических и акустических свойств материалов с расширением диапазонов внешних воздействий и операционных частот. В связи с этим требуются новые методы исследований на основе микроакустических устройств, позволяющие исследовать свойства малоразмерных образцов, включая воздействие высоких давлений (ВД) и температуры. С практической точки зрения, растёт интерес к применению сенсоров на разных физико-химических принципах. Такая тенденция обусловлена развитием интеллектуальных систем управления, применяемых как в гражданских, так и специальных целях. В последние годы актуальными объектами исследования становятся мультислойные пьезоэлектрические структуры (МПС) на подложках из материалов с низкими акустическими потерями. В качестве тонкоплёночного пьезоэлектрического преобразователя применяют различные материалы, например нитрид алюминия (AlN) или нитрид алюминия-скандия ($Al_{1-x}Sc_xN$, ASN). На основе МПС разрабатывают многообертоновые резонаторы на объёмных акустических волнах (ОАВ) (High overtone Bulk Acoustic Resonator, HBAR, далее – композитный ОАВ-резонатор). Композитный ОАВ-резонатор рассматривают как базовое устройство для разработки сенсоров различного назначения. Выбор в качестве подложки монокристалла алмаза, обладающего уникальным сочетанием акустических свойств – рекордных скоростей звука и малого СВЧ затухания, ведёт к повышению диапазона частот акустоэлектронных устройств вплоть до КВЧ диапазона, благодаря чему можно получить ранее недоступные данные о механизмах акустического затухания как в плёночных, так и объёмных материалах. Исследование физико-химических свойств материалов, включая фазовые переходы, в том числе, при высоких давлениях и температурах и в широкой области частот, с помощью названных сенсоров актуально с точки зрения физики твёрдого тела.

Цель работы

Основной целью данной работы является создание новых методов исследования физико-химических свойств материалов на основе композитных ОАВ-резонаторов с алмазными подложками, а также проведение таких исследований на примере металлических плёнок и объёмных монокристаллов, в том числе при высоких давлениях и температурах.

Задачи, поставленные в работе

1) Создание акустоэлектронных сенсоров с улучшенными характеристиками толщинной чувствительности на основе композитных ОАВ-резонаторов на алмазной подложке с пьезоэлектриками нитридом алюминия и нитридом алюминия-скандия для исследований тонких и сверхтонких плёнок металлов.

- 2) Исследование критериев пригодности различных материалов и их стойкости к окислению и деградации для создания акустоэлектронного сенсора, устойчивого к воздействию высоких температур. Изучение физико-химических процессов, приводящих к деградации.
- 3) Изучение акустического затухания и внутреннего трения в широком диапазоне операционных частот в тонких плёнках и объёмных образцах твёрдых тел.
- 4) Создание и исследование композитного ОАВ-резонатора на алмазной подложке с рекордными характеристиками возбуждения вплоть до КВЧ диапазона при комнатных температурах.
- 5) Создание акустоэлектронного сенсора на основе композитного ОАВ-резонатора на алмазной подложке для исследования малоразмерных образцов материалов при высоких давлениях.
- 6) Исследование фазовых переходов в твёрдых телах при высоких давлениях, особенностей перехода из упругой в пластическую область деформаций в металлах, изучение релаксации деформаций в них.

Научная новизна работы

- 1) Впервые исследованы композитные СВЧ ОАВ-резонаторы на основе мультислойной пьезоэлектрической структуры $Me_1/Al_{1-x}Sc_xN/Me_2/(100)$ алмаз с различным содержанием Sc ($Me_1 = Al, Pt$; $Me_2 = Mo, Pt$).
- 2) Впервые с помощью композитного ОАВ-резонатора на алмазной подложке зафиксировано субнанометровое приращение плёнки Pt.
- 3) Впервые экспериментально исследована и получена объяснение зависимость сдвига частоты обертонов от толщины плёнок ($Me_3 = Mo, Sc, Pt$) в 5-слойной системе $Me_1/ASN/Me_2/(100)$ алмаз/ Me_3 на частотах до 20 ГГц.
- 4) Впервые исследована термостойкость таких материалов, как Mo, Al, ASN, Pt, входящих в состав мультислойных пьезоэлектрических структур $Pt/Al_{0,87}Sc_{0,13}N/Pt/(100)$ алмаз и $Al/Al_{0,8}Sc_{0,2}N/Mo/(100)$ алмаз.
- 5) Впервые на частотах до 20 ГГц исследовано СВЧ акустическое затухание в плёнке Mo и в кристалле STGS на частотах до 6 ГГц.
- 6) Впервые наблюдалось возбуждение композитного ОАВ-резонатора $Al/Al_{0,72}Sc_{0,28}N/Mo/(100)$ алмаз на частоте до 40 ГГц (КВЧ диапазон) при комнатной температуре.
- 7) Впервые с помощью интегрированной измерительной системы “Камера высокого давления на алмазных наковальнях с композитным ОАВ-резонатором” (ИИС КВДАН) исследовано изменение СВЧ акустических свойств образца W при высоких давлениях (до 30 ГПа).
- 8) Впервые с помощью ИИС КВДАН исследованы особенности фазового перехода под давлением $\alpha \rightarrow \alpha + \omega$ в Zr в окрестности 2–2,5 ГПа, переходы к пластической деформации и

релаксация деформаций в образцах W, Mo, Zr при давлениях до 12 ГПа, особенности поведения мелкодисперсного монокристаллического порошка Si под давлением до 16 ГПа.

Научная и практическая значимость работы

С точки зрения автора, данная работа позволила расширить методологию изучения физико-химических и акустических свойств твёрдых тел новым инструментом – СВЧ сенсором на основе композитного ОАВ-резонатора на алмазной подложке. Такие резонаторы с пьезоэлектриками AlN или ASN имеют высокие операционные частоты и могут применяться в качестве миниатюрных физико-химических сенсоров, стойких к жёстким условиям окружающей среды, таким как высокие температуры, давление, абразивные и радиационные воздействия. Показано, что пьезоэлектрическая плёнка нитрида алюминия-скандия имеет высокий эффективный коэффициент электромеханической связи, превышающий аналогичное значение в AlN в несколько раз, с сохранением пьезоактивности, по крайней мере, до 40 ГГц. В отличие от МЭМС и НЭМС устройств, предложенные сенсоры сохраняют работоспособность при многократном использовании. Получен патент РФ №2 723 956. СВЧ Акустический масс-сенсор. Данное устройство предназначено для измерения параметров плёнок вплоть до субнанометровой толщины. Разработанная интегрированная измерительная система “Камера высокого давления на алмазных наковальнях с композитным ОАВ-резонатором” позволяет исследовать широкий круг материалов в условиях действия высокого давления на операционных частотах СВЧ диапазона. В развитие настоящей работы предполагается разработка микробиологических сенсоров, поскольку рабочая поверхность алмазной подложки толерантна к биологическим объектам.

Основные положения, выносимые на защиту

1) Свойства тонких и ультратонких плёнок ($Me_3 = Mo, Sc, Pt$) с толщиной до 1 мкм могут быть измерены с помощью композитных ОАВ-резонаторов со структурой $Me_1/ASN/Me_2/(100)$ алмаз/ Me_3 в интервале частот до 20 ГГц. Минимальная эффективная толщина приращения тонкого слоя Pt при таком измерении составляет 0,5 нм. Нелинейность зависимости частоты обертонов от толщины плёнки в 5-слойной системе $Me_1/ASN/Me_2/(100)$ алмаз/ Me_3 объясняется вносимым плёнкой Me_3 фазовым сдвигом, зависящим от частоты. При увеличении толщин плёнок Pt и Sc от четверти к половине длины волны происходит возвращение добротности композитного ОАВ-резонатора к исходному (без напыления) значению.

2) При температурах ~ 400 °С происходит деградация тонких плёнок Pt и окисление Mo. Пьезоэлектрическая плёнка ASN сохраняет свои свойства во всём диапазоне температур исследований. Мультислойная пьезоэлектрическая структура $Al/Al_{0,75}Sc_{0,25}N/Mo/(100)$ алмаз, в отличие от $Pt/Al_{0,87}Sc_{0,13}N/Pt/(100)$ алмаз, сохраняет свою функциональность при температурах до 550 °С.

3) Акустическое затухание в плёнках Мо на частотах до 20 ГГц и в образцах различных срезов кристалла катангасита на частотах до 6 ГГц может быть измерено с помощью метода композитного ОАВ-резонатора со структурами Al/Al_{0,73}Sc_{0,27}N/Mo/(100) алмаз/Мо и Al/Al_{0,69}Sc_{0,31}N/Mo/(hkl) СТГС соответственно. Частотные зависимости затухания в Мо и в катангасите следуют квадратичному закону (режим Ахиезера).

4) Композитный ОАВ-резонатор на алмазной подложке может возбуждаться на частотах КВЧ диапазона при комнатных температурах вплоть до 40 ГГц. При этом параметр качества составляет $Q \cdot f \sim 4 \cdot 10^{14}$ Гц. Максимальные значения добротности во всём диапазоне операционных частот находились на одном уровне $Q \sim 11 \cdot 10^3$ в соответствии с законом акустического затухания Ландау-Румера ($Q \sim \text{const}$).

5) Применение композитного ОАВ-резонатора в качестве сенсора давления в составе камеры высокого давления на алмазных наковальнях позволяет улучшить точность измерения давления до $\pm 0,2$ ГПа в области 0 – 5 ГПа в сравнении с методами рубиновой шкалы давлений и КРС в алмазе. Зависимость сдвига частоты обертонов ($\sim 3,5$ ГГц) в образце W от давления следует линейному закону, по крайней мере, вплоть до 30 ГПа.

6) Изменение свойств металлов W, Zr, Mo под давлением до 12 ГПа в областях упругой и пластической деформации, фазовый переход $\alpha \Rightarrow \alpha + \omega$ в Zr при давлениях 2 – 2,5 ГПа, особенности поведения мелкодисперсного монокристаллического порошка Si под давлением до 16 ГПа могут быть исследованы с помощью камеры высокого давления на алмазных наковальнях с композитным ОАВ-резонатором в качестве сенсора давления на частотах до 6 ГГц.

Личный вклад автора

В ходе данной работы автором была проделана экспериментальная работа по проектированию, созданию, тестированию и применению композитных СВЧ ОАВ-резонаторов на алмазных подложках, использованных в качестве сенсоров. Автор работы принял участие в постановке и проведению экспериментов по исследованию физико-химических и акустических свойств материалов. Был проведён анализ данных экспериментов. По результатам эксперимента были написаны статьи, в подготовке которых автор также участвовал лично. В соавторстве получен патент РФ.

Апробация работы

Результаты проведённых исследований докладывались на ряде научных конференций, в число которых входят: II Международная конференция молодых учёных, работающих в области углеродных материалов (2019, Москва, Троицк), 62 и 65 Всероссийские научные конференции МФТИ (2019, 2023, Москва, Троицк), 12 и 14 Международные конференции

«Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение и технология» (2020, 2022, Москва, Троицк), XXXV сессия Российского Акустического общества (2023, Москва).

Публикации:

По теме диссертации в журналах и сборниках опубликовано 13 печатных работ (из них 10 статей в журналах, входящих в список ВАК или приравненных к ним, 2 статьи в сборниках конференций, 1 патент РФ).

Структура и объём диссертации:

Диссертация включает в себя введение, четыре главы и заключение. Полный объём диссертации составляет 174 страницы, включая 68 рисунков и 13 таблиц. Список литературы состоит из 168 ссылок.

Во **Введении** описаны актуальность тематики, цели, задачи, научная новизна и значимость результатов работы. **Введение** также содержит список основных положений, выносимых на защиту, и информацию о том, где эти результаты прошли апробацию.

В 1-ой главе "Акустические методы в исследованиях физических свойств твёрдых тел" представлен обзор основной литературы по теме работы. Описаны различные акустические методы в исследованиях физических свойств твёрдых тел. В п. 1.1 приводятся сведения о наиболее востребованных материалах для акустоэлектроники и обсуждаются критерии их выбора. В п. 1.2 рассмотрены типы акустических волн, применяемых в качестве операционных мод в акустоэлектронных сенсорах, такие как объёмные акустические волны (ОАВ); поверхностные акустические волны (ПАВ) различных типов – Рэлея, Гуляева-Блюстейна, поверхностно-поперечные; волны в слоистых средах и пластинах – Лява, Лэмба. Обсуждаются методы их возбуждения. В п. 1.3 указано, что в качестве основной характеристики чувствительности акустоэлектронных резонансных сенсоров используется сдвиг частоты, происходящий в результате анализируемого физико-химического или иного воздействия (давления, температуры, присоединённой массы, состава газов, вязкости жидкостей и др.). Фактически в качестве сенсорного элемента можно использовать различные типы пьезоэлектрических ОАВ- и ПАВ-резонаторов, композитных ОАВ-резонаторов, а также резонаторов, использующих другие типы колебаний. Подробно рассмотрены другие характеристики эффективности акустоэлектронных сенсоров и примеры их реализации: кварцевые микровесы, пьезоэлектрические резонаторы с обратной меза-структурой, нано- и микроэлектромеханические системы (НЭМС, МЭМС), тонкопленочные акустические мембранные резонаторы и резонаторы с брэгговской отражающей решеткой, композитные ОАВ-резонаторы на основе пьезоэлектрической структуры (ПСС). Подробно рассматриваются достоинства и недостатки той или иной сенсорной схемы. Чувствительность акустоэлектронных резонансных сенсоров пропорциональна операционной частоте, поэтому

дальнейшее развитие этого направления связано с применением резонаторов, возбуждаемых на всё более высоких частотах. При этом должно сохраняться требование высокой добротности. Сочетание этих двух противоречивых требований можно обеспечить, используя высокодобротные композитные ОАВ-резонаторы. Сенсоры физико-химических воздействий или микро- и наноскопических объектов на алмазных подложках будут обладать важными преимуществами по сравнению с известными акустоэлектронными и МЭМС сенсорами, а именно: увеличенной чувствительностью благодаря работе на СВЧ операционных частотах; химической и биологической инертностью рабочей поверхности алмаза; устойчивостью к температурным нагрузкам, абразивным воздействиям и ионизирующим излучениям; миниатюрными размерами; возможностью многократного применения. Композитные СВЧ акустические сенсоры будут служить дополнительными средствами исследования реальной структуры и свойств твёрдых тел наряду с известными инструментальными методами.

Вторая глава "Разработка и методы исследований акустоэлектронных устройств на алмазных подложках" посвящена расчёту и изготовлению композитных ОАВ-резонаторов и сенсоров на их основе, а также методам исследований акустоэлектронных устройств, включая сенсоры напыления тонких и сверхтонких плёнок в лабораторном и корпусированном вариантах и сенсоры давления. В п. 2.1 подробно описаны этапы и методы контроля производства базовых устройств для сенсоров – композитных ОАВ-резонаторов. Подложка из материала с низким акустическим затуханием является основой, определяющей свойства композитного ОАВ-резонатора. В ходе данной работы такой подложкой в большинстве случаев выступала монокристаллическая плоскопараллельная пластина из синтетического алмаза типа Па (диэлектрик с низким содержанием азота) с ориентацией (100), выращенного по методу НРНТ (метод температурного градиента при высоком давлении и температуре). После шлифовки и полировки алмазная подложка проходит несколько стадий очистки. Для того, чтобы резонатор имел заданную планарную конфигурацию, необходимо использование защитных масок. Фотолитографию обычно выполняли на основе позитивных фоторезистов "AZ1505", "AZ1532", "AZ9260" фирмы Microchemicals GmbH, а также "ФП-3515-27" (НИОПИК, г. Долгопрудный). Когда фотолитография завершена, происходит напыление очередного слоя. При создании на подложке плёночной структуры использовали метод магнетронного напыления на основе установки AJA ORION 8. Важной составной частью композитного ОАВ-резонатора является пьезоэлектрическая плёнка, в качестве которой напыляли нитрид алюминия AlN или нитрид алюминия-скандия $Al_{1-x}Sc_xN$ (ASN). На рис. 1 приведён пример картины рентгеновской дифракции ASN. В большинстве плёнок AlN и ASN основным рефлексом был пик (00-2), указывающий на ориентацию кристаллитов ортогонально поверхности алмазной подложки. Такая ориентация должна обеспечить максимальное значение пьезоэлектрической константы e_{33} , отвечающее за возбуждение продольной ОАВ. Полная ширина на половине максимума

пика (00-2) находится в пределах $0,20 \pm 0,05^\circ$ что указывает на хорошую ориентированность кристаллитов в плёнке нитрида.

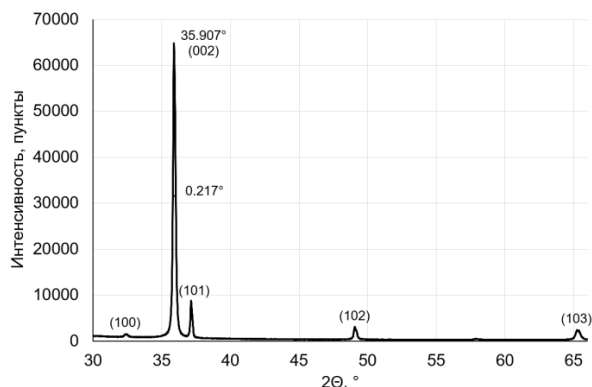


Рис. 1. Пример картины рентгеновской дифрактометрии для плёнки $Al_{1-x}S_xN$.
Содержание скандия $x = 0,26$.

Для изучения твёрдых тел при высоком давлении методом СВЧ композитного ОАВ-резонатора было необходимо создание особого сенсора, способного выдерживать давления ~ единиц и десятков ГПа. Для решения проблемы передачи акустического сигнала от преобразователя до изучаемого образца было предложено разместить преобразователь непосредственно на одной из алмазных наковален камеры высокого давления на алмазных наковальнях (КВДАН) (рис. 2). После напыления тонкоплёночного пьезоэлектрического преобразователя (ТПЭ) на поверхность алмазной наковальни была произведена установка наковальни на шайбу из твердосплавного материала. Используя разъём SMA типа, был организован вывод СВЧ сигнала и подключение к векторному анализатору цепей (ВАЦ) E5071C. Таким образом, снималась АЧХ устройства непосредственно в процессе повышения давления в камере, что позволило получать информацию о происходящих в камере процессах *in situ*. Вторая наковальня была свободна от напыления и через неё было осуществлено измерение давления в камере методом комбинационного рассеяния света (КРС). Такое устройство получило наименование интегрированной измерительной системы "Многообертоный СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" (ИИС КВДАН). Для измерения квазигидростатического давления снимался сдвиг линии КРС алмаза $1332,5 \text{ см}^{-1}$ на границе изучаемого образца и алмазной наковальни.

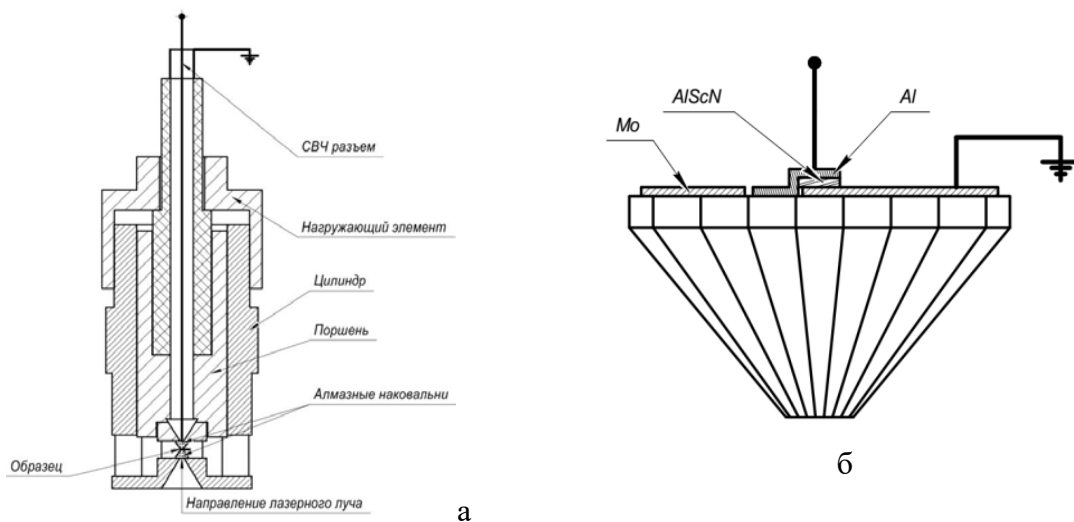


Рис. 2. Поперечный разрез ИИС-КВДАН с выводом сигнала на кабель (а); схема расположения слоёв в вертикальной плоскости наковальни.

В п. 2.2 описаны методы СВЧ измерений, используемые при работе с композитным ОАВ-резонатором. Дается описание экспериментальной установки, состоящей из векторного анализатора цепей, соединительного тракта, зондов, зондовой станции и электронного калибратора. Затрагивается вопрос электронной и зондовой калибровок. Электронная калибровка быстрее и удобнее, однако, она позволяет вычестить влияние электронного тракта лишь до конца кабеля. В то же время зондовая калибровка позволяет измерять АЧХ непосредственно резонатора, но сильно зависит от микросейсмических воздействий.

Третья глава "Исследования композитного ОАВ-резонатора на алмазной подложке в диапазонах СВЧ и КВЧ" посвящена изучению такого резонатора как базового устройства сенсоров различных физико-химических воздействий. В п. 3.1 описана разработка и оптимизация конструкции композитного ОАВ-резонатора. Обсуждаются критерии выбора материалов для ОАВ-резонатора, изучается модель частотной зависимости форм-фактора мультислойной пьезоэлектрической структуры (МПС) с точки зрения эффективности электромеханического преобразования. Рассмотрено акустическое согласование слоёв в МПС. В п. 3.2 приведены результаты сравнения различных композитных ОАВ-резонаторов. Анализ экспериментальных данных нескольких серий композитных ОАВ-резонаторов на алмазных подложках показал, что оптимальные результаты с точки зрения сочетания акустических параметров (добротностей, КЭМС и резонансных частот) при миниатюризации размеров активной зоны композитного ОАВ-резонатора были достигнуты при апертурах 5000 – 10000 мкм² (поперечные размеры ~70 – 140 мкм). Однако следует подчеркнуть, что возбуждение таких резонаторов на ASN с КЭМС ~ 0,3% наблюдали и при минимально исследованной апертуре 460 мкм² (поперечный размер ~21 мкм). Данное обстоятельство имеет критическое значение с точки зрения освоения полосы операционных частот выше 20 ГГц. Кроме того, полученный результат минимизации активной зоны ОАВ-резонатора до поперечных размеров в несколько десятков мкм принципиально важен с точки зрения перспектив реализации

миниатюрных акустоэлектронных сенсоров распределённых микрообъектов. В п. 3.3 описывается возбуждение на КВЧ композитного ОАВ-резонатора на алмазной подложке и особенности его применения как сенсора.

Массовая чувствительность сенсора определяется формулой:

$$S_{\text{mass}} = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta f}, \quad (1 \text{ а})$$

$$S_{\text{mass}} = \frac{h \cdot \rho}{\Delta f}, \quad (1 \text{ б})$$

где S_{mass} – массовая чувствительность, Δm – добавленная на сенсор масса, S – апертюра резонатора, Δf – сдвиг частоты обертона, h и ρ – эффективная толщина и плотность добавленного слоя. Легко заметить, чем больше Δf , тем меньше, а значит, выше S_{mass} . Один из способов увеличить Δf – увеличение рабочей частоты самого резонатора. В связи с этим была проделана работа по возбуждению композитного ОАВ-резонатора на частотах до 40 ГГц (рис. 3).

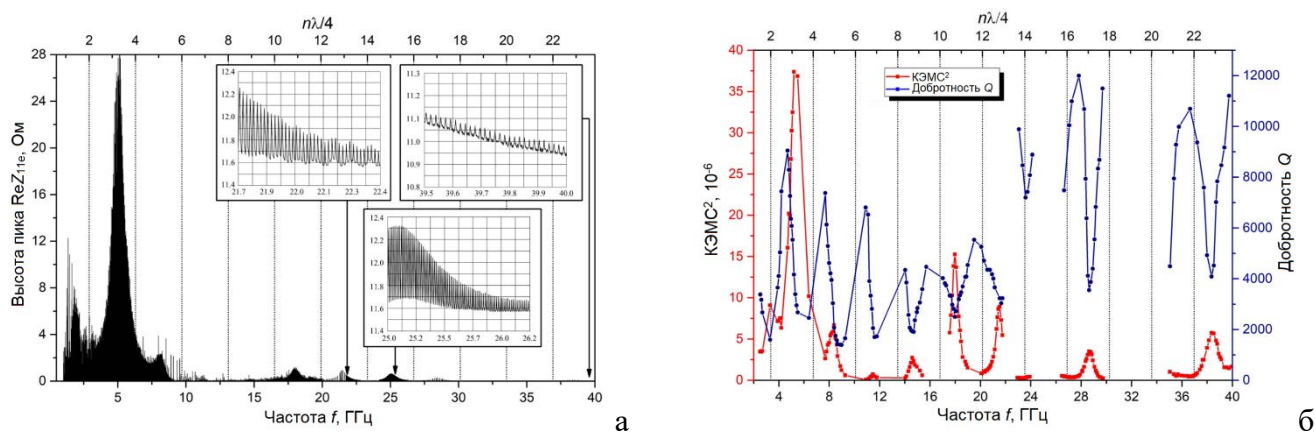


Рис. 3. Амплитудно-частотная характеристика композитного ОАВ-резонатора Al/(Al, Sc)N/Mo/(100) алмаз с апертурой около 1100 мкм² (а), добротность и КЭМС (б).

В 4-ой главе "Применение композитных ОАВ-резонаторов на алмазных подложках для измерений физических и акустических свойств тонких плёнок, и в качестве сенсоров физико-химических воздействий" рассматривается применение композитных ОАВ-резонаторов на алмазных подложках в качестве сенсоров физико-химических воздействий, а также для измерений физических и акустических свойств тонких плёнок и объёмных монокристаллов. Пункт 4.1 посвящён исследованию температурной стабильности материалов, используемых для изготовления высокотемпературных сенсоров на основе композитных ОАВ-резонаторов на алмазной подложке. В качестве тестовых устройств использовались композитные ОАВ-резонаторы на основе МПС «Pt/Al_{0.87}Sc_{0.13}N/Pt/(100) алмаз» (МПС-А) и «Al/Al_{0.8}Sc_{0.2}N/Mo/(100) алмаз» (МПС-Б). В эксперименте проводился последовательный отжиг тестовых устройств на воздухе при различных температурах: 300 °С, 350 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С и 650 °С в течение 1 часа каждый. В результате отжига при 400 °С в течение 1 часа на нижнем электроде из Pt, расположенном непосредственно на алмазе, в пленке Pt наблюдаются

трещины и каверны (рис. 4а). На рис. 4б показано, что после отжига при температуре 600°C в течение 1 ч на нижнем электроде появляются крупные отслоения, приводящие к потере адгезии к алмазу и механическому разрушению платинового электрода. Кроме того, механические напряжения в пленке Pt под действием разницы температурных коэффициентов расширения вызывают растрескивание и отслаивание пленки ASN вдоль границы нижнего электрода и, в конечном итоге, выход из строя исследуемого устройства.

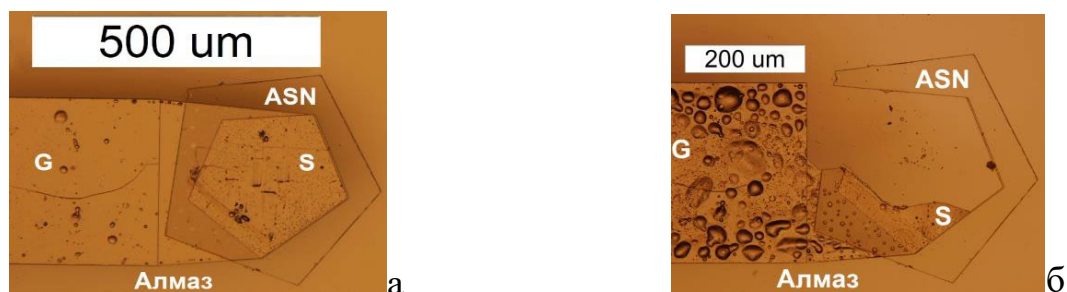


Рис. 4. Вид МПС-А "Pt/Al_{0,87}Sc_{0,13}N/Pt/(100) алмаз" после отжига на воздухе в течение 1 ч при 400 °С (а) и 600 °С (б). На фото буквой "G" обозначен общий электрод, а буквой "S" – сигнальный.

В отличие от МПС-А, в МПС-Б "Al/Al_{0,75}Sc_{0,25}N/Mo/(100) алмаз" для электродов применены разнородные металлы Al и Mo. Незащищённый слой Mo уже при 400 °С сильно окисляется, а при 500 °С почти полностью испаряется. Однако вид G-электрода из молибдена, защищённого напылением Al на край плёнки ASN и находящегося под ней, не изменился (рис. 5 а). Видимые механические повреждения S-электрода из алюминия связаны с "приземлением" измерительного зонда. При отжиге 600 °С в плёнке Mo под ASN возникли трещины, которые приобрели развитие при 650 °С (рис. 5 г). Вплоть до 500–550 °С МПС-Б не претерпевает существенных изменений, включая удовлетворительные результаты измерений СВЧ-сигнала (рис. б). Так, уменьшение добротности ОАВ-резонатора становится заметным при T > 550 °С, а при T = 600 °С добротность в области ~1 ГГц сохраняет высокое значение и существенно падает на операционных частотах 4–6 ГГц.

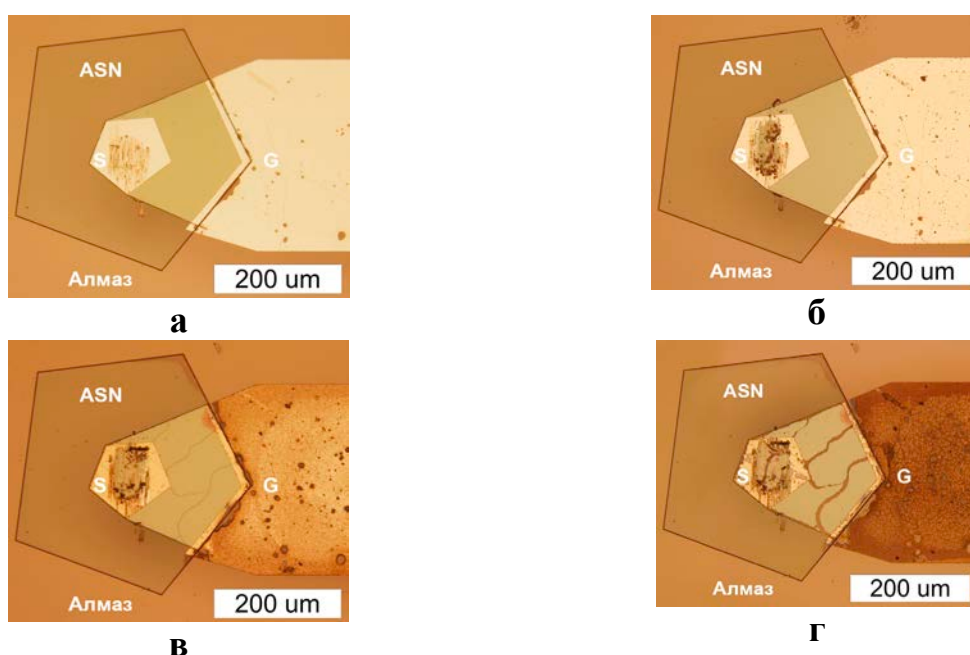


Рис. 5. Вид МПС-Б "Al/Al_{0,75}Sc_{0,25}N/Mo/(100) алмаз" после отжига на воздухе в течение 1 часа при 300 °С (а), 500 °С (б); 600 °С (в); 650 °С (г). S-электрод изготовлен из алюминия, G-электрод имеет структуру Al/Mo.

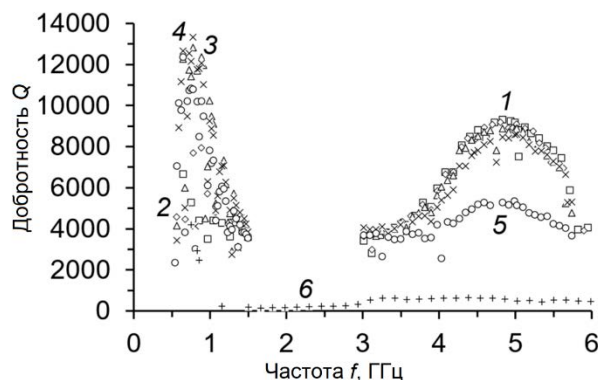


Рис. 6. Зависимость добротности Q ОАВ-резонатора в составе МПС-Б "Al/Al_{0,75}Sc_{0,25}N/Mo/(100) алмаз" от частоты для различных температур отжига. 1 (квадрат) – 350 °С; 2 (ромб) – 400 °С; 3 (треугольник) – 450 °С; 4 (знак умножения) – 500 °С; 5 (кружок) – 550 °С; 6 (крестик) – 600 °С.

Полученные результаты по высокотемпературной стойкости металлов в качестве материалов электродов для композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках показали, что выбор *a priori* платины в этих устройствах не является оптимальным. Напротив, применение Al в качестве верхнего электрода на плёнке ASN и токоведущих дорожек, напылённых на алмаз, показало, что резонатор на основе структуры "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" сохраняет свои функциональные акустические и электромеханические свойства даже при 600 °С. В п. 4.2 представлены результаты детального изучения возможностей композитного ОАВ-резонатора на алмазной подложке со структурой Al/AlN/Mo/(100) алмаз для изучения свойств тонких и ультратонких слоёв металлов. В результате осаждения пленки Mo наблюдалась только линейно пропорциональная зависимость относительного сдвига частоты от толщины пленки до ~400 нм для ряда операционных частот вплоть до 8 ГГц, как показано на рис. 7. Это связано с близкими акустическими импедансами Mo и алмаза.

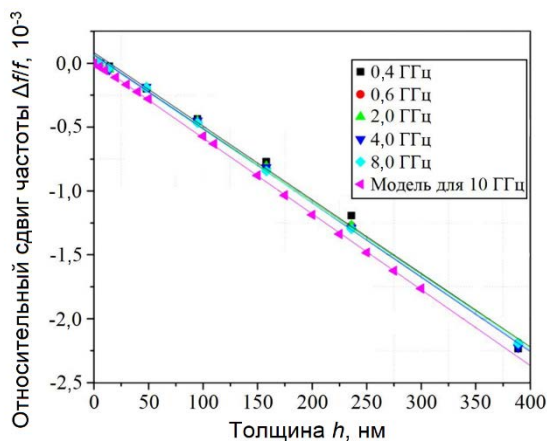


Рис. 7. Относительный сдвиг частоты в зависимости от толщины пленки Mo на различных операционных частотах в сравнении с модельным прогнозом.

На рис. 8 а представлено сравнение модельных и экспериментальных данных о влиянии нанесения пленок Pt. Если первые напыляемые слои имели толщину $\sim 20 - 25$ нм для образования сплошной плёнки и избегания ситуации, когда Pt легла бы на алмаз отдельными островками, то последние имели толщины от 5 до 0,3 нм. И даже при эффективной толщине плёнки Pt в 3 \AA детектировался сдвиг частоты обертонов, следующий имеющимся трендам. На рис. 8 б показана сложная зависимость добротности Q от толщины плёнки Pt. Заметно, что на частоте 19 ГГц добротность возвращается практически к изначальному значению при толщине плёнки 100 нм. Эта толщина при частоте в 19 ГГц примерно соответствует половине длины продольной волны в Pt.

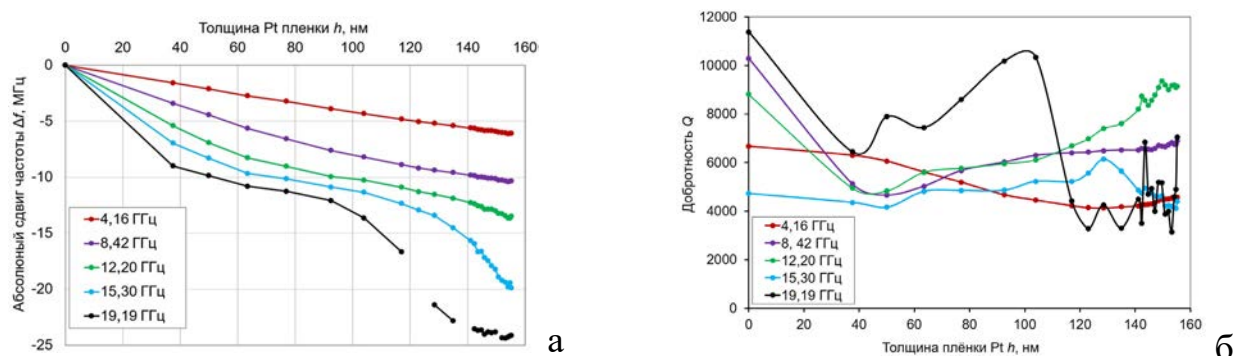


Рис. 8. Зависимости сдвига частоты (а) и добротности композитного ОАВ-сенсора со структурой Al/ASN/Mo/(100) алмаз от толщины плёнки Pt (б) для различных обертонов.

На рис. 9 представлено изменение частоты контрольных обертонов резонатора от толщины напыляемой плёнки Sc при напылении плёнки до 600 нм. Точка перегиба кривой, наблюдаемая при соотношении $h = \lambda/4$, может быть использована для расчета длины волны продольной объемной акустической волны, распространяющейся внутри пленки Sc, и, тем самым, определения ее фазовой скорости по известной формуле $V = \lambda \times f$. Используя экспериментальные данные $h = 210$ нм и $f = 6,62$ ГГц (точка перегиба), получим для данной частоты значения $\lambda = 840$ нм и $V = 5560$ м/с. Данное значение фазовой скорости находится в тесном соответствии с $V = 5590$ м/с, измеренным непосредственно на объемном образце Sc ультразвуковым эхо-импульсным методом на частоте 30 МГц.

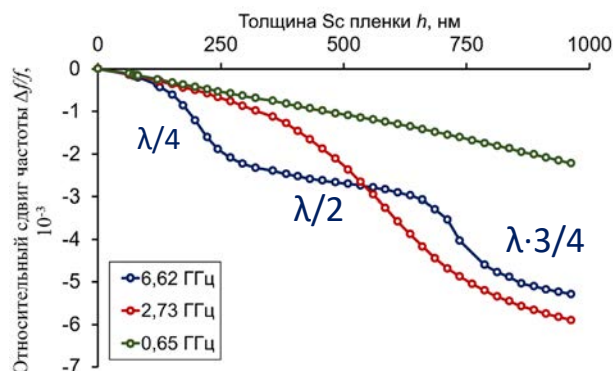


Рис. 9. Частотная зависимость относительного сдвига обертонов при различных толщинах пленки Sc, полученная с помощью ОАВ- сенсора со структурой Al/AlN/Mo/(100) алмаз.

В п. 4.3 рассматривается СВЧ акустического затухание в тонких плёнках Мо. Использовали ОАВ-сенсор со структурой $Al/Al_{0,73}Sc_{0,27}N/Mo/(100)$ алмаз/Ме. Плёнки Мо напыляли на свободную поверхность алмаза, после чего измеряли сдвиг частоты и добротность резонатора. Из этих данных рассчитывалось общее затухание в системе по формулам:

$$\alpha = \frac{\pi f}{QV} [\text{Нп/см}], \quad (2 \text{ а})$$

$$\alpha = \frac{\pi f}{Q} [\text{Нп/с}]. \quad (2 \text{ б})$$

Анализируя кривые, показанные на рис. 10 а, можно наблюдать небольшое увеличение α с ростом толщины $h(\text{Мо})$. Затухание также увеличивалось на более высоких частотах. Заметная дисперсия результатов, наблюдаемая на самых высоких частотах, может быть объяснена снижением соотношения сигнал/шум. Кривые $\alpha(f)$ на рис. 10 б демонстрируют зависимости, близкие к $\alpha \sim f^2$ при напылении пленки Мо, в то время как в случае свободной поверхности алмаза эта зависимость близка к линейной.

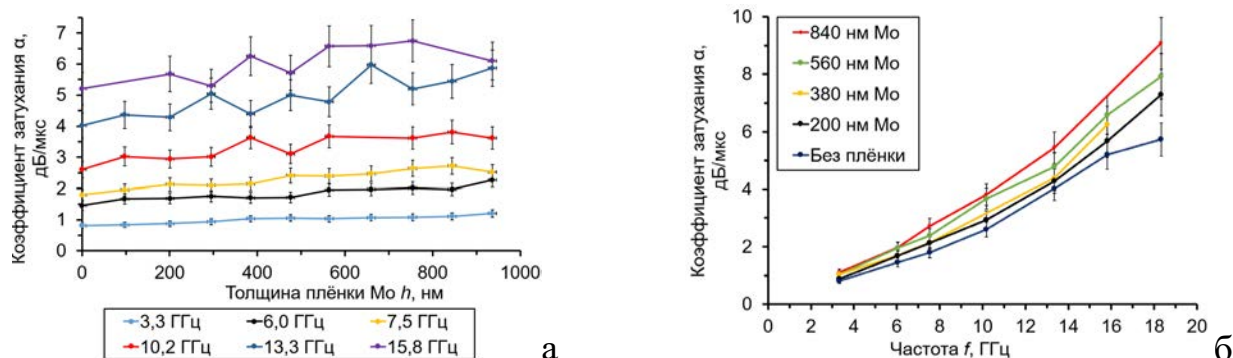


Рис. 10. (а) Рассчитанные зависимости α (в дБ/мкс) от толщины $h(\text{Мо})$, полученные для контрольных обертонов от 3,3 до 15,8 ГГц. (б) Частотные зависимости рассчитанного α (в дБ/мкс), полученные при разных толщинах Мо.

Первый вид зависимости связан с законом затухания Ахиезера. Вторая зависимость удовлетворяет закону Ландау-Румера, который был установлен для монокристаллических алмазов на СВЧ частотах выше 1 –1,5 ГГц. Затухание непосредственно в плёнке Мо (рис. 11) было рассчитано с помощью соотношения:

$$\alpha_{\text{Мо}}[\text{Нп/см}] = \alpha_{\text{tot}} \left(1 + \frac{h_{\text{tot}}^0}{h(\text{Мо})} \right) - \alpha_{\text{tot}}^0 \frac{h_{\text{tot}}^0}{h(\text{Мо})}. \quad (3)$$

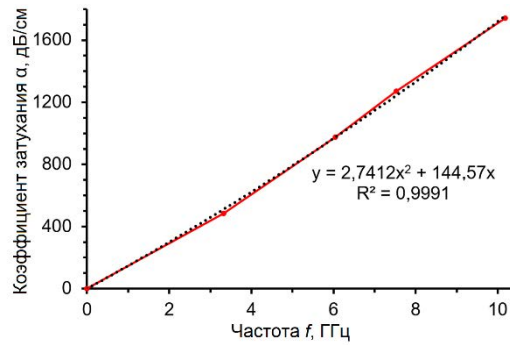
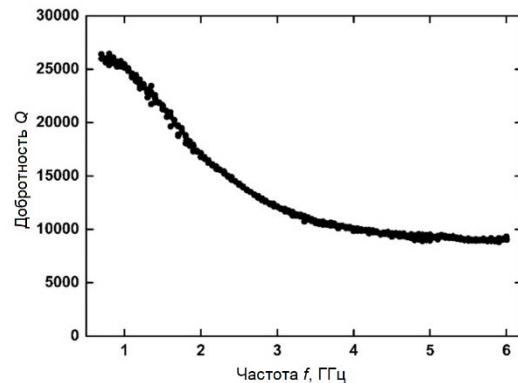


Рис. 11. Рассчитанная частотная зависимость СВЧ затухания α (в дБ/см) в пленке молибдена, нанесенной на ОАВ-сенсор $\text{Al}/\text{Al}_{0,73}\text{Sc}_{0,27}\text{N}/\text{Mo}/(100)$ алмаз/Мо.

В п. 4.4 рассматривается СВЧ акустическое затухание в монокристалле $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS). В качестве образцов были выбраны различные срезы данного кристалла. На основе звукопроводов из монокристаллов CTGS в форме цилиндров диаметром 4 мм и толщиной 2 мм с ориентацией оси цилиндра вдоль осей X, Y, Z, а также под углами 45°Y и -45°Y были изготовлены композитные ОАВ-резонаторы путем нанесения на поверхность образцов структуры $\text{Al}/\text{Al}_{0,69}\text{Sc}_{0,31}\text{N}/\text{Mo}$ (рис. 12 а). Получившиеся резонаторы возбуждались до 6 ГГц включительно. Измерялись частоты и добротности обертонных (рис. 12 б). Затем по формуле (2 а) рассчитывали затухание в системе (рис. 13).



а



б

Рис. 12. Один из исследуемых образцов: три структуры композитных ОАВ-резонаторов, напылённые на кристалл CTGS X-среза (а). Зависимость добротности Q от частоты для композитного ОАВ-резонатора на основе CTGS - 45°Y среза с апертурой $50 \cdot 10^3 \text{ мкм}^2$ (б).

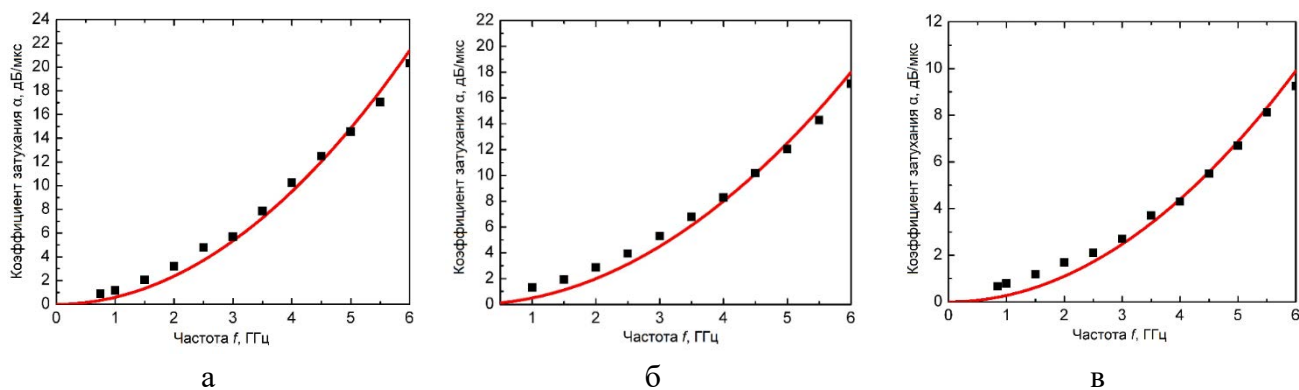


Рис. 13. Зависимость затухания гиперзвука α от частоты для композитных ОАВ-резонаторов с подложками из разных срезов монокристалла СТГС: (а) – X-срез, (б) – Y-срез, (в) – Z-срез.

Чёрные квадраты соответствуют эксперименту; сплошные линии – функциям подбора, пропорциональным квадрату частоты.

Как видно из графика (рис. 13), полученные значения α на частоте 1 ГГц показывают, что затухание звука в кристаллах СТГС приблизительно равно или меньше поглощения звуковых волн, чем в монокристаллах лангасита и кварца. Отметим также, что минимальное затухание было получено для образца Z-среза как на частоте 1, так и на частоте 6 ГГц. Данный срез является единственным непьезоактивным срезом среди измеренных образцов.

В п. 4.5 рассматривается применение композитного ОАВ-резонатора в исследовании свойств материалов при действии высоких давлений. Устройство ИИС КВДАН (рис. 2) включает в себя камеру высокого давления на алмазных наковальнях и многообертонный СВЧ ОАВ-резонатор. В качестве ОАВ-резонатора использовали сэндвич-структуру Al/ASN/Mo/(100) алмаз, напылённую на свободную от деформаций поверхность алмазной наковальни. Нормальное давление P изменяли путём сжатия рабочей пружины поворотом резьбовой крышки и затем измеряли по смещению алмазной КРС линии $1332,5 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от напряженного состояния на рабочей площадке нижней наковальни, вдоль оптической оси которой был направлен лазерный луч ($\lambda = 532 \text{ нм}$). Чтобы повысить точность измерений, был апробирован метод измерения давления по сдвигу линии люминесценции рубина. Этот способ может иметь точность до десятых долей ГПа при соблюдении условий гидростатического сжатия. Чтобы получить и изучить сдвиг линии люминесценции Cr^{3+} в рубине под воздействием P , необходимо создать условия (квазигидростатического) сжатия, для чего частицы рубина должны быть (по крайней мере, частично) окружены средой, передающей этот тип механического напряжения. Для получения таких условий в камеру закладывали и продавливали вольфрамовую пластину. Затем в канавку гаскеты помещали суспензию тонко измельченного рубинового порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ (рис. 14). Частицы рубина внедрялись в поверхность гаскеты под действием давления в КВД. Для создания обратной калибровки по сдвигу частоты обертона от давления данная гаскета была подвергнута сжатию до 30 ГПа, и полученные сдвиги частоты обертона были поставлены в соответствие рубиновой и алмазной шкалам (рис. 15). Получившаяся точность шкалы составила $\pm 0,2 \text{ ГПа}$.

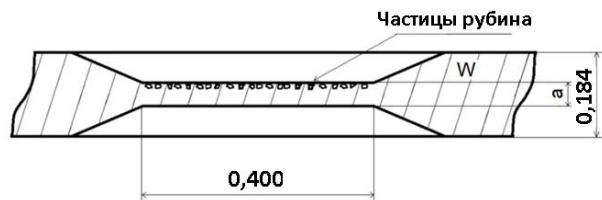


Рис. 14. Вольфрамовая гаскета с вкрашенными частицами рубина. Толщина перемычки a зависит от давления в КВД.

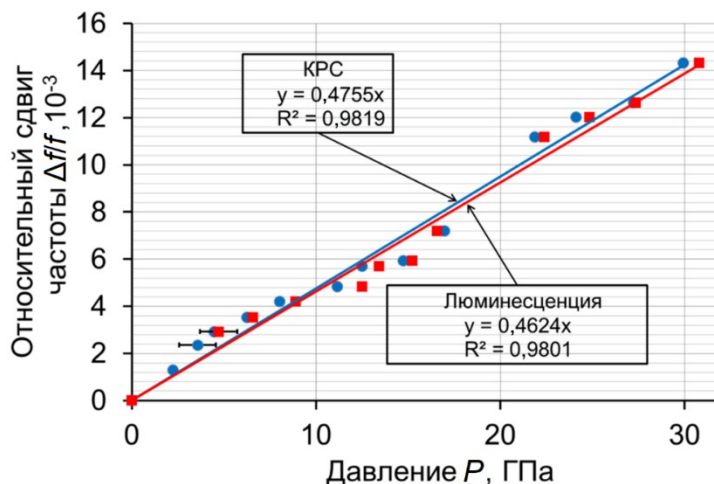


Рис. 15. Зависимость сдвига частоты обертона на частоте 1,2 ГГц от давления в камере.

Также были исследованы пластины из различных металлов W, Zr, Mo. В W было зафиксировано начало релаксации пластической деформации при давлении 4,5 ГПа, а также проход акустической волны во вторую наковальню и обратно при давлениях более 5,5 ГПа. В Zr был зафиксирован фазовый переход $\alpha \rightarrow \alpha + \omega$ (рис. 16). В Mo была исследована релаксация при высоких давлениях (12 ГПа) и зафиксирован проход акустической волны во вторую наковальню и обратно при давлениях ~ 3 ГПа.

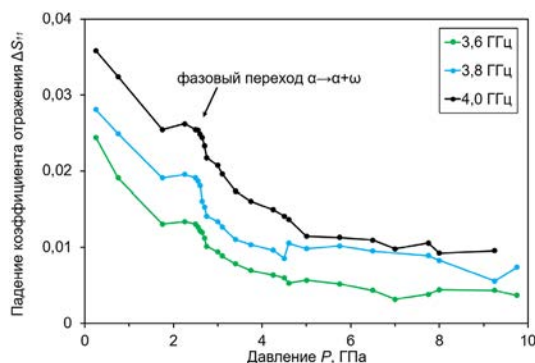


Рис. 16. Изменение коэффициента отражения ΔS_{11} при сжатии Zr-пластины в КВДАН.

В **Заключении** приведены основные выводы и результаты диссертационной работы.

1. Разработана платформа для производства акустоэлектронных устройств на алмазных подложках СВЧ и КВЧ диапазонов.
2. В мультислойной пьезоэлектрической структуре Al/ASN/Mo/(100) алмаз достигнуто возбуждение продольных акустических волн на рекордных частотах КВЧ диапазона (до 40 ГГц) при комнатных температурах с сохранением добротности $\sim 10\,000$.

3. Показано, что нитрид алюминия-скандия является эффективным пьезоэлектрическим материалом и может быть использован для возбуждения акустических волн с частотами, по крайней мере, до 40 ГГц, а также в других акустоэлектронных устройствах.
4. Впервые разработан и исследован акустоэлектронный сенсор нанесения тонких и сверхтонких плёнок с операционными частотами до 20 ГГц. При напылении плёнки Pt достигнута толщинная чувствительность 0,5 нм.
5. Применение композитных ОАВ-сенсоров даёт возможность исследования акустического затухания в плёнках и объёмных образцах в широком интервале частот от 0,5 до 20 ГГц.
6. Показано, что композитные ОАВ-резонаторы на алмазных подложках со структурой Al/ASN/Mo/(100) алмаз сохраняют работоспособность до 600 °С.
7. Прототипы сенсорных элементов обладают важными преимуществами перед всеми другими типами акустоэлектронных, МЭМС и НЭМС сенсоров: (1) применение операционных частот СВЧ диапазона; (2) высокая химическая и биологическая инертность рабочей поверхности из алмаза; (3) стойкость к температурным нагрузкам и абразивному износу; (4) возможность многократного применения.
8. Интегрированная измерительная система "Многообертонный СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" имеет ряд важных новшеств: (1) применение операционных частот СВЧ диапазона; (2) возможность измерения изменений акустических свойств образцов под давлением, которые связаны с внутренним трением или наличием фазовых переходов в материалах, особенностей перехода из упругой в пластическую область деформаций в металлах, релаксации деформаций в них; (3) чувствительность к изменению давления выше, чем у методов КРС и люминесценции рубина; (4) миниатюрные размеры сенсорного элемента.

Список опубликованных работ

1. Б.П. Сорокин, А.С. Новосёлов, Г.М. Квашнин, Н.В. Лупарев, **Н.О. Асафьев**, А.Б. Шипилов, В.В. Аксененков. Разработка и исследование композитных акустических резонаторов со структурой "Al/(Al,Sc)N /Mo/алмаз" с высокой добротностью на СВЧ. Акустический журнал. **2019**. Т. 65, № 3. С. 325–331. DOI: 10.1134/S0320791919030080.
2. B. Sorokin, G. Kvashnin, **N. Asafiev**, K. Kravchuk, N. Luparev, A. Sotnikov. Microwave diamond-based HBAR as ultrathin film sensor. Pt deposition. In: Proc. 2020 Joint Conf. of the IEEE Int. Frequency Control Symp. and Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (IFCS-ISAF), July 19-23, **2020**. Keystone, Colorado, USA. P. 1–4. DOI: 10.1109/IFCS-ISAF41089.2020.9234835.
3. Б.П. Сорокин, Г.М. Квашнин, Н.В. Лупарев, **Н.О. Асафьев**, Д.А. Щербаков. Исследования СВЧ акустических сенсоров на подложках из синтетического алмаза. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. **2020**. Т. 63, №12. С. 63–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.10y.

4. B.P. Sorokin, **N.O. Asafiev**, G.M. Kvashnin, D.A. Scherbakov, S.A. Terentiev, V.D. Blank. Toward 40 GHz excitation of diamond-based HBAR. *Appl. Phys. Lett.* **2021**. V. 118. P. 083501. DOI: 10.1063/5.0038867.
5. A. Sotnikov, B. Sorokin, **N. Asafiev**, D. Scherbakov, G. Kvashnin, Yu. Suhak, H. Fritze, M. Weihnacht, H. Schmidt. Microwave acoustic attenuation in CTGS single crystals. *IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control.* **2021**. V. 68, No 11. P. 3423–3429. DOI: 10.1109/TUFFC.2021.3092831.
6. B.P. Sorokin, **N.O. Asafiev**, D.A. Ovsyanikov, G.M. Kvashnin, M.Yu. Popov, N.V. Luparev, A.V. Golovanov, V.D. Blank. Microwave acoustic studies of materials in diamond anvil cell under high pressure. *Appl. Phys. Lett.* **2022**. V. 121. P. 194102. DOI: 10.1063/5.0129651.
7. G. Kvashnin, B. Sorokin, **N. Asafiev**, V. Prokhorov, A. Sotnikov. Peculiarities of the acoustic wave propagation in diamond-based multilayer piezoelectric structures as “Me1/(Al,Sc)N/Me2/(100) diamond/Me3” and “Me1/AlN/Me2/(100) diamond/Me3” under metal thin-film deposition. *MDPI Electronics.* **2022**. V. 10, No 2. P. 49–53. DOI: 10.3390/electronics11020176.
8. Б.П. Сорокин, **Н.О. Асафьев**, Д.А. Овсянников, Г.М. Квашнин, Н.В. Лупарев, А.В. Голованов, М.Ю. Попов, В.В. Аксененков, В.Д. Бланк. Метод СВЧ акустического исследования материалов под высоким давлением. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* **2022**. Т. 65, вып. 11. С. 49–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.
9. **Н.О. Асафьев**, Сорокин Б.П., Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, В.Д. Бланк. Акустоэлектронные сенсоры на основе композитных СВЧ резонаторов с алмазными подложками. Труды XXXV сессии Российского Акустического общества. Москва, 13-17 февраля **2023** г. С. 580–585. ISBN 978-5-89118-863-1 DOI: 10.34756/GEOS.2023.17.38499.
10. Сорокин Б.П., **Асафьев Н.О.**, Яшин Д.В., Кульницкий Б.А., Аксененков В.В., Батова Н.И. Температурная стабильность материалов для композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* **2023**. Т. 66, вып. 10. С. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.8y.
11. B. Sorokin, **N. Asafiev**, D. Yashin, N. Luparev, A. Golovanov, K. Kravchuk. Microwave diamond-based HBAR as a highly sensitive sensor for multiple applications: acoustic attenuation in the Mo film. *Sensors.* **2023**. V. 23, iss. 9. P. 4502. DOI: 10.3390/s23094502.
12. B.P. Sorokin, **N.O. Asafiev**, D.A. Ovsyannikov, M.Yu. Popov, D.V. Yashin, N.V. Luparev, V.D. Blank. Diamond-based HBAR as a high-pressure sensor. *Ultrasonics.* **2024**. V. 142. P. 107380. DOI: 10.1016/j.ultras.2024.107380.
13. Б.П. Сорокин, Г.М. Квашнин, **Н.О. Асафьев**, Н.В. Лупарев. Патент RU 2 723 956 Российская Федерация МПК H01L41/00 “СВЧ акустический масс-сенсор”