

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

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:



Сорокин Борис Павлович

д-р физ.-мат. наук, профессор

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. АКУСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЁРДЫХ ТЕЛ	18
1.1 Материалы для акустоэлектроники. Критерии выбора	18
1.2 Типы акустических волн, применяемых в качестве операционных мод в акустоэлектронных сенсорах. Методы возбуждения	23
1.3 Характеристики акустоэлектронных сенсоров и примеры реализации	31
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1.....	45
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ НА АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖКАХ	46
2.1 Технологические этапы изготовления композитных ОАВ- резонаторов и сенсоров на их основе	46
2.1.1 Расчёт и разработка шаблонов для изготовления мультислойных пьезоэлектрических структур (МПС) на алмазных подложках	46
2.1.2 Подготовка подложек, фотолитография и нанесение пьезоэлектрических и металлических плёнок	48
2.1.3 Контроль качества МПС методами рентгеновской дифрактометрии и РЭМ	50
2.1.4 Особенности изготовления и применения корпусированных сенсоров	51
2.1.5 Разработка интегрированной измерительной системы "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" (ИИС КВДАН)	54

2.2	Методы СВЧ измерений	57
2.2.1	Калибровка векторного анализатора цепей Agilent E5071C	57
2.2.2	Описание экспериментальной установки для СВЧ измерений характеристических частот и добротностей композитных ОАВ-резонаторов	59
2.2.3	Методы измерений эффективных электромеханических параметров композитных ОАВ-резонаторов	60
ГЛАВА 3.	ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТНОГО ОАВ-РЕЗОНАТОРА НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ В ДИАПАЗОНАХ СВЧ И КВЧ	62
3.1	Разработка и оптимизация конструкции композитного ОАВ-резонатора на алмазной подложке	62
3.1.1	Критерии выбора материалов для композитного ОАВ-резонатора	62
3.1.2	Форм-фактор мультислойной пьезоэлектрической структуры	67
3.1.3	Акустическое согласование слоёв	70
3.2	Исследование композитных ОАВ-резонаторов в СВЧ диапазоне	72
3.3	Исследование композитных ОАВ-резонаторов в КВЧ диапазоне	83
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	90

ГЛАВА 4.	ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ОАВ-РЕЗОНАТОРОВ НА АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖКАХ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК, И В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ	91
4.1	Исследование температурной стабильности материалов для композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках	91
4.1.1	Постановка эксперимента и методы исследований	91
4.1.2	Природа нестабильности материалов электродных структур	94
4.2	Исследование физических и акустических свойств тонких металлических плёнок (Me) с помощью сенсора Al/ASN/Mo/(100) алмаз/Me	102
4.2.1	Зависимости характеристических частот и добротностей от толщины металлических плёнок Al, Mo, Pt, Sc. Определение толщинной чувствительности сенсора	102
4.2.2	Контроль толщины и качества тонких металлических плёнок методами АСМ и оптической профилометрии	108
4.2.3	Анализ особенностей зависимостей характеристических частот и добротностей обертонов сенсора от толщины и частоты	111
4.3	Исследование СВЧ акустического затухания в тонких плёнках Mo	113
4.3.1	Зависимости СВЧ акустического затухания в плёнке Mo от частоты и толщины.....	113
4.3.2	Расчёт акустического затухания в 5-тислойной МПС Al/ASN/Mo/(100) алмаз/Mo.....	117

4.4	Исследование СВЧ акустического затухания в кристалле СТГС	124
4.4.1	Методы исследований и эксперимент	126
4.4.2	Зависимости СВЧ акустического затухания в кристалле СТГС от частоты и толщины	128
4.5	Применение интегрированной измерительной системы "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" для исследований материалов при действии высокого давления	134
4.5.1	Подготовка образцов и калибровка ИИС КВДАН методами сдвига линии КРС в алмазе и линии люминесценции R1 рубина	136
4.5.2	Исследование изменений акустических параметров ИИС КВДАН в процессе действия высокого давления на примере W, Zr, Si, Mo.....	139
4.5.3	Измерение давления до 30 ГПа методом сдвига характеристических частот обертонов композитного ОАВ-резонатора.....	147
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	152
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	154
	СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ И СОКРАЩЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В РАБОТЕ	156
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	158

ВВЕДЕНИЕ

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 $Me1/Al_{1-x}Sc_xN/Me2/(100)$ алмаз с различным содержанием Sc ($Me1 = Al, Pt; Me2 = Mo, Pt$).
- 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 ($Me3 = Mo, Sc, Pt$) в 5-слойной системе $Me1/ASN/Me2/(100)$ алмаз/ $Me3$ 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 AlScN 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 $Me_1/AlScN/Me_2/(100)$ алмаз/ Me_3 в интервале частот до 20 ГГц. Минимальная эффективная толщина приращенного тонкого слоя Pt при таком измерении составляет 0,5 нм. Нелинейность зависимости частоты обертонов от толщины плёнки в 5-слойной системе $Me_1/AlScN/Me_2/(100)$ 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. Мультислоистая 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 Mo 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/Mo и Al/Al_{0,69}Sc_{0,31}N/Mo/(hkl) CTGS соответственно. Частотные зависимости затухания в Mo 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.

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, 11 статей в журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus, 2 статьи в сборниках конференций, 1 патент РФ).

Структура и объём диссертации:

Диссертация включает в себя введение, четыре главы, заключение, список терминов и список литературы.

В 1-ой главе 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.

Вторая глава 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, сделанных с помощью фотолитографии. 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). 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.

Для изучения твёрдых тел при высоком давлении методом СВЧ композитного ОАВ-резонатора было необходимо создание особого сенсора, способного выдерживать давления \sim 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). После напыления тонкоплёночного пьезоэлектрического преобразователя (ТПП) 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 "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" (ИИС КВДАН).

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 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 $5000 - 10000 \text{ мкм}^2$ (поперечные размеры $\sim 70 - 140 \text{ мкм}$). Однако следует подчеркнуть, что возбуждение таких резонаторов на АСН с КЭМС $\sim 0,3\%$ наблюдалось и при минимально исследованной апертуре 460 мкм^2 (поперечный размер $\sim 21 \text{ мкм}$). 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. Один из способов увеличить чувствительность сенсора – увеличение рабочей частоты самого резонатора. В связи с этим была проделана работа по возбуждению композитного ОАВ-резонатора на частотах до 40 ГГц. Возбуждение резонаторов с

разной апертурой в таком широком промежутке частот позволило выявить оптимальные апертуры для работы на различных частотах. Как правило резонаторы с меньшей апертурой более оптимальны для возбуждения на высоких частотах, нежели резонаторы с большей апертурой. Оптимальная апертура резонатора для возбуждения на частоте 0-30 ГГц $\sim 1500 \text{ мкм}^2$.

В 4-ой главе 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. 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. В результате осаждения пленки Pt наблюдался сдвиг частоты обертонов даже при эффективной толщине плёнки Pt в 3 Å, при этом сдвиг следовал имеющимся трендам. Зависимость добротности Q и сдвига частоты Δf от толщины плёнки Pt имеет сложный характер. Добротность на частоте в 19 ГГц возвращается практически к изначальному значению при толщине плёнки 100 нм, примерно соответствующему половине длины продольной волны в Pt. Такие же

по характеру зависимости наблюдались при напылении плёнок Sc. Точка перегиба кривой, наблюдаемая при соотношении $h = \frac{1}{4}\lambda$, 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.

В п. 4.3 рассматривается СВЧ акустического затухание в тонких плёнках Mo. Использовался ОАВ-сенсор со структурой Al/Al_{0,73}Sc_{0,27}N/Mo/(100) алмаз/Me. Плёнки Mo напыляли на свободную поверхность алмаза, после чего измеряли сдвиг частоты и добротность резонатора. Из этих данных рассчитывалось общее затухание в системе. Полученные зависимости, близки к $\alpha \sim f^2$ при напылении пленки Mo, в то время как в случае свободной поверхности алмаза эта зависимость близка к линейной. Такой зависимости связан с законом затухания Ахиезера.

В п. 4.4 рассматривается СВЧ акустическое затухание в монокристалле Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄ (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 Al/Al_{0,69}Sc_{0,31}N/Mo. Получившиеся резонаторы возбуждались до 6 ГГц включительно. Измерялись частоты и добротности обертонов. Полученные значения α на частоте 1 ГГц показывают, что затухание звука в кристаллах CTGS 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. 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. Частицы рубина внедрялись в поверхность гasketы под действием давления в КВД. Для создания обратной калибровки по сдвигу частоты обертона от давления данная гasketа была подвергнута сжатию до 30 ГПа, и полученные сдвиги частоты обертона были поставлены в соответствие рубиновой и алмазной шкалам.

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 $\alpha \rightarrow \alpha + \omega$. В Mo была исследована релаксация при высоких давлениях (12 ГПа) и зафиксирован проход акустической волны во вторую наковальню и обратно при давлениях ~ 3 ГПа.

В Заключение приведены основные выводы и результаты диссертационной работы.

ГЛАВА 1. АКУСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

1.1 Материалы для акустоэлектроники. Критерии выбора

В качестве основных материалов подложек и звукопроводов, применяемых в акустоэлектронике для создания функциональных устройств, таких как резонаторы, фильтры, линии задержки, чувствительные элементы сенсоров и т.п., в основном, используют различные пьезоэлектрические кристаллы. Очевидно, что критерии эффективности тех или иных кристаллов зависят от назначения акустоэлектронных устройств или пьезоэлектрических резонаторов (ПР). Исторически первым материалом для различных устройств радиотехники, электроники, гидролокации был α -кварц SiO_2 . Первоначально эксплуатировались такие его свойства, как пьезоэлектрический эффект и малые механические потери, обеспечивающие относительно высокую добротность ПР по сравнению с обычными LC -контурами. Позднее выяснилось, что определенные срезы кварца могут быть использованы для создания термокомпенсированных устройств. Действительно, кварц принадлежит к немногочисленной группе кристаллов, в которых имеется аномальная температурная зависимость одного или нескольких модулей упругости, в частности, для кварца аномально увеличивается с ростом температуры модуль C_{66} . Этого важного физического отличия оказалось достаточно, чтобы рассчитать и разработать ряд атермальных срезов и направлений распространения как для устройств на объёмных (ОАВ), так и на поверхностных (ПАВ) акустических волнах. Анализируя имеющиеся тенденции и практическую ценность применяемых в настоящее время объёмных монокристаллов пьезоэлектриков, можно выделить наиболее значимые качественные критерии [1]:

- 1) хорошие пьезоэлектрические свойства и высокая эффективность электромеханического преобразования;
- 2) наличие термостабильных срезов и направлений для объёмных и поверхностных акустических волн;

- 3) низкие потери на распространение акустических волн;
- 4) хорошие физико-химические и механические свойства (низкая растворимость в процессе химико-механической обработки, хорошие адгезивные свойства, твердость, стойкость к тепловым и механическим ударам);
- 5) технологические возможности производства крупных высококачественных кристаллов;
- 6) более низкая, по сравнению с аналогами, стоимость изделий.

Первые три наиболее важных позиции обусловлены атомно-молекулярным строением, вследствие чего поиск новых материалов, сочетающих названные свойства, остается неизменно актуальным. Известные в настоящее время кристаллы, имеющие такое сочетание – это α -кварц (и его структурные аналоги) и лангасит (и его структурные аналоги). Ряд кристаллов, изоморфных кварцу, дает примеры пьезоэлектрических материалов с номинально лучшими, по сравнению с кварцем, электромеханическими свойствами. Однако к настоящему времени отработанная технология получения крупных высококачественных высокочастотных кристаллов имеется только для α -кварца. Вследствие относительно низкого коэффициента электромеханической связи (КЭМС) наиболее успешным является применение α -кварца в узкополосных акустоэлектронных ПАВ-устройствах и высокостабильных пьезорезонаторах. Наличие $\alpha \rightarrow \beta$ перехода (573°C), происходящего с изменением объема, ограничивает возможности применений α -кварца в области высоких температур.

Повышенное значение КЭМС при условии термостабильности и малых акустических потерь расширяет возможности применений кристаллов в средне- и широкополосных устройствах. Так, благодаря более высокой, по сравнению с кварцем, электромеханической связи лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ в акустоэлектронных устройствах имеет более широкую полосу пропускания и в то же время, в отличие от танталата LiTaO_3 и ниобата лития LiNbO_3 , обладает температурной стабильностью. У кварца показатель ширины пропускания в зависимости от частоты основной волны составляет 0,1–0,3 %, у лангасита – от 0,3 до 1 % [1]. У

пьезоматериалов на основе танталата лития показатель ширины пропускания можно довести до 4 %. Однако вследствие низкой термостабильности в таких фильтрах необходимо подавлять паразитные сигналы, что приводит к усложнению и удорожанию всего устройства. Реально фильтры промежуточной частоты на основе лангасита могут быть сделаны примерно в десять раз меньше кварцевых при сопоставимой ширине пропускания и сравнимой термостабильности. Дополнительным преимуществом является возможность получения крупных монокристаллов из расплава с помощью относительно простой и эффективной технологии – метода Чохральского. Структура типа лангасита, в отличие от кварца, допускает множество изоморфных замещений, что позволяет надеяться на открытие новых материалов с лучшими физическими свойствами. В семействе кристаллов со структурой лангасита уже известны пьезоэлектрические материалы лангатат $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ и ланганит $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$, в которых достигнуты более высокие электромеханические параметры при более низких акустических потерях, в частности, меньшее акустическое затухание при более высоком КЭМС. Лангасит и его структурные аналоги стабильны и при высоких температурах, что имеет особое значение для разработки сенсоров в этой области. Возможности вариации составов с целью получения новых кристаллов в данном семействе еще далеко не исчерпаны. Однако объективно существуют сложность химического состава, отражающаяся в проблемах качества кристаллов, и сравнительно высокая стоимость компонентов для производства этих материалов.

Высококачественные монокристаллы ниобата и танталата лития выделяются среди других пьезоэлектриков самыми малыми потерями на распространение ОАВ и ПАВ при комнатных температурах, что позволяет успешно применять данный материал и в области СВЧ. Отсутствие термостабильности исключает их использование в узкополосных высокостабильных устройствах, но не мешает успешным применениям в акустоэлектронных линиях задержки сигнала, в сенсорах, в качестве ультразвуковых преобразователей в дефектоскопии и акустической микроскопии,

в акусто- и электрооптических устройствах. Перспективным является направление развития композитных слоистых материалов (с использованием танталата лития) для получения условий термостабильности при распространении поверхностных акустических волн. Однако вследствие более высокой температуры плавления, более высокой стоимости исходных компонентов сырья и менее выраженной электромеханической связи кристаллы танталата лития применяются реже ниобата лития. Необходимость поляризации образцов для достижения униполярного состояния требует дополнительных технологических затрат.

Кристаллы со структурой германо- и силикосилленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ обладают интересным сочетанием оптических и электромеханических свойств. В частности, высокая (кубическая) симметрия упрощает изготовление устройств, где используют акустические чистые моды, а малые скорости распространения ОАВ и ПАВ, присущие этим кристаллам, уменьшают размеры линий задержки сигналов. Однако их применения в акустоэлектронике, пьезотехнике и сенсорах оказались ограничены отдельными опытными разработками, прежде всего, вследствие низкой термостабильности. Существенной причиной является также технологическая недоработка кристаллов, вследствие чего наличие релаксационных аномалий затухания увеличивает поглощение акустических волн при комнатных температурах до значений, несколько превышающих соответствующие для ниобата или танталата лития. Определенные технологические проблемы создают сравнительно низкую твердость и малую стойкость к тепловому удару.

В последнее десятилетие имеется тенденция к миниатюризации и повышению операционных частот акустоэлектронных устройств, функционирующих на СВЧ. Составные (композитные) многочастотные резонаторы на объемных акустических волнах (далее – композитный ОАВ-резонатор; в англоязычной литературе High-overtone Bulk Acoustic Resonator, НВАР) относятся к классу акустоэлектронных устройств, которые отличаются от классических пьезоэлектрических резонаторов миниатюрными размерами и

высокой добротностью на СВЧ [2]. В композитных ОАВ-резонаторах используют монокристаллические высокочастотные подложки, например α -кварц, монокристаллический кремний, лейкосапфир Al_2O_3 и др., и тонкоплёночные пьезоэлектрические преобразователи (ТПП) для возбуждения волн. Применение алмазных подложек в акустоэлектронных устройствах имеет потенциальные перспективы благодаря самой высокой скорости объёмных и поверхностных акустических волн и сравнительно низкому уровню акустического затухания в алмазе. В начале XXI в. быстрое развитие технологии производства синтетических алмазов как методом CVD (Chemical Vapor Deposition – осаждение из газовой фазы), так и НРНТ (High Pressure High Temperature – высокие давления и температуры) позволило получать качественные поли- и монокристаллические алмазы для оптических и полупроводниковых устройств. В России ведущей организацией по производству синтетических алмазов является ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов», в котором к настоящему времени производят монокристаллические алмазы Па типа (высокочистые диэлектрики) и Пв типа (легированные бором полупроводники) массой до 7 карат, из которых можно изготовить подложки с поперечными размерами до 8 мм [3]. НРНТ Па типа алмазные подложки с поперечными размерами 10×10 мм в России производят также в компании ООО «НЬЮ ДАЙМОНД ТЕХНОЛОДЖИ» [4]. Большой прогресс в области производства алмазов достигнут в КНР (несколько млн. карат/год).

Благодаря более низкой стоимости и возможности получить крупноразмерные подложки более востребованными к настоящему времени оказались CVD алмазы. Получение крупных CVD монокристаллов (до 10 и более мм поперечного размера) также освоено в ФГБНУ ТИСНУМ. Первые измерения акустических свойств таких алмазов показали, что скорости ОАВ в них не отличаются от значений, полученных в НРНТ алмазах. Тем самым, мировая и отечественная практика показывает, что развитие технологий делает

монокристаллы алмаза вполне доступными для изготовления высокодобротных СВЧ акустоэлектронных устройств.

Необходимым компонентом композитных устройств акустоэлектроники являются тонкоплёночные пьезоэлектрические материалы. Тонкоплёночные пьезоэлектрические преобразователи в таких устройствах можно реализовать на основе сульфида кадмия CdS, оксида цинка ZnO, нитрида алюминия AlN и др. Единственной организацией в России, которая разработала технологию и применяет материалы на основе изоструктурного AlN нитрида алюминия-скандия $Al_{1-x}Sc_xN$ (ASN), является ФГБНУ ТИСНУМ. Показано, что нитрид алюминия-скандия имеет коэффициент электромеханической связи на порядок больший, чем у нитрида алюминия, проявляет высокую термостабильность и пригоден для возбуждения акустических волн СВЧ и КВЧ (до 40 ГГц) диапазонов [5].

1.2 Типы акустических волн, применяемых в качестве операционных мод в акустоэлектронных сенсорах. Методы возбуждения

В твёрдых телах получены и исследованы различные типы акустических волн, так или иначе востребованных в акустоэлектронике и сенсорах. Их многообразие зависит от формы и размеров образцов, которые могут иметь как гомо-, так и гетерогенную структуру, направлений распространения и срезов в кристаллах и др. Далее будут рассмотрены акустические волны, наиболее востребованные в качестве операционных мод в акустоэлектронных устройствах.

Наиболее известны объёмные акустические волны продольного и сдвигового типов, являющиеся нормальными модами в спектре колебаний кристаллической решётки. Считают, что размеры образцов в этом случае много больше длины волны. Область их практического применения – от инфразвуковых частот до терагерцового диапазона частот. Закон дисперсии таких волн принимают в континуальном приближении, т.е. скорость звука не зависит от частоты. Конечность размеров образцов накладывает определённые ограничения на спектр мод. Так, для пластин, толщина которых сравнима с длиной волны, возникают нормальные моды – волны Лэмба, распространение которых

происходит в акустическом волноводе, вследствие чего имеется частотная дисперсия скоростей таких волн. Поверхностные акустические волны (ПАВ) рэлеевского типа (R-волны) распространяются на твёрдых телах любой симметрии, причем в самом простом случае изотропной среды смещения частиц колеблются по эллипсу в сагиттальной плоскости, состоят из парциальных вертикальной и горизонтальной компонент, сдвиг фаз между которыми равен 90° . Скорость R-волны меньше, чем скорость медленной сдвиговой волны в том же направлении кристалла из-за того, что на поверхности частицы среды связаны слабее, чем внутри объема. Поэтому амплитуда волны Рэлея убывает вглубь материала по экспоненциальному закону, вследствие чего ее энергия локализуется в приповерхностной области вплоть до глубины в несколько длин волн. Основными параметрами распространения ПАВ рэлеевского типа в пьезоэлектриках, которые нужно принимать во внимание при оценке перспективности применения того или иного материала, являются: скорость v_R , ее температурный коэффициент TK_{v_R} , угол отклонения потока энергии θ , акустическое затухание и эффективный коэффициент электромеханической связи (КЭМС), вычисляемый из соотношения:

$$k_R^2 = 2 \frac{v_R - v_{RS}}{v_R} = 2 \frac{\Delta v_R}{v_R}. \quad (1.1)$$

В (1.1) v_R – скорость ПАВ на свободной поверхности, $v_{RS} < v_R$ – скорость той же волны на «закороченной» поверхности с бесконечно тонким слоем совершенного проводника [6]. Данный коэффициент позволяет оценить эффективность преобразования ПАВ на пьезоэлектрической подложке с помощью встречно-штыревого преобразователя (ВШП).

Очевидным ограничением при создании ПАВ-устройств акустоэлектроники является возможность использовать ВШП только в пьезоэлектрических кристаллах. Однако с развитием технологии тонких пьезоэлектрических пленок с высоким КЭМС (AlN, ZnO и др.) ВШП успешно применяются в слоистых структурах с непьезоэлектрическими подложками, имеющими высокие

акустические характеристики. Важным параметром ВШП является частота синхронизма:

$$f_0 = \frac{v_R}{2d}, \quad (1.2)$$

где d – период решетки ВШП. В случае, если частота внешнего сигнала совпадает с f_0 , то поверхностные волны, излучаемые каждой парой штырей, складываются в фазе, и преобразователь обладает наибольшей эффективностью. Минимальное количество электродов – два. Увеличение числа пар штырей уменьшает полосу пропускания, и такой ВШП можно использовать как узкополосный фильтр, благодаря чему даже кристаллы с малой электромеханической связью успешно применяются как основа для узкополосных фильтров и ПАВ-резонаторов. Напротив, кристаллы – сильные пьезоэлектрики – такого ограничения не имеют. ВШП со специально рассчитанными аподизированными решетками позволяют реализовать фильтры с той или иной заданной амплитудно-частотной характеристикой. При использовании ПАВ-устройств, в особенности на СВЧ, необходимо учитывать вносимые потери. Наибольший вклад дают потери на распространение ПАВ, которые определяются, в основном, тремя механизмами:

- 1) взаимодействием ПАВ с тепловыми фононами;
- 2) рассеянием на дефектах кристаллической структуры и на нарушениях поверхности звукопровода;
- 3) преобразованием части энергии ПАВ в продольную волну, излучаемую в воздух над звукопроводом.

Первый механизм связан с фундаментальным фонон-фононным взаимодействием и, следовательно, со строением кристалла. Частотная зависимость коэффициента потерь в этом случае является квадратичной [7]:

$$\alpha_{\text{ф-ф}} = 8,7 \frac{\omega^2 \eta_{\text{эфф}}}{\rho_0 v_R^3} \left(\frac{\text{дБ}}{\text{см}} \right), \quad (1.3)$$

где $\eta_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент вязкости материала, ρ_0 – плотность материала подложки. Второй механизм можно минимизировать выбором

высококачественных кристаллов и соответствующей полировкой поверхности. Третий механизм – воздушную нагрузку – устраняют вакуумированием или помещением акустоэлектронного устройства в атмосферу легкого газа. Однако такие меры ухудшают массогабаритные характеристики и удорожают ПАВ-устройства.

В некоторых направлениях кристаллов имеются особенности в распространении поверхностных волн, связанные с частичным излучением энергии наклонно к поверхности. Такие волны получили наименование оттекающих. Модификация граничных условий для замедления волны вблизи поверхности – размещение захватывающей энергию решетки, или создание ребристой поверхности, или напыление пленки в пространстве между ВШП, приводит к образованию поверхностно-поперечных волн (ППВ, SH_n), имеющих простую структуру: вектор смещения располагается перпендикулярно направлению распространения и параллельно поверхности. ППВ имеет значительную глубину проникновения. Отмечают сходство данных волн и поверхностной волны Гуляева–Блюстейна (ВГБ) [8-10], имеющей аналогичную простую структуру и скорость, близкую к скорости нормальной сдвиговой волны в данном направлении с таким же вектором поляризации. Локализация энергии ВГБ вблизи поверхности обусловлена исключительно наличием пьезоэффекта, причем глубина проникновения связана с коэффициентом электромеханической связи: чем больше КЭМС, тем меньше волна проникает вглубь. Для однородной среды с аналогичной упругой симметрией без пьезоэффекта ВГБ не существует. В слоистой структуре, состоящей из подложки и плёнки с соотношением скоростей сдвиговых ОАВ $V_{\text{подложки}} > V_{\text{плёнки}}$, существует волна Лява, также являющаяся частным случаем ППВ. В отличие от однородной среды, здесь имеется частотная зависимость скорости.

Применение ВШП оказалось чрезвычайно удачным техническим решением проблем возбуждения и регистрации ПАВ, что привело, по сути, к разработке целых классов новых акустоэлектронных устройств и явилось основой

акустоэлектроники в ее практических приложениях вплоть до настоящего времени. Встречно-штыревой преобразователь создает вблизи поверхности пьезоэлектрика пространственно-неоднородные переменные во времени электрические поля, которые вызывают локальные упругие напряжения, образующие волну (рис. 1.1) [11].

Действительно, по сравнению с применявшимися ранее методами возбуждения и регистрации ПАВ, например, с помощью клиновидного или гребенчатого преобразователей [12], ВШП не производит контактного давления, может работать при высоких температурах и в вакууме, точно воспроизводится с помощью фотолитографии. Его длина вдоль направления распространения может быть увеличена с целью расширения активной зоны и улучшения акустического пучка.

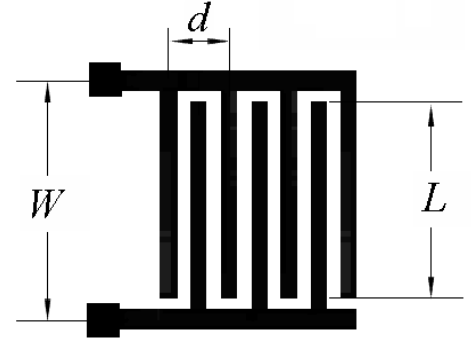


Рис. 1.1. Однородный ВШП. W – апертюра преобразователя, d – период, L – ширина акустического пучка.

электромеханического преобразования в кристаллах с малым КЭМС. Некоторые проблемы представляет собой двунаправленность излучения ПАВ простыми однородными ВШП, вследствие чего удается использовать только половину энергии излученной упругой волны. Однако появились разработки таких конструкций ВШП, где, например, однонаправленность излучения достигается благодаря разнице в коэффициентах отражения от электродов разной толщины или изготовленных из различных материалов [13]. В работе [14] описаны однонаправленные ПАВ-преобразователи для полосы 10 ГГц. Ширина электродов равна 0,15 мкм. Минимальные вносимые потери фильтра, выполненного на 128-градусном YX-срезе ниобата лития, составили -12 дБ.

В последние годы отмечается повышенный интерес к волнам Лэмба, как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения, в том числе, как операционных мод в акустических сенсорах. Волны Лэмба можно возбуждать с помощью ВШП, как и поверхностные волны в пьезоэлектриках и в пьезоэлектрических слоистых

структурах (ПСС). При этом важным преимуществом волн Лэмба является меньшее, в особенности на СВЧ, акустическое затухание, по сравнению с ПАВ. Особенностью волн Лэмба, относящихся к классу нормальных мод в пластинах, является волноводное распространение и, как следствие, дисперсия фазовых скоростей. Различают симметричные S_n и антисимметричные A_n волны Лэмба ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$), образующие бесконечное число дисперсионных ветвей, характер которых зависит от толщины пластины и ее упругих свойств. Детальное изучение таких волн было произведено в работе [12], где, в частности, сформулированы условия критических частот, ниже которых конкретные моды волн Лэмба не возбуждаются. В работе [15] выполнено экспериментальное исследование дисперсии моды A_0 в алмазе и графите при помощи акустического микроскопа. Авторы [16] исследовали волны Лэмба в тонкой CVD алмазной пленке, возбуждаемые при помощи лазера на иттрий-алюминиевом гранате (ИАГ) в диапазоне частот 0 – 20 МГц; проводились температурные исследования A_0 моды Лэмба в интервале температур 30 – 250 °С. Теоретическое исследование особенностей распространения волн Лэмба, включая эффект гибридизации, было выполнено авторами [17–19] для пьезоэлектрических пластин ниобата и танталата лития. В частности, было отмечено, что КЭМС волн Лэмба и поверхностно-поперечных SH_n волн могут быть существенно больше, чем для волн Рэлея в тех же кристаллах. В работе [20] выполнено модельное исследование дисперсии параметров распространения нулевых и высших мод Лэмба в пластинке нитрида алюминия с металлизацией в виде решетки. Наличие паразитных пиков (ингармоник), обусловленных возбуждением волн Лэмба в тонкоплёночном (мембранном) ОАВ-резонаторе (в англоязычной литературе – Film Bulk Acoustic Resonator, FBAR), отмечено авторами [21]. Теоретическое исследование дисперсии мод A_0 и S_0 в слоистой структуре, состоящей из пьезоэлектрического слоя, нанесенного на алмаз, выполнено в [22], где произведен расчет для пьезоэлектрического слоя оксида цинка ZnO. Рассчитана дисперсия нулевых мод для различных толщин слоев ZnO и алмаза. Показано, что при увеличении относительной толщины алмазной пластины мода A_0 имеет выраженный

максимум, в то время как для моды S_0 наблюдается монотонное уменьшение скорости при росте частоты. Более детальное изучение моды S_0 в структурах AlN/алмаз, AlN/SiC, AlN/Si производилось в работе [23], где также учитывались различные варианты нанесения ВШП на слоистую структуру пьезоэлектрик/кристалл. В работе [24] исследовано большое количество ПСС на основе пластин ST-среза кварца, покрытых плёнками ZnO и AlN, и вариантов возбуждения SH-волн и волн Лэмба посредством ВШП. Авторы [25] на примере пластины пьезоэлектрического кристалла LiNbO_3 рассмотрели особенности генерации волн Лэмба с помощью ВШП. В работе [26] рассмотрена теоретическая основа распространения упругих волн в слоистой пьезоэлектрической структуре и в качестве примера получены результаты для алмазного волновода “Me/ZnO/Me/алмаз”. Расчёт дисперсии фазовых скоростей волн Лэмба в структуре “Al/AlN/Mo/(100) алмаз” был сделан в работе [27]. Особенности возбуждения волн Лэмба встречно-штыревым преобразователем в слоистой структуре Al-ВШП/AlN/(001)[110] алмаз вплоть до частот ~ 8 ГГц были рассмотрены в работах [28, 29]. В частности, акустическое затухание волн Лэмба оказалось значительно ниже, чем для ПАВ, распространяющихся на той же алмазной подложке и возбуждаемых тем же ВШП. В работе [29] авторы предложили и исследовали резонатор на волнах Лэмба с поперечным возбуждением на тонкой пластине ниобата лития на частоте ~ 5 ГГц. Возбуждались антисимметричные моды Лэмба A_1, A_2, \dots, A_9 . По мнению авторов, данное устройство открывает возможность для реализации широкополосных фильтров с низкими вносимыми потерями в диапазоне 3–6 ГГц для 4G/5G поколений мобильных телефонов.

Развитие технологий напыления высококачественных пленок привело к созданию сэндвич-структур, в которых в полной мере удастся сочетать полезные свойства различных пьезо- и непьезоэлектрических материалов. Так, в работе [30] исследованы характеристики структуры пьезоэлектрик/алмаз/Si. На монокристаллическую подложку кремния напылялась поликристаллическая алмазная пленка, а на нее – пьезоэлектрическая пленка оксида цинка, или

ниобата, или танталата лития. В данной слоистой композитной структуре имеет место распространение высокоскоростной поверхностной волны Сезавы, представляющей собой высшую моду волны Рэлея. Известно, что кристаллы алмаза обладают самыми высокими значениями скоростей звука. Поэтому в описанных устройствах получено рекордное значение скорости ПАВ (~ 10500 м/с). Благодаря этому ПАВ-фильтр с периодом решетки ВШП 1 мкм будет работать на частоте 2,5 ГГц, тогда как для работы ПАВ-устройств с ранее известными материалами для достижения этой частоты необходимо использовать ВШП с периодом решетки 0,3–0,4 мкм, что гораздо сложнее с технологической точки зрения (рис. 1.2).

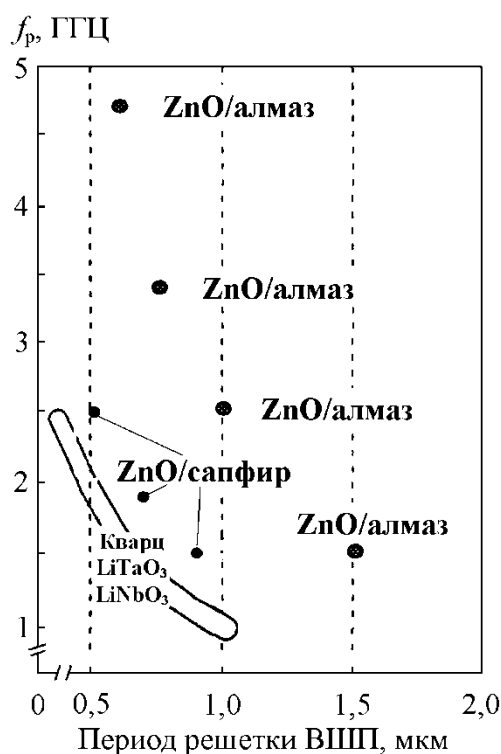


Рис. 1.2. Соотношение между резонансной частотой и периодом решетки ВШП для различных материалов.

Отсюда можно сделать вывод о несомненной перспективности композитных ПАВ-устройств в СВЧ-диапазоне 2,5–5 ГГц с подложками из алмаза. Было также показано, что напыление пленки SiO₂ в структуре SiO₂/ZnO/ВШП/алмаз/Si при определенных значениях толщины SiO₂ приводит к нулевому температурному коэффициенту времени задержки. Скорость ПАВ при

этом уменьшается с увеличением толщины SiO_2 и с увеличением толщины ZnO . Температурная компенсация в данной структуре была использована для разработки ПАВ-резонаторов с центральными частотами 2,488–3,061 ГГц, имеющих основные характеристики выше, чем у ПАВ-резонаторов, изготовленных с применением *ST*-среза кварца [31].

1.3 Характеристики акустоэлектронных сенсоров и примеры реализации

В качестве основной характеристики чувствительности акустоэлектронных резонансных сенсоров используют сдвиг частоты, происходящий в результате анализируемого физико-химического или иного воздействия. Чем выше операционная частота, тем выше будет чувствительность сенсора. Однако надо иметь в виду, что при этом должна сохраняться достаточно высокая добротность резонансного пика той или иной операционной моды. Фактически в качестве сенсорного элемента можно использовать различные типы пьезоэлектрических ОАВ- и ПАВ-резонаторов, композитных ОАВ-резонаторов, а также резонаторов, использующих другие типы колебаний. По возможности возбуждения на разных частотах различают низкочастотные (1 кГц ... 1 МГц), высокочастотные (1 ... 400 МГц) и СВЧ (> 400 МГц) акустические резонаторы. Принципиальным является то обстоятельство, что весь диапазон частот не может быть перекрыт с помощью резонаторов какого-либо одного типа. Наиболее хорошо изученными с теоретической и экспериментальной точек зрения являются низкочастотные резонаторы, колеблющиеся по длине в поперечном электрическом поле, а также высокочастотные толщинные и толщинно-сдвиговые резонаторы. В первых используют продольные ОАВ-моды (L-волна), для вторых – продольные и сдвиговые (S-волна) моды соответственно. Прогресс в развитии ОАВ-резонаторов происходил не только на путях поиска новых кристаллических срезов или выбора тех или иных типов колебательных мод, но и за счет обновления технологий изготовления. Так, в 90-х гг. XX в. с помощью различных технологических приемов были реализованы ОАВ-резонаторы мембранного типа (с обратной меза-

структурой), которые позволили к тому времени резко – до 400 МГц – поднять основную резонансную частоту [32]. Отметим, что данная область частот ранее перекрывалась ПАВ-резонаторами. Технические параметры объемных резонаторов с обратной меза-структурой оказались достаточно высокими, а их мелкосерийное производство не требует применения фотолитографии – технологии, рентабельной на больших сериях устройств.

Фактически в каждой области деятельности имеется потребность в сенсорах различных величин и назначения. Сегодня интерес исследователей к разработке новых принципов и конструкций датчиков велик как никогда, что связано с широким и повсеместным внедрением микрокомпьютерного управления разнообразными системами и процессами. Часто одна и та же измеряемая величина u может определяться с помощью датчиков, функционирующих, возможно, на разных принципах. Для сравнения эффективности применения тех или иных датчиков удобно воспользоваться классификационной схемой сенсоров, приведенной в [33]. Вне зависимости от принципа действия, можно назвать наиболее общие важные аспекты функционирования и применения сенсоров:

1. **Чувствительность** – электрический выходной сигнал, возникающий в ответ на единичное входное воздействие измеряемой величины. Для резонансных сенсоров чувствительность S представляется соотношением

$$S = \frac{\Delta f / f_p}{u} \quad (1.4)$$

где Δf – сдвиг частоты резонатора в результате воздействия на величину u , а f_p – частота резонанса, на которой измеряют сдвиг Δf .

2. **Диапазон измеряемой величины**

3. **Кратковременная и долговременная стабильность** – флуктуация измеряемой величины в течение времени измерения. Если время измерения короче, чем 10 с, имеется в виду кратковременная стабильность.

4. **Разрешение** – мера способности датчика различать почти равные значения измеряемой величины. Иногда используют понятие порога – наиболее низкого уровня надежного измерения.

5. **Селективность**

6. **Скорость отклика**

7. **Условия функционирования**

8. **Предельные значения параметров окружающей среды**

9. **Срок службы**

10. **Формат выходного сигнала**

11. **Стоимость, размеры, вес**

Приведем также список измеряемых величин ***и*** (в алфавитном порядке):

1. АКУСТИЧЕСКИЕ

1.1. Амплитуда волны, фаза, поляризация, спектр.

1.2. Скорость волны.

1.3. Акустическое затухание, добротность

2. БИОЛОГИЧЕСКИЕ

2.1. Биомасса (определение, концентрация, состояние).

3. ХИМИЧЕСКИЕ

3.1. Компоненты (определение, концентрация, состояние).

4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ

4.1. Заряд, ток.

4.2. Потенциал, разность потенциалов.

4.3. Электрическое поле (амплитуда, фаза, поляризация, спектр).

4.4. Проводимость.

4.5. Диэлектрическая проницаемость.

5. МАГНИТНЫЕ

5.1. Магнитное поле (амплитуда, фаза, поляризация, спектр).

5.2. Магнитный поток.

5.3. Магнитная восприимчивость.

6. МЕХАНИЧЕСКИЕ

- 6.1. Позиционирование (линейное, угловое).
- 6.2. Скорость.
- 6.3. Ускорение.
- 6.4. Сила.
- 6.5. Механическое напряжение, давление.
- 6.6. Деформация.
- 6.7. Масса, плотность.
- 6.8. Вращающий момент.
- 6.9. Скорость потока, массовый расход.
- 6.10. Форма, неровность, ориентация.
- 6.11. Жесткость, податливость.
- 6.12. Вязкость.
- 6.13. Кристалличность, структурная целостность.

7. ОПТИЧЕСКИЕ

- 7.1. Амплитуда волны, фаза, поляризация, спектр.
- 7.2. Скорость волны.

8. РАДИАЦИЯ

- 8.1. Тип.
- 8.2. Энергия.
- 8.3. Интенсивность.

9. ТЕПЛОВЫЕ

- 9.1. Температура.
- 9.2. Тепловой поток.
- 9.3. Теплоемкость.
- 9.4. Теплопроводность.

Большинство из названных измеряемых величин прямо или косвенно могут быть определены с помощью статических пьезоэлектрических, пьезорезонансных или акустоэлектронных сенсоров.

В композитных ОАВ-резонаторах и сенсорах используют монокристаллические высокочастотные подложки и тонкоплёночные пьезоэлектрические преобразователи для возбуждения волн. На основе таких резонаторов могут быть созданы, например, СВЧ генераторы с низким уровнем фазовых шумов [34]. В качестве материала подложки в работе [35] использовали сапфир, кремний и плавленый кварц. Для оценки качества резонаторов принято использовать параметр качества в форме $Q \times f$. Для подложки из сапфира максимальное значение $Q \times f$ составило $\sim 1,1 \cdot 10^{14}$ Гц, в то время как для кремниевой подложки $Q \times f = 8,5 \cdot 10^{12}$ Гц (частоты не превышали 4,5 ГГц). Как показано в работе [36], применение синтетического алмаза в качестве подложки композитного ОАВ-резонатора и ГПП из нитрида алюминия позволило увеличить рабочие частоты композитных ОАВ-резонаторов на основе ПСС “Me1/AlN/Me2/(100) алмаз” до 10 ГГц с параметром качества $Q \times f \sim 10^{14}$ Гц. В работе [37] композитный ОАВ-резонатор был использован для измерений добротности и оценки акустического затухания α алмаза в области СВЧ до 10 ГГц. Было показано, что в алмазе в окрестности 1 – 1,5 ГГц наблюдается смена режима затухания от механизма Ахиезера к механизму Ландау-Румера. Для последнего, в основном, актуальны трёхфононные процессы, благодаря чему акустическое затухание алмаза при комнатной температуре возрастает пропорционально первой степени частоты $\alpha \sim f$, а добротность не зависит от частоты. Поскольку в известных материалах при комнатных температурах обычно выполняется закон $\alpha \sim f^2$ (механизм Ахиезера), был сделан вывод о том, что монокристаллический алмаз можно успешно использовать и на более высоких частотах. Дальнейшее развитие исследований в области композитных ОАВ-резонаторов на основе ПСС Me1/AlN/Me2/(100) алмаз и Me1/(Al,Sc)N/Me2/(100) алмаз привело к достижению рекордных на тот момент значений операционных частот ~ 20 ГГц [38, 39]. Показано, что замена нитрида алюминия на нитрид алюминия-скандия $Al_{1-x}Sc_xN$ (ASN) приводит к более эффективному возбуждению композитных ОАВ-резонаторов и увеличению эффективного КЭМС. Недавние

результаты, опубликованные в работе [5], показывают, что композитные ОАВ-резонаторы на алмазных подложках с пьезоэлектриком ASN возбуждаются на частотах от 1 до 40 ГГц (диапазон крайне высоких частот, КВЧ) с сохранением добротности ~ 10000 при комнатных температурах. Последнее особенно важно с прикладной точки зрения. Было достигнуто значение параметра качества $Q \times f \sim 4 \cdot 10^{14}$ Гц. Отметим, что пьезоэлектрическая плёнка ASN оказалась вполне пригодной для возбуждения столь высоких частот. Известно также, что возбуждение продольных и сдвиговых объёмных акустических волн в монокристаллах кварца было получено ранее для сдвиговых ОАВ на частоте 75 ГГц [40], и продольных – на 114 ГГц [41]. Однако в обеих работах гиперзвуковые исследования производились при температуре жидкого гелия. Упругие волны испытывали при этом очень большое затухание, пропорциональное ωT^4 (ω – циклическая частота), так что наблюдение на частоте 75 ГГц оказалось практически ограничено температурой ~ 33 К, а на частоте 114 ГГц – температурой ~ 12 К. Тем не менее, такое продвижение в область КВЧ впервые обозначило возможность достижения условия примерного равенства энергий "внешнего" и теплового фононов $hf \sim kT$ (h – постоянная Планка, f – частота колебаний внешнего фонона, k – коэффициент Больцмана). Вообще, исследования на столь высоких частотах с применением пьезоэлектриков представляют собой редкое исключение и, насколько нам известно, относятся только к области гелиевых температур. Большинство исследований распространения гиперзвуковых волн в кристаллах с наименьшим уровнем акустического затухания проводились на частотах до 10 ГГц. Так, в чистом и легированном монокристаллическом оксиде алюминия – корунде Al_2O_3 исследовано СВЧ акустическое затухание при температурах ниже 100 К и на частотах до 3 ГГц [42]. Показано, что имеется резкая температурная зависимость α при низких температурах, и затухание растёт с увеличением концентрации Cr. Автор [43] исследовал затухание ОАВ в Al_2O_3 на частоте 1 ГГц и при температурах 4,2 – 300 К. Имеется резкое возрастание затухания в диапазоне 30 – 100 К, при комнатных

температурах $\alpha = 0,2$ дБ/см. Авторы [44] провели систематическое исследование монокристаллов ИАГ с примесями на частотах 0,5 – 9,4 ГГц в интервале температур 4,2 – 700 К, используя для возбуждения продольных акустических волн тонкоплёночные пьезоэлектрические преобразователи из ZnO. В чистых кристаллах ИАГ при температурах ниже 60 – 70 К наблюдался режим затухания по механизму Ландау-Румера $\alpha \sim \omega T^4$, при $T > 100$ К он сменился механизмом Ахиезера, где $\alpha \sim \omega^2$. В ИАГ с примесями наблюдалось уменьшение затухания, связанное, как полагают авторы, с уменьшением ангармонического параметра Грюнайзена (ПГ). В работе [45] указано, что акустическое затухание продольной волны при комнатных температурах даже в лучших материалах, таких как сапфир, ИАГ и шпинель, на частоте 10 ГГц превышает 20 дБ/см и будет возрастать с ростом частоты по квадратичному закону. В работе [37] рассчитанное исходя из измерений добротности композитного ОАВ-резонатора с продольной операционной модой в направлении [100] затухание в алмазе при комнатной температуре, экстраполированное к значению 10 ГГц, имеет величину 9 дБ/см и будет возрастать в зависимости от частоты по более слабому линейному закону. Тем самым монокристаллический алмаз принципиально будет более перспективным материалом для диапазонов СВЧ и КВЧ.

В работах [30, 46] исследовано распространение ПАВ Рэлея на подложках из CVD алмаза. Поверхностная волна Сезавы с частотой 1,35 ГГц использована для ПАВ-резонатора на основе структуры «ВШП/AlN/CVD алмаз» [47]. Характерно, что более высокое значение фазовой скорости и коэффициента электромеханической связи моды Сезавы сделало ее наиболее предпочтительной для применения в композитных акустоэлектронных устройствах на базе ПСС.

Сравнение акустических свойств поли- и монокристаллов как материалов подложки показывает преимущество последних, особенно с точки зрения затухания акустических волн на СВЧ. Благодаря самой высокой среди известных материалов теплопроводности алмаза его применение в качестве подложки по сравнению с известным пьезоэлектриком LiTaO₃ существенно улучшает

надёжность ПАВ-устройств: деградация ВШП происходит при заметно более высоких уровнях мощности входного сигнала [48]. Одним из важнейших направлений применения алмаза в акустоэлектронике является создание устройств с максимально возможными операционными частотами. К настоящему времени были разработаны прототипы ПАВ-устройств на слоистой структуре «SiO₂/ВШП/ZnO/алмазная плёнка» с рабочими частотами от 2 до 10 ГГц с использованием высших мод [31, 49 – 53]. В работе [54] на основе слоистой структуры «SiO₂/ВШП/AlN/алмазная плёнка» был разработан двухпортовый ПАВ-резонатор на одной из высших мод Сезавы с центральной частотой 6,35 ГГц, вносимыми потерями 6,6 дБ (0,03 дБ/λ), добротностью 450 и ТКЧ = 6,8·10⁻⁶ 1/град. Авторы [55] исследовали акустические свойства ПАВ-устройств (однопортового резонатора и линии задержки) на основе слоистой структуры «SiO₂/AlN/монокристаллическая алмазная плёнка/монокристалл алмаза». Однопортовый резонатор показал добротность $Q = 874$ на частоте 1,56 ГГц, что превышает добротность аналогичного устройства на поликристаллической алмазной плёнке. Авторами [56] были заявлены высокие параметры ПАВ-устройства на основе слоистой структуры «AlN/монокристаллический алмаз».

Как следует из сложившейся современной практики исследований и применений непьезоэлектрических кристаллов с малым уровнем акустического затухания в качестве подложек и звукопроводов, для возбуждения гиперзвуковых волн в них чаще всего применяют ТПП на основе ZnO и AlN. Нитрид алюминия оказался более приемлемым, когда требуется проводить исследования в высокотемпературной области до 1000 К. ТПП на основе нитрида алюминия-скандия показали значительно более высокую электромеханическую связь и эффективны вплоть до возбуждения частот КВЧ диапазона вплоть до 40 ГГц [5]. Поэтому совершенствование качества пьезоэлектрических плёнок принципиально важно для дальнейшего развития композитных акустоэлектронных устройств. Следует принять во внимание работу [57], где композитный ОАВ-резонатор на карбиде кремния был изготовлен с использованием сложной технологии

молекулярно-лучевой эпитаксии слоёв, что позволило синтезировать монокристаллическую пьезоэлектрическую плёнку GaN в структуре Al/GaN/NbN/SiC, согласованной по акустическому импедансу слоёв. Однако результаты возбуждения эпитаксиального композитного ОАВ-резонатора на частотах максимально до 17 ГГц приведены лишь для температуры 7,2 К. Такие резонаторы могут представлять особый интерес как источники высокочастотных фононных мод, которые можно использовать для взаимодействия и управления кубитами. Данный подход является предметом нового направления – квантовой акустодинамики (КАД). Использование фононов имеет решающее преимущество, поскольку скорость фононов в кристаллических решетках в $\sim 10^5$ раз меньше скорости электромагнитных волн. Меньшая скорость даёт возможность квантовым состояниям и, таким образом, квантовой информации, сохраняться в течение значительно более длительного времени, поскольку фононный резонатор имеет высокую добротность. Применение таких резонаторов позволяет изготавливать chip-scale микросхемы, которые могут быть легко адаптированы для использования в качестве источников фононов в КАД-системах. В недавних исследованиях были успешно продемонстрированы различные комбинации материалов, преобразователей, фононных мод и типов кубитов, и показано, что композитный ОАВ-резонатор является основным кандидатом в качестве компактного микромасштабного источника фононов с малыми потерями [58, 59].

Авторы [60] методом дифракции отражённых быстрых электронов исследовали глубину нарушенного слоя в монокристаллических алмазных пластинах, который может возникать в результате абразивной обработки. Однако сравнение картин Кикучи-линий, полученных для естественных граней и подвергнутых абразивной обработке алмазных пластин, показало отсутствие различий. Поэтому сделан вывод об уникальной среди известных материалов особенности алмаза – практическом отсутствии нарушенного слоя в результате абразивной обработки. Это обстоятельство особенно важно с точки зрения выработки критерия качества алмазных пластин как подложек.

Особенности захвата акустической энергии в композитных ОАВ-резонаторах с подложками из кубических монокристаллов были теоретически и экспериментально исследованы в работах [61, 62]. Экспериментальное и модельное исследование захвата энергии в таких резонаторах на основе ПСС Al/(001) AlN/Mo/(100) алмаз было выполнено в работах [63, 64]. Предложен волноводный критерий степени захвата.

В работе [65] было показано, что в композитных ОАВ-резонаторах с ограниченными латеральными размерами ТПП при некоторых условиях возбуждаются паразитные резонансные пики (ингармоники), связанные с волнами Лэмба в ПСС, которые могут приводить к искажению полезного сигнала ОАВ-обертонов. Практически данные искажения на тех или иных частотах будут всегда существовать в широкополосных резонансных системах, какими являются композитные ОАВ-резонаторы. С точки зрения методики измерения добротности резонансных пиков на уровне -3 дБ наложение ингармоник на сигнал данного обертона приводит к уширению пика и к занижению значения добротности. Поэтому вопросы подавления или дискриминации влияния ингармоник в композитных СВЧ ОАВ-резонаторах остаются актуальными.

Существует много специализированных сенсорных устройств, применяемых в физике, биологии и химии. Благодаря развитию современных технологий стало возможным регистрировать адсорбцию одной молекулы газа. Используя сдвиг частоты кантилевера в зависимости от массовой нагрузки, было получено значение массы вируса натуральной оспы, составляющее около 12 фемтограм [66]. Авторы [67] описали применение наноэлектромеханической системы (НЭМС) для сверхчувствительного определения массы и измерили массу пленки Au с разрешением около нескольких аттограмм. Такой тип сенсора особенно чувствителен к условиям эксперимента, таким как высокий вакуум и точный контроль температуры при низких температурах. Особой проблемой таких сенсоров является одноразовое использование сенсорного элемента. Поэтому существует вопрос поиска аналогов, которые будут проще в

производстве и удобнее в практическом смысле. Так, акустоэлектронные сенсоры массы, толщины и др. обладают рядом важных преимуществ.

Самым известным и хорошо исследованным на сегодня акустоэлектронным устройством для измерения массы и толщины тонких пленок являются кварцевые микровесы (в англоязычной литературе – Quartz Crystal Microbalance, QCM) [68]. Оно состоит из кварцевой пластины с металлическими электродами, нанесенными на основную поверхность, т.е. имеется пьезоэлектрический резонатор с продольными или поперечными объемными акустическими волнами в качестве операционных мод. В основе работы данного типа сенсоров лежит измерение смещения частоты кварцевого резонатора при нанесении покрытий. Приведённая массовая чувствительность изменяется в пределах $10^{-8} - 10^{-10}$ г/Гц·см² [69, 70]. Кварц обладает высокой механической добротностью, которая, однако, изменяется с ростом частоты обратно пропорционально частоте, поэтому данный материал обычно используют в диапазоне единиц – десятков МГц. Как операционную моду, часто применяют сдвиговую объёмную акустическую волну, возбуждаемую в термостабильном АТ-срезе кварца. Сенсоры на волнах такого типа используют при анализе свойств жидкостей, материалов, тонких плёнок, биологических объектов, исследовании протекания химических реакций и т.п. [71, 72]. Такое устройство было использовано для изучения осаждения металлических пленок, скорости травления гальванических сплавов, процессов окисления металлических пленок, а также физических свойств межфазного слоя твердое тело-жидкость *in situ* [73]. Авторы [70] показали, что относительный сдвиг частоты при нагрузке большой массы отклонялся от линейно-пропорциональной зависимости и зависел от соотношения акустических сопротивлений кварца и нанесенной пленки.

Другие известные схемы сенсоров основаны на изменении свойств ПАВ-резонаторов. Их чувствительность имеет типичное значение около $2,5 \cdot 10^{-9}$ Гц·см²/г [67]. Тонкопленочный объёмный акустический резонатор в качестве сенсора имеет типичное значение чувствительности около $3,6 \cdot 10^{-6}$ Гц·см²/г [74].

Данное устройство показало чувствительность к толщине осаждения пленки Ti около 1,6 нм, достигнутую при рабочей частоте около 2442 МГц.

Недавнее развитие технологий дает возможность создавать малогабаритные сенсорные устройства на основе нано- и микроэлектромеханических систем (НЭМС, МЭМС). Например, сенсор массы на основе MEMS/FBAR, построенный на микромембране из нитрида кремния и работающий в парах жидкости, обладает массовой чувствительностью в $726 \text{ см}^2/\text{г}$, что, по мнению авторов, примерно в 50 раз выше, чем у обычных кварцевых микровесов [75]. Но добротность Q такого устройства в атмосфере эфира составляла около 200 – 300 на частоте 1 ГГц и падала до 40 на частоте 2 ГГц. Это приводит к снижению чувствительности сенсора. Используя сдвиг частоты кантилевера из кремния в зависимости от массовой нагрузки, авторами [66] было найдено значение массы вируса оспы около 12 мкг. Авторы [76] описали применение НЭМС-сенсора для сверхчувствительного определения массы и измерили осаждение пленки Au с разрешением около нескольких аттограмм. Однако при работе с такими сенсорами должны предъявляться высокие требования к организации эксперимента – высокий вакуум и точный контроль температуры при низких температурах. Особая проблема заключается в одноразовом использовании сенсорного НЭМС элемента. Кроме того, всегда возникал вопрос о сложной процедуре калибровки этого устройства. Поэтому вопрос поиска аналогов, которые будут проще и удобнее в практическом смысле, остается открытым.

Мансфельд и соавторы [77, 78] предложили СВЧ композитный ОАВ-резонатор для спектроскопии свойств металлических пленок. Авторы [79] изучили сенсорные свойства структур ОАВ-резонаторов типа “AlN/SiO₂” и “YXl/163°LiNbO₃/YXl/32° SiO₂”, работающих на L- и S-волнах соответственно. Основная цель состояла в том, чтобы повысить гравиметрическую (массовую) чувствительность устройства. Таким образом, благодаря высокой добротности композитного ОАВ-резонатора в микроволновом диапазоне, можно добиться повышения чувствительности с учетом высокой рабочей частоты, что

значительно превышает аналогичные показатели сенсоров на базе ПАВ или FBAR. Но такая возможность может быть реализована только в том случае, если материал подложки будет обладать низким акустическим затуханием в микроволновом диапазоне частот, например, как алмаз [38]. В этой работе были исследованы превосходные акустические свойства алмаза в микроволновом диапазоне частот до 20 ГГц. Было показано, что добротность композитного ОАВ-резонатора на основе алмаза, составляющая около 12 500 на частоте ~20 ГГц, остается такой высокой в широкой полосе частот благодаря механизму Ландау-Румера для СВЧ акустического затухания в алмазе.

В работе [80] рассматривалась возможность использования тонкопленочного акустического резонатора с брэгговской отражающей решеткой (в англоязычной литературе – Solidly Mounted Resonator, SMR) в качестве сенсора органических пленок. Использовались операционные частоты 6 – 8 ГГц. Авторы [81] исследовали использование тонкопленочного ОАВ-резонатора со сдвиговой операционной модой для изучения свойств жидкостей. При резонансной частоте 1,25 ГГц добротность резонатора в воде снизилась до 150 со значения 300 в воздухе. Следует отметить, что как тонкопленочные ОАВ-сенсоры, так и те, которые разработаны с использованием технологии МЭМС или НЭМС, имеют один существенный общий недостаток – одноразовое применение.

В работе [79] были исследованы возможности использовать композитный ОАВ-резонатор на основе ПСС "LiNbO₃/кварц" как сенсор температуры и механических напряжений. Отметим, что для реализации такого устройства, как и в работе [68], была разработана крайне трудоёмкая технология утонения монокристаллической пластины ниобата лития (LN) до толщины ~100 мкм, чтобы получить возбуждение СВЧ гиперзвука. Авторами [82] подробно рассмотрены возможности применения композитного ОАВ-резонатора на основе структуры LN/SiO₂ как сенсора массы. Выполнено модельное и экспериментальное исследование нанесения плёнки Си. В работе [83] были представлены результаты исследования сенсорных свойств композитного СВЧ ОАВ-резонатора,

разработанного на основе пьезоэлектрической слоистой структуры “Al/AlN/Mo/(100) алмаз”, вплоть до операционных частот ~ 20 ГГц. При напылении плёнок Pt получена толщинная чувствительность $\sim 0,5$ нм. С увеличением толщины Pt до 160 нм добротность уменьшалась, но сохраняла значение ~ 5000 на операционной частоте ~ 20 ГГц. СВЧ акустическое затухание в различных направлениях монокристалла катангасита было измерено методом композитного ОАВ-резонатора с ТПП из ASN [84]. В работе [85] рассмотрены особенности распространения акустических волн в мультислойных пьезоэлектрических структурах “Me1/ASN/Me2/(100) алмаз/Me3” и “Me1/AlN/Me2/(100) алмаз/Me3” при воздействии напыления тонких металлических плёнок. Измерение свойств жидкости в микрообъёме исследовано авторами [86] с помощью ОАВ-сенсора на продольной моде, работающего по эхо-импульсной схеме. Акустическое затухание на гиперзвуковых частотах 3,3 – 18 ГГц в тонкой плёнке Mo было исследовано посредством композитного ОАВ-резонатора со структурой Al/(001) ASN/Mo/(100) алмаз/Mo [87]. В работе [88] рассмотрена мультислойная пьезоэлектрическая структура (МПС) с новым типом эпитаксиального нитрида галлия (GaN) на основе полуизолирующего карбида кремния (4H-SiC) для композитных ОАВ-резонаторов, которая устраняет необходимость в металлических электродах. Как указывают авторы, получены композитные ОАВ-резонаторы с хорошим акустическим согласованием и термостабильностью. Однако параметр качества $Q \times f = 6,7 \cdot 10^{13}$ Гц при 15 К и $1,7 \cdot 10^{13}$ Гц при 298 К значительно уступает величине $\sim 4,0 \cdot 10^{14}$ Гц при 298 К, полученной ранее в работе [5] на композитном ОАВ-резонаторе с алмазной подложкой на операционной частоте ~ 40 ГГц. На частоте 39,99 ГГц впервые получено возбуждение композитного ОАВ-резонатора со структурой ASN/AlN/NbN/SiC, изготовленной методом молекулярных пучков [89]. Температурная стабильность материалов Al, Mo, Pt и ASN, входящих в состав композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках, изучена вплоть до температур 660 °С в работе [90].

В работах [91, 92] с помощью камеры высокого давления на алмазных наковальнях (КВДАН) со встроенным композитным ОАВ-резонатором на основе структуры "Al/Al_{0,72}Sc_{0,28}N/Mo/(100) алмаз" было исследовано влияние давления на изменение акустических и механических свойств образцов W, Zr, Si и Mo. Используются операционные частоты от 3,5 до 8,8 ГГц и давление до 16 ГПа. Обнаружено явление "просачивания" акустической волны через образцы, возникающее при определённых давлениях. Особенности применения композитного ОАВ-резонатора с операционными частотами в диапазоне от 1,3 до 3,7 ГГц как сенсора высокого давления, встроенного в КВДАН, исследованы в работе [93]. Прокалиброванное методами комбинационного рассеяния света в алмазе и рубиновой шкалы, в КВДАН было получено давление ~30 ГПа.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Отметим ещё раз, что 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.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ НА АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖКАХ

2.1 Технологические этапы изготовления композитных ОАВ-резонаторов и сенсоров на их основе

2.1.1 Расчёт и разработка шаблонов для изготовления мультислойных пьезоэлектрических структур (МПС) на алмазных подложках

При проектировании и создании композитных ОАВ-резонаторов необходимо учитывать толщины слоёв резонатора и форму напыляемых плёнок электродов и пьезоэлектрика. При выборе материалов и толщины электродов, пьезоэлектрика и подложки предварительно ведётся расчёт с помощью двух программ.

Первая программа – это MultiBAR 3.1, разработанная С.И. Бурковым (Сибирский федеральный университет). Интерфейс программы показан на рис. 2.1.

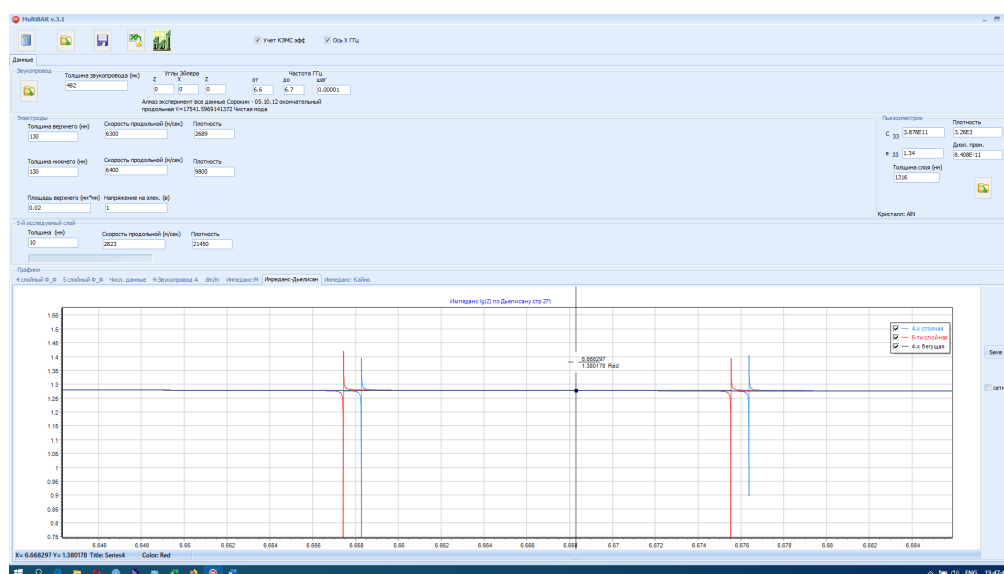


Рис. 2.1. Интерфейс программы MultiBAR 3.1. Красной линией обозначен обертона, соответствующий четырёхслойной структуре – чистому резонатору, синей – этот же обертона на резонаторе с верхним электродом толще на 50 нм.

Данная программа рассчитывает распространение упругих продольных волн, исходя из физических свойств и толщины каждого слоя в резонаторе. При этом не учитывается акустическое затухание. Таким образом, можно предсказать

поведение обертона при изменении толщин слоёв и материалов рассчитываемой структуры.

Во второй программе для расчета используется метод конечных элементов (FEM, Finite Element Modeling), реализуемый в программной среде Comsol Multiphysics. При этом для моделирования процессов возбуждения и распространения продольных объёмных акустических волн в композитных ОАВ-резонаторах использовали двумерную модель с ортогональными осями X и Y в сагиттальной плоскости образца с 2D аппроксимацией упругих деформаций типа Plane Strain, в которой рассчитываются смещения (u, v) в X - и Y -направлениях. Ось Y направлена вертикально. В аппроксимации Plane Strain компоненты тензора деформации ε_{zz} , ε_{yz} и ε_{xz} предполагаются равными нулю. Для устранения влияния конечных размеров резонатора использовались периодические граничные условия в латеральном направлении. Модель разработана с.н.с. ФГБНУ ТИСНУМ, к.ф.-м.н. Г.М. Квашниным. Используя обе эти программы, можно с достаточной точностью предварительно моделировать поведение и амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) проектируемых композитных ОАВ-резонаторов.

Создание топологии напыляемых слоёв резонатора вели в программном пакете Autodesk AutoCAD. Интерфейс программы представлен на рис. 2.2.

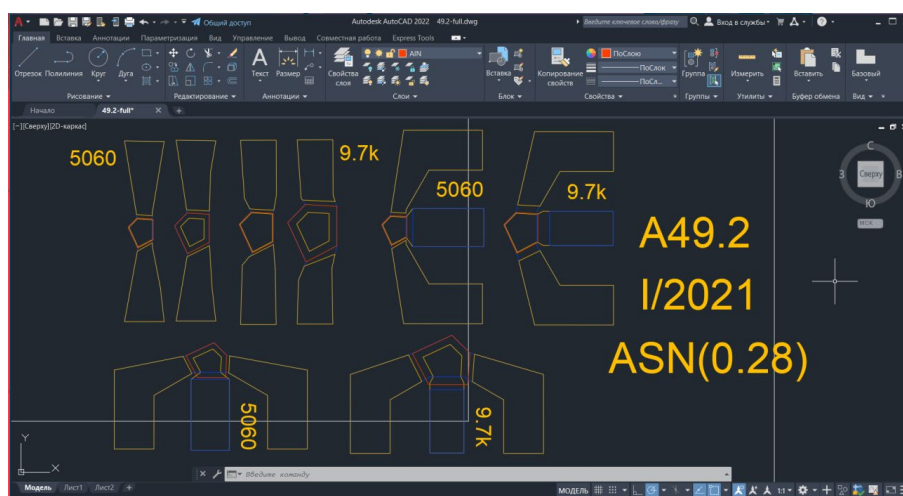


Рис. 2.2. Интерфейс программы Autodesk AutoCAD 2022 со схемой слоёв резонатора A49.2. Жёлтым на рисунке обозначена разметка для A_1 электродов, синим – для M_0 , красным – для плёнки ASN.

2.1.2 Подготовка подложек, фотолитография и нанесение пьезоэлектрических и металлических плёнок

Основой и определяющей большую часть свойств деталью композитного ОАВ-резонатора является подложка из вещества со слабым акустическим затуханием. В ходе данной работы такой подложкой в большинстве случаев выступала монокристаллическая плоскопараллельная пластина из синтетического алмаза типа Па (диэлектрический с низким содержанием азота) с ориентацией (100), выращенная по методу TG-HPHT (метод температурного градиента под высокими давлением и температурой). После выращивания монокристалл режется фемтосекундным лазером и проходит механическую полировку на шлифовальном круге Dialit Super Table до достижения шероховатости $R_a \sim$ нескольких единиц нанометров. Проверка качества таких пластин осуществляли методами рентгенофлуоресцентного анализа и оптической профилометрии.

После шлифовки и полировки алмазная подложка проходит несколько стадий очистки. В первую очередь, это попеременное кипячение в дистиллированной воде и спиртах, этиловом и изопропиловом. После нескольких часов кипячения алмаз подвергается отжигу при 600 C° , чтобы окончательно избавиться от всех введшихся в поверхность органических веществ. Затем подложка тщательно очищается в стандартном цикле промывки: поочерёдное полоскание в УЗ ванне по 15 мин в ацетоне, изопропиловом спирте, растворе поверхностно-активного вещества и в дистиллированной воде. После выполнения вышеописанных процедур подложка готова к напылению.

Для того, чтобы резонатор имел заданную планарную конфигурацию, необходимо использование защитных масок. В связи с малыми размерами резонаторов (линейные размеры порядка сотен микрон и меньше), лучшим методом является литография, и, в частности взрывная фотолитография, когда маской является засвеченный полимерный фоторезист, нанесённый на поверхность.

Фотолитографию обычно выполняли на основе позитивных фоторезистов “AZ1505”, “AZ1532”, “AZ9260” фирмы Microchemicals GmbH, а также “ФП-3515-27” фирмы НИОПИК, г. Долгопрудный. Сначала наносится одна капля фоторезиста на поверхность подложки и, если таковой имеется, верхнего слоя. Затем подложка раскручивается на центрифуге для создания однородной плёнки фоторезиста. Фоторезист подвергался экспонированию лазерным лучом с длиной волны 405 нм на установке Heidelberg μ PG 101 в соответствии с программно заданным шаблоном. Доза экспонирования составляла ~ 300 мДж/см². Затем шаблон проявляли в щелочном (без металла) проявителе AZ726MIF в течение 40 секунд. Параметры получаемой толщины плёнки и нюансы при работе с ней при размерах пластины алмаза 4×4 мм указаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Характеристики фоторезистов, применяемых в литографии для эксперимента

Резист	AZ1505	AZ1532	AZ9260	ФП-3515-27
Скорость вращения, об/мин	4000	6000	8000	6000
Толщина получаемой плёнки, мкм	0,5	3	6	0,7
Время сушки, мин	2	2,5	3	3
Установка мощности лазера, мВт/%	16/60%	18/70%	30/70%	30/70%

После нанесения фоторезиста и распределения его по поверхности при помощи центрифугирования производили сушку в течение двух минут при 110 С°. Затем на литографе Heidelberg μ PG 101, используя заранее разработанный шаблон, производили засветку тех участков плёнки, где будут размещаться будущие электроды или пьезоэлектрический слой. После засветки плёнку проявляли в растворе проявителя “Developer 351B” (фирма Microchemicals GmbH). В результате те части подложки, на которые будет напылён следующий слой, открыты для напыления, а всё остальное закрыто слоем фоторезиста.

Когда фотолитография завершена, происходит напыление очередного слоя. При создании на подложке плёночной структуры использовали метод магнетронного напыления на основе установки AJA ORION 8.

После завершения напыления плёнку фоторезиста необходимо “вскрыть” или “взорвать”. Для этого используется раствор N-Methyl-2-pyrrolidone. Под его воздействием (а также ультразвука) плёнка фоторезиста набухает и отрывается от поверхности, унося с собой излишний напылённый материал. Затем происходит цикл промывки и, при необходимости, последующая фотолитография с напылением.

2.1.3 Контроль качества МПС методами рентгеновской дифрактометрии и РЭМ

Качество кристаллической структуры пленок нитрида алюминия нитрида и нитрида алюминия-скандия со структурой вюрцита контролировалось на рентгеновском дифрактометре Panalytical Empyrean с использованием излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$. В большинстве синтезированных плёнок AlN и Al_{1-x}Sc_xN основным рефлексом был (002) (рис. 2.3), указывающий на ориентацию кристаллитов, ортогональную поверхности алмазной подложки.

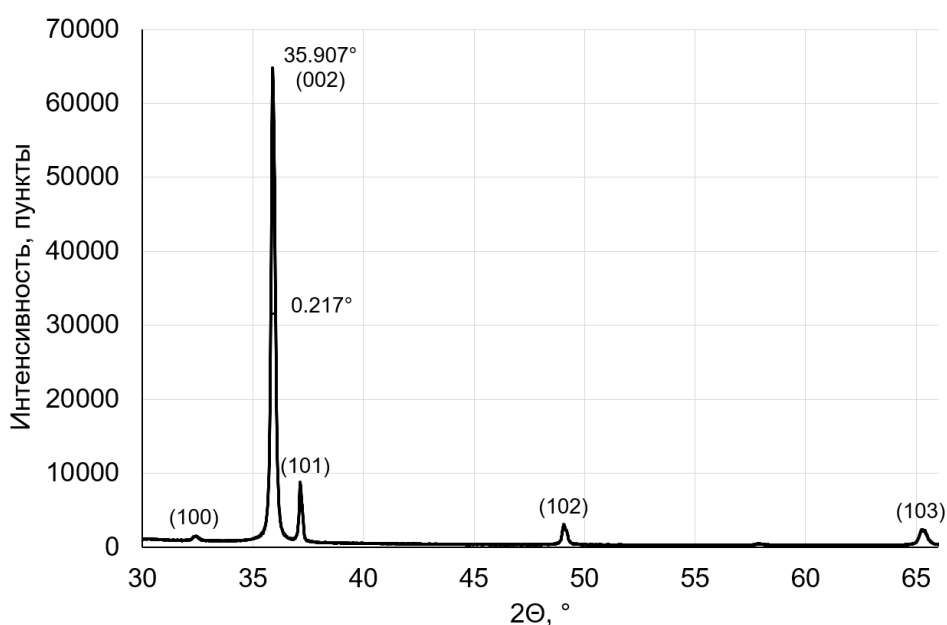


Рис. 2.3. Пример картины рентгеновской дифракции для плёнки Al_{1-x}Sc_xN. Содержание скандия для этой плёнки $x = 0,26$.

Такая ориентация должна обеспечить максимальное значение пьезоэлектрической константы e_{33} , отвечающей за возбуждение продольной волны. Полная ширина на половине максимума пика (002) находится в пределах $0,20 \pm 0,05^\circ$, что указывает на хорошую ориентированность кристаллитов. Также были обнаружены более слабые пики (102) и (103). Найденные параметры решетки рассчитаны из положения этих пиков, а по данным работы [94] определено содержание скандия в плёнке ASN. Примеры характеристик плёнок приведены в табл. 2.2. Плотность рассчитывали исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

Таблица 2.2. Структурные параметры и плотность плёнок AlN и ASN, полученных в разных сериях

Серия	AlN	II/2019	I/2019	III/2019	IV/2019
Содержание Sc, %	0	13	20	26	31
a , Ангстрем	3,112	3,136	3,156	3,188	3,23
c , Ангстрем	4,9788	4,986	4,985	4,983	4,979
c/a	1,6	1,59	1,521	1,563	1,542
ρ , кг/м ³	3260	3389	3444	3458	3438

Вспомогательным методом контроля качества плёнок ASN была растровая электронная микроскопия. Плёнка нитрида напылялась на подложку из кремния, затем пластина ломалась и свежий скол снимался в сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения SM-7600F (JEOL).

2.1.4 Особенности изготовления и применения корпусированных сенсоров

Для того, чтобы исследовать на СВЧ композитные ОАВ-резонаторы, использовали зондовую станцию M150 и векторные анализаторы цепей (ВАЦ) E5071C или N5225B. Применение зондовой станции накладывает ограничения не только на использование ОАВ-резонатора в качестве сенсора, но и на

исследование его свойств. Это связано с конструкцией станции М150, которая подразумевает установку зонда методом прижима к электродам.

Установка контактов зонда на электроды резонатора изнашивает последние, что негативно влияет на его электрический отклик. Это происходит потому, что электроды являются тонкой плёнкой, в которой проводимость зависит от толщины, уменьшающейся раз от разу. Также, так как зонд не припаян, а просто слегка придавлен к электродам, даже небольшие акустические возмущения, например, от шагов в двух метрах от установки за стеной, могут приводить к сильным скачкам сигнала, что также затрудняет, а порой делает невозможными измерения. Из-за того, что резонатор не защищён от внешних воздействий со стороны ТПП, на него в процессе эксперимента может оказываться физическое и химическое воздействие, что также нежелательно.

Отсюда появляется потребность в создании корпусированных сенсоров на основе композитных ОАВ-резонаторов, которые, с одной стороны, не нуждаются в зондовой станции, а с другой стороны, полностью защищены от внешних воздействий.

Первое можно достичь, соединив исследуемое устройство с каким-либо СВЧ разъёмом. Таким образом, потребность в зондах отпадёт, и для измерений и исследований будет необходима лишь в СВЧ кабеле для подключения. Второе же достигается защитой поверхности алмаза, на которой располагается МПС, посредством герметичного корпуса, при этом рабочей поверхностью будет являться свободная сторона алмаза.

На основе этих двух принципов было создано несколько корпусированных прототипов (рис. 2.4, а–г).



Рис. 2.4. Прототипы корпусированных сенсоров и композитные ОАВ-резонаторы, использованные при их создании.

2.1.5 Разработка интегрированной измерительной системы "Многообертоный СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" (ИИС КВДАН)

В физике высоких давлений широко применяются камеры высокого давления на алмазных наковальнях (КВДАН). Конфигурация наковальни рассчитана и исполнена так, что она служит концентратором механических напряжений, при этом её грань с большей площадью в центре свободна от напряжений. Давление передаётся на периметр большей грани с помощью сжатия рабочей пружины. Операционной является грань с меньшей площадью. Образец помещается между двумя операционными поверхностями наковален (рис. 2.5, а). Для обеспечения боковой поддержки и создания квазигидростатического напряжения используют специальные прокладки – гasketы, изготавливаемые из твёрдых металлов, например вольфрама. В центре гasketы лазером делается сквозное отверстие с площадью меньше, чем операционная. Образец помещают в отверстие гasketы. По оси вдоль всей КВДАН имеется сквозное отверстие для лазерного луча и наблюдения за образцом с помощью микроскопа.

Для изучения объектов на СВЧ под высоким давлением необходимо было создание особого сенсора, способного выдерживать давления порядка единиц и десятков ГПа. В прошлом [92] были попытки совместить камеры высокого давления на алмазных наковальнях и эхо-импульсный метод измерения, когда с помощью специального акустического звукопровода сигнал вводился в наковальню от преобразователя. Однако, данная методика имела ряд проблем, связанных с наличием звукопровода, а именно: трудность установки и получение хорошего акустического контакта, а также громоздкость конструкции. Для решения данной проблемы было предложено разместить тонкоплёночный пьезоэлектрический преобразователь (ТПП) непосредственно на одной из алмазных наковален, таким образом, убирая лишнее звено.

Устройство ИИС КВДАН включает в себя камеру высокого давления на алмазных наковальнях и многообертоный СВЧ ОАВ-резонатор (рис. 2.5) [93]. В

качестве композитного ОАВ-резонатора использовали сэндвич-структуру "Al/ASN/Mo/(100) алмаз", напылённую на свободную от деформаций поверхность алмазной наковальни.

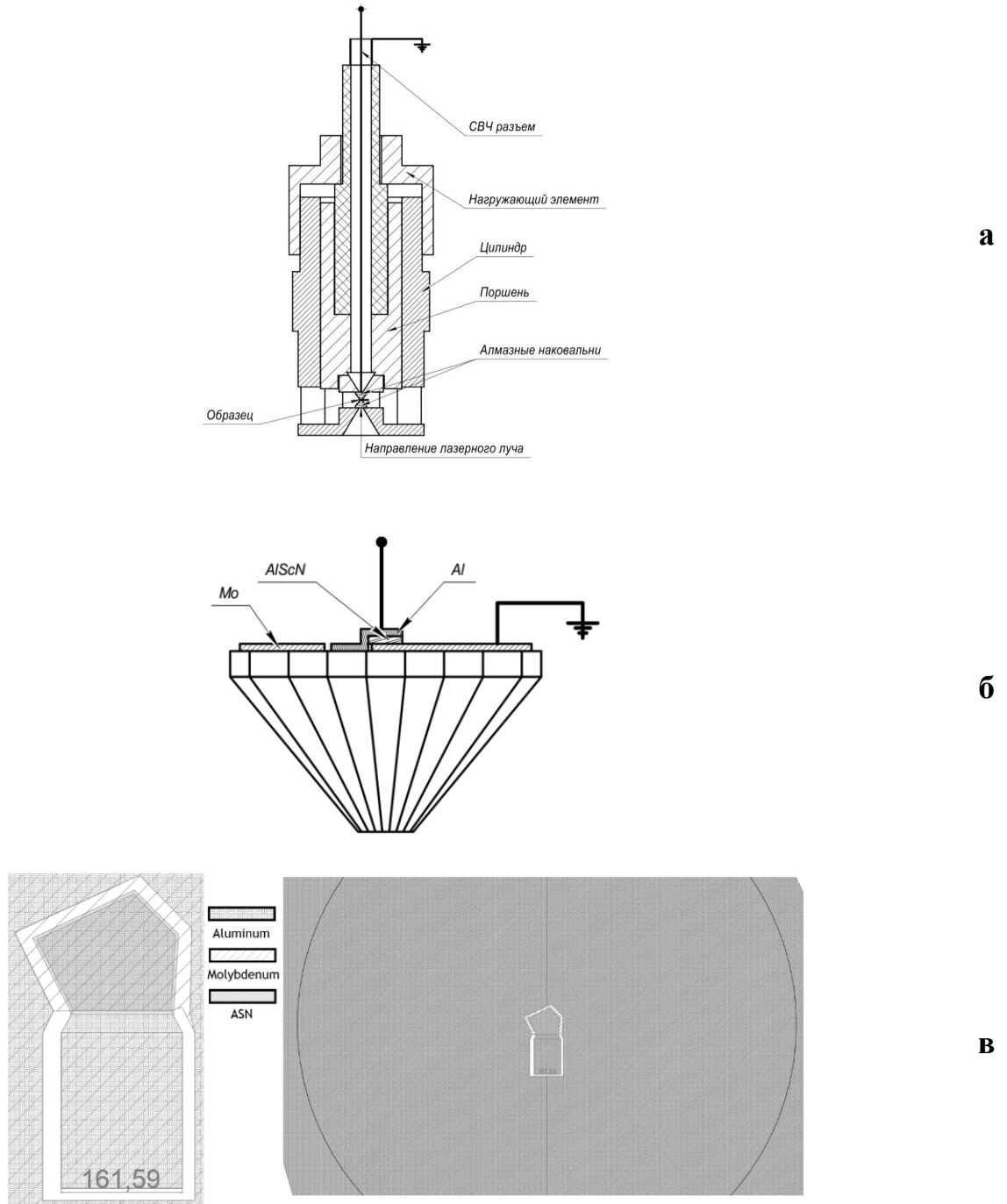


Рис. 2.5. Поперечный разрез ИИС-КВДАН с выводом сигнала на кабель (а); Схема расположения слоёв в вертикальной (б) и горизонтальной плоскостях (в) алмазной наковальни.

Поверхности наковален были подготовлены с отклонением менее $5'$ от направления (100) и были отполированы для получения шероховатости R_a менее

10 нм, контролируемой методом атомно-силовой микроскопии с помощью установки Integra Prima (NT-MDT).

Изготовление сэндвич-структуры выполняли методом магнетронного напыления, широко применяемого для нанесения тонких пленок различного функционального назначения, с использованием установки магнетронного распыления AJA Orion 8 производства компании AJA International, при этом осуществляли как нанесение металлических электродных структур, так и поликристаллических пленок ASN со структурой вюрцита и требуемой преимущественной ориентацией кристаллитов (00·2). В качестве метода синтеза ASN применяли совместное магнетронное напыление с двух мишеней Al и Sc с последующим нитрированием. Управление концентрацией скандия в пленке осуществляли с помощью контроля мощности мишеней. Характеристики, полученной сэндвич-структуры приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Характеристики сэндвич-структуры для ИИС-КВДАН

	Материал	Толщина, нм
Верхний электрод	Al	110
Пьезоэлектрик	$Al_{0,72}Sc_{0,28}N$	1550
Нижний электрод	Mo	140
Подложка	Алмазная наковальня	$1581 \cdot 10^3$

После напыления ТПП на поверхность алмазной наковальни была произведена установка последней на шайбу из твердосплавного материала. Далее, с помощью присоединения кабеля и вывода сигнала на разъём SMA типа устройство подключали к ВАЦ. Таким образом, АЧХ устройства снималась непосредственно в процессе повышения давления в камере, что позволило получать информацию о происходящих в камере процессах с первых секунд. В то же время, вторая наковальня была свободна от напыления, и через неё было реализовано измерение давления в камере методом комбинационного рассеяния света (КРС). Фиксировали сдвиг линии КРС алмаза $1332,5 \text{ см}^{-1}$ на границе изучаемого образца и алмазной наковальни. Лазерный луч с длиной волны 532 нм

был направлен вдоль оптической оси наковальни. Для измерений сдвига линии КРС использовали спектрометр Renishaw in Via Raman microscope. Поскольку оптическая мода в алмазе в центре зоны Бриллюэна для направления [100] является трижды вырожденной, то при сжатии вдоль [100] линия КРС расщепляется на дуплет и синглет. Давление P_s по смещению синглетного s пика измеряли в соответствии с формулой $\omega_s = 1333 + 2,24(\pm 0,05)P_s$ (см⁻¹). Данный метод, впрочем, имеет относительно низкую точность в диапазоне 0 – 2 ГПа. Точность измерения составляла $\pm 0,5$ ГПа, что даёт относительную погрешность $\varepsilon \sim 40\%$ в этом диапазоне давлений.

Частотные зависимости акустических свойств образцов под давлением измерялись в однопортовом режиме с помощью векторного анализатора цепей Agilent E5071C ENA. Рабочий диапазон операционных частот композитного ОАВ-резонатора лежал в пределах от 0,9 до 7,5 ГГц. Диапазон изменения давления в данной конструкции ИИС-КВДАН составлял 0 ... 30 ГПа. При сжатии образца между наковальнями происходил сдвиг частоты резонансов обертоновых пиков и изменялась их добротность. В некоторых случаях происходило проникновение акустического сигнала через образец с последующим отражением от нижней плоскости нижней наковальни. В процессе исследований, нагружая образец с шагом $\sim 0,5$ ГПа, в каждой точке измеряли давление методом сдвига линии КРС в алмазе, затем для избранных обертоновых пиков с помощью векторного анализатора цепей E5071C ENA производили измерение таких параметров СВЧ ОАВ-резонатора, как изменение коэффициента отражения S_{11} сигнала $\Delta S_{11} = S_{11\text{фон}} - S_{11\text{обертон}}$, сдвиг резонансной частоты обертонов Δf и добротность их резонансных пиков Q .

2.2 Методы СВЧ измерений

2.2.1 Калибровка векторного анализатора цепей Agilent E5071C

В любом процессе измерения существуют внешние факторы, снижающие точность измерений и/или делающие их затруднительными. Для того, чтобы избавиться от влияния электрического тракта в процессе измерения АЧХ с

помощью ВАЦ, делается его калибровка. Эта калибровка, в зависимости от метода измерения, может быть выполнена с помощью калибровочной пластины или электронного калибратора.

В первом случае калибровку производят, когда измерения проводятся при помощи двух- или трёхпортовых зондов типа G-S (земля-сигнал) или G-S-G (земля-сигнал-земля). Для этого зонд по очереди ставится на калибровочную пластину, на которой нанесены полосы с различным сопротивлением, соответствующим 3-м ситуациям: цепь разомкнута, цепь замкнута накоротко и цепь замкнута на резистор в 50 Ом. Таким образом, после калибровки вычитается влияние всех элементов цепи, таких как сам ВАЦ, кабель и зонд, и измерять АЧХ непосредственно самого резонатора.

Электронную калибровку производят при помощи электронного калибратора, подключаемого через USB-порт к ВАЦ, с одной стороны, и к SMA разъёму напрямую или через кабель с другой стороны. Таким образом, после калибровки можно учесть влияние всех элементов цепи до самого электронного калибратора.

У обоих методов калибровки свои применения, обычно не пересекающиеся. В первом случае калибровка в совокупности с методом зондового измерения нужна для так называемых “лабораторных” или бескорпусных резонаторов. Преимущество этого метода в том, что исключаются полностью все помехи, связанные с наличием электронного тракта, и ведётся измерение АЧХ непосредственно резонатора. Недостаток состоит в том, что при постановке зондов на поверхность расходуются тонкие плёнки нанесённых электродов, и со временем резонатор придёт в полную негодность. А также при малейшем акустическом низкочастотном возмущении зонд превращается в перо сейсмографа, и измерения сбиваются из-за скачка сопротивления.

Электронная калибровка практически не страдает от таких проблем, т.к. резонатор жестко закреплён в корпусе, а передача сигнала идёт через SMA разъём. Также, электронная калибровка быстрее и удобнее. Но у неё есть ограничения. Пользоваться ей можно лишь для корпусированных резонаторов.

Кроме того, откалибровать цепь можно лишь до разъёма, а дальше весь электрический тракт будет влиять на АЧХ, делая значительную область частот непригодными к использованию.

2.2.2 Описание экспериментальной установки для СВЧ измерений характеристических частот и добротностей композитных ОАВ-резонаторов и сенсоров на их основе

Установка для СВЧ исследований состоит из пяти элементов. Прежде всего, это зондовая станция М-150 (рис. 2.6), на которой располагали образец в процессе исследований.

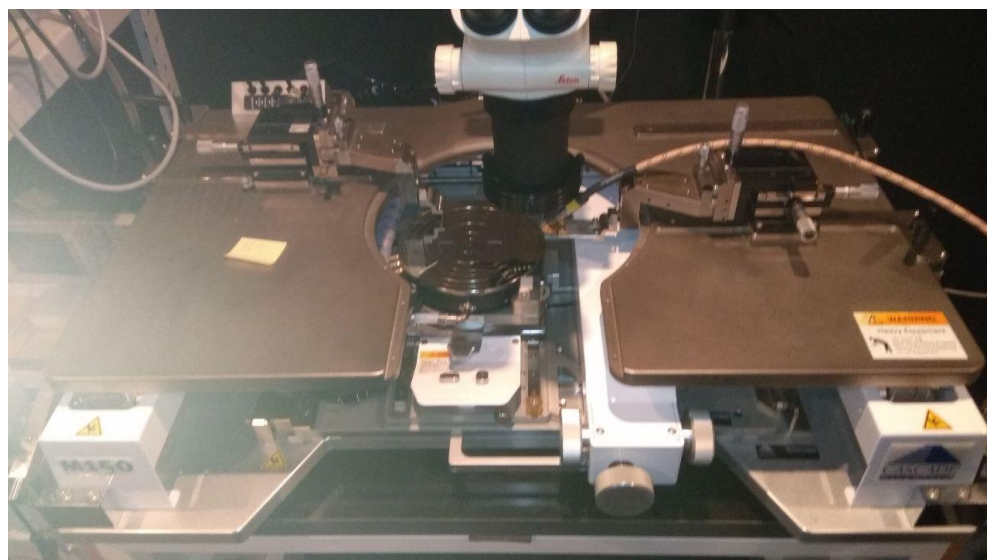


Рис. 2.6. Фото зондовой станции М-150.

К зондовой станции подсоединён компрессор для удержания образцов и калибровочных пластин путём присасывания их к поверхности столика.

На специальном креплении устанавливали зонды (рис. 2.7). Использовали зонды фирмы Cascade Microtech типа G-S и G-S-G (двух- и трёхконтактные соответственно) с расстоянием между электродами от 250 до 1000 мкм. К зонду подключали СВЧ кабель



Рис. 2.7. Образец с прижатым к нему зондом.

рабочими частотами в диапазоне от 10 МГц до 40 ГГц.

В основном для измерений использовали векторный анализатор цепей Agilent E5071C (рис. 2.8). Данная установка позволяет производить измерения S -параметров двух- и четырёхполюсников с дальнейшим их пересчётом в импеданс Z , временную задержку сигнала η , автоматический подсчёт добротности Q . Для работы с корпусированными резонаторами к ВАЦ подключался электронный калибратор Keysight N4691B.



Рис. 2.8. Фото ВАЦ Agilent E5071C. Справа расположены ИИС КВДАН и электронный калибратор.

2.2.3 Методы измерений эффективных электромеханических параметров композитных ОАВ-резонаторов

Измерение параметров резонатора ведётся, используя АЧХ одного или нескольких резонансов через заданный интервал частот. Так как ВАЦ позволяет выделить на развёртку по частоте лишь 1601 точку, то обычно выделяется один обертона, снимаются его характеристики, такие как частота f , S - и Z -параметры, рассчитанная добротность Q , после чего процедура повторяется для следующего обертона. Интервал между обертонами принимается таким, чтобы можно было получить представление о трендах зависимостей характеристик резонатора. Зачастую этот интервал равен 100 – 200 МГц при расстоянии между соседними обертонами 10–30 МГц. Пример частотной зависимости добротности показан на рис. 2.9.

Если S - и Z -параметры получаются непосредственно с помощью ПО ВАЦ, то добротность Q и коэффициент электромеханической связи (КЭМС)

рассчитываются косвенно. Добротность рассчитывается по стандартной методике на уровне -3 дБ от максимума пика обертона по формуле

$$Q = f_{Z_{\max}} / \Delta f_{Z_{\max-3\text{dB}}} \quad (2.1)$$

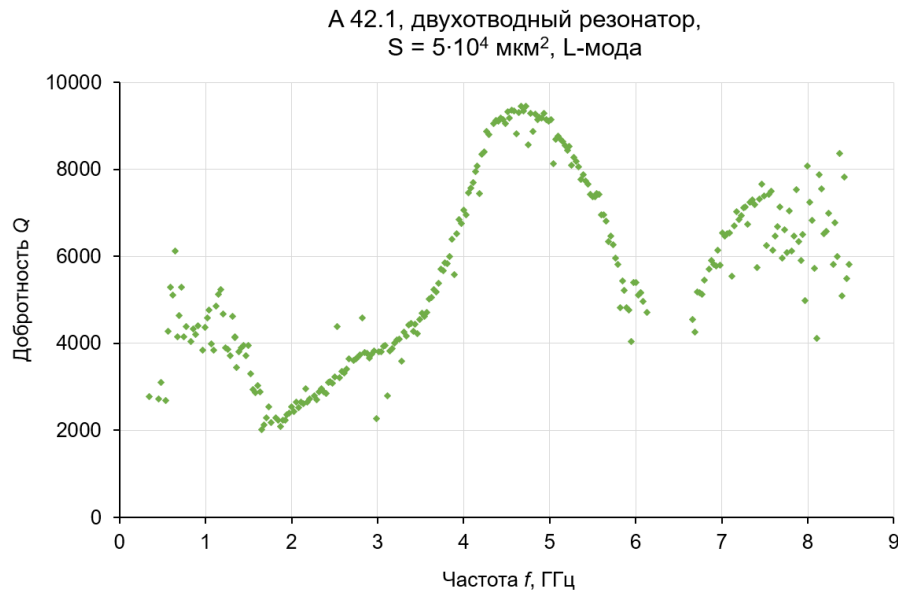


Рис. 2.9. Пример частотной зависимости добротности Q композитного ОАВ-резонатора (образец А №42.1) в интервале 0–9 ГГц.

Эффективный КЭМС определяли как отношение реальной и мнимой частей импеданса $\text{Re}Z_{11}/\text{Im}Z_{11}$.

Значения добротности были рассчитаны из максимума импеданса и полосы пропускания антирезонансных кривых обертона на уровне -3 дБ [38]. Для этого значение импеданса Z_{11e} должно быть сначала очищено от фона с использованием формулы:

$$Z_{11e} = (\text{Re}Z_{11} - \text{Re}Z_{11b}) + i(\text{Im}Z_{11} - \text{Im}Z_{11b}), \quad (2.2)$$

где значения $\text{Re}Z_{11b}$ и $\text{Im}Z_{11b}$ измеряли вне данной антирезонансной частоты на уровне фона. Для сравнения был использован дополнительный метод, основанный на частотной характеристике резонатора. Например, при выборе в качестве измеряемого параметра временной задержки τ_d добротность может быть рассчитана из соотношения:

$$Q = \pi f_a \tau_d, \quad (2.3)$$

где f_a – антирезонансная частота. Как правило, относительное расхождение между значениями Q , рассчитанными разными методами, не превышало 10%.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТНОГО ОАВ-РЕЗОНАТОРА НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ В ДИАПАЗОНАХ СВЧ И КВЧ

3.1 Разработка и оптимизация конструкции композитного ОАВ-резонатора на алмазной подложке

Исследованные в данной работе композитные ОАВ-резонаторы на алмазной подложке служат основой для сенсоров различных физико-химических воздействий, поэтому целенаправленный выбор и разработка оптимизированных конструкций базовых устройств имеет первостепенное значение. Действительно, хотя композитные ОАВ-резонаторы на алмазной подложке имеют очень широкий диапазон операционных частот с сохранением высокой добротности – от десятков МГц до десятков ГГц, для сенсоров предпочтительным будет выбор сравнительно узких частотных полос. Данное обстоятельство связано с невозможностью на одном и том же устройстве добиться хорошего согласования с измерительным трактом вследствие сильной частотной зависимости электрического импеданса. Поэтому имеет место необходимость оптимального выбора апертуры композитного ОАВ-резонатора, а также отстройки от паразитных сигналов – ингармоник. Возникновение последних связано с формой и размерами сигнального электрода в структуре ОАВ-резонатора.

3.1.1 Критерии выбора материалов композитного ОАВ-резонатора

Композитный ОАВ-резонатор имеет сэндвич-структуру и состоит из четырёх основных слоёв: подложка, нижний металлический электрод (обычно соединён с землёй), пьезоэлектрик, верхний металлический электрод (обычно является сигнальным). Иногда для улучшения акустического согласования или проводимости добавляют дополнительные слои, но принципиально схема остаётся неизменной. Выбор материалов для этих слоёв является одним из ключевых вопросов в создании резонатора, т.к. в первую очередь именно эти материалы будут определять такие ключевые характеристики композитного ОАВ-резонатора, как акустическое затухание, фоновое сопротивление электродов,

скорости звука распространяющейся волны, резонансные частоты и величины коэффициента эффективности преобразователя (M).

Первым и важнейшим слоем, на котором располагается вся остальная конструкция, является подложка. В композитном ОАВ-резонаторе толщина подложки многократно превышает толщину МПС, а значит, именно она определяет акустические характеристики резонатора, так как в ней заключена основная часть акустической энергии стоячей волны. Исходя из этого, при выборе подложки следует ориентироваться в первую очередь на низкое акустическое затухание в материале в СВЧ диапазоне при комнатной температуре. Это важное обстоятельство, т.к. существуют работы [41], в которых удалось получить сигнал в преобразователях на основе кварца при частотах ~ 110 ГГц, но при температурах жидкого гелия. Такие температуры ограничивают реальное применение ОАВ-резонаторов. В первую очередь выбор падает на монокристаллы, выращенные методами Чохральского, гидротермальным, НРНТ (таблица 3.1). Исходя из данных, представленных в данной таблице, лучшей подложкой для композитных ОАВ-резонаторов при частотах выше 4,5 ГГц является алмаз, т.к. на таких частотах он обладает наименьшим акустическим затуханием. Отдельно стоит отметить то, что рост затухания с частотой в остальных кристаллах имеет квадратичный характер, что соответствует закону затухания Ахиезера. В то же время в алмазе выше 1–1,5 ГГц реализуется механизм затухания Ландау-Румера и частотная зависимость роста затухания $\alpha(f)$ является линейной. Дополнительным преимуществом алмаза в качестве подложки для акустоэлектронных устройств является его самая высокая твёрдость и скорость звука среди известных материалов. Так, фазовые скорости продольной объёмной акустической волны в направлениях [100] и [111] алмаза Па типа равны 17 542 и 18 594 м/с соответственно. Столь высокие скорости звука позволяют поднять потолок операционных частот ПАВ- и ОАВ-устройств при прочих равных геометрических параметрах – периоде ВШП и толщине подложки в сравнении с аналогами, базирующимися на других известных материалах акустоэлектроники.

Таблица 3.1 Акустическое затухание в различных монокристаллах при комнатной температуре

Акустическое затухание α на частоте, дБ/см	Алмаз [37]	ИАГ* [95]	СТГС, Z-срезы [84]	Сапфир* [96]	LiNbO ₃ * [97]
1 ГГц	0,89	0,25	0,8	0,2	0,35
4,5 ГГц	4	5	16	4	7
8 ГГц	7	16	51*	13	22
20 ГГц	18	100	320*	80	140

(*) Данные для частот выше 1 ГГц рассчитаны исходя из закона затухания Ахиезера

Помимо этого, такая подложка должна быть из доступного материала с высоким совершенством кристаллической структуры, и, по возможности, обладать химической, радиационной и механической стойкостью. Современные технологии, в частности, метод температурного градиента при высоких давлениях и температурах позволяют выращивать крупные алмазы с низким количеством дефектов в промышленном масштабе. При этом алмаз обладает устойчивостью к самым различным воздействиям.

Выбор материалов электродов, в первую очередь, базируется на акустическом согласовании слоёв, которое будет рассмотрено ниже в п. 3.1.3. Однако, помимо этого, стоит учитывать и проводимость материалов электродов (табл. 3.2), т.к. чем она меньше, тем большая толщина должна быть у электрода, что в свою очередь ведёт к большему акустическому затуханию и лишней массовой нагрузке на резонатор. С технологической точки зрения, также крайне важна адгезия металла к подложке и к пьезоэлектрику. К примеру, чистое золото имеет крайне низкую адгезию к алмазу и к AlN, что не позволяет его использовать без дополнительных подслоёв. Здесь следует отметить, что для акустоэлектронных устройств, предназначенных для работы при высоких температурах, важно также предусмотреть сочетание материалов с приемлемыми

значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Данное обстоятельство также важно и в реализации успешного технологического процесса изготовления акустоэлектронного устройства в целом, поскольку на отдельных этапах возможно применение повышенных температур. Так, попытка применить плёнку Au в качестве электрода привела к её растрескиванию.

Таблица 3.2. Проводимость металлов, используемых в работе по разработке композитных ОАВ-резонаторов [98]

	Al	Mo	Ag	Pt	Au	W
Проводимость σ , 10^7 (Ом·м) ⁻¹	3,9	1,7	6,8	1,0	4,5	1,9

Выбор пьезоэлектрического материала базируется на следующих принципиальных соображениях: наличие высокого КЭМС, хорошей температурной стабильности и возможности получать высококачественные плёнки с близкой к 100% ориентацией кристаллитов вдоль заданного кристаллографического направления. К примеру, ниобат лития, ЦТС, фосфат галлия имеют высокие значения КЭМС, однако создание высококачественных плёнок из этих материалов затруднено, так как число атомов, входящих в элементарную ячейку, весьма высоко. В таких случаях синтез пьезоэлектрического материала высокого качества затруднён вследствие нестехиометрии кристаллической структуры. Преодоление данной проблемы, вероятно, возможно, однако повлечёт за собой усложнение техпроцесса и, как следствие, удорожание материала. Такие материалы, как сульфид кадмия CdS и оксид цинка ZnO, более просты в получении, однако, являются полупроводниками с небольшой шириной запрещённой зоны и при температурах ~400 °С перестают работать как пьезоэлектрики. Исходным материалом для создания МПС на алмазе был выбран нитрид алюминия AlN благодаря его стойкости к высоким температурам, что необходимо при создании высокотемпературных сенсоров. Стоит отметить также отсутствие фазовых переходов во всём диапазоне рабочих температур и возможность создания

высококачественных плёнок. Однако, КЭМС AlN не такой высокий, как у альтернатив. Был произведён поиск пьезоэлектрического материала, такого же стойкого и простого в производстве, но с большим КЭМС. Выбор был сделан в пользу нитрида алюминия-скандия $Al_{1-x}Sc_xN$, представляющий собой твёрдый раствор замещения алюминия скандием и изоструктурный нитриду алюминия вплоть до концентрации Sc $x = 0,42$. При такой же высокой температурной стойкости нитрид алюминия-скандия обладает на порядок большим значением КЭМС (рис. 3.1), а также имеет меньшие показатели пористости, а значит, меньшую вероятность замыкания изготовленного резонатора. Пьезоэлектрический модуль d_{33} в ASN возрастает более чем в 4 раза по сравнению с AlN при увеличении концентрации скандия от нуля до предельного значения содержания Sc в 42% [99]. Дальше нитрид переходит в centrosymmetric кубическую фазу $m\bar{3}m$ со структурой NaCl и теряет пьезоэлектрические свойства. Стоит отметить, что ASN имеет меньшие показатели констант упругой жёсткости, а значит и меньшую скорость распространения звука.

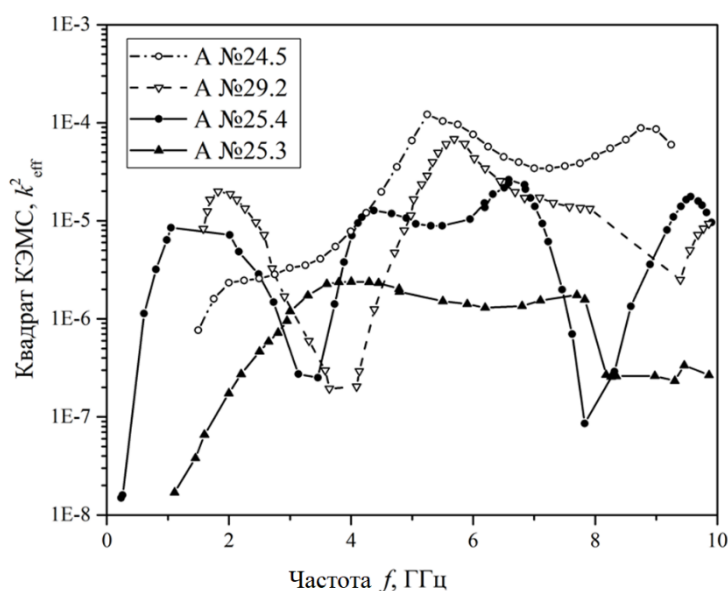


Рис. 3.1. Сравнение КЭМС² резонаторов с различным процентным содержанием скандия в плёнке ASN.

В табл. 3.3 представлены данные набора композитных ОАВ-резонаторов, которые были использованы для сравнительного анализа частотных зависимостей КЭМС² нитрида алюминия и нитрида алюминия-скандия [39].

Таблица 3.3. Параметры композитных ОАВ-резонаторов на алмазных подложках

Образец	Структура композитного ОАВ-резонатора	Содержание Sc, %	Толщина слоя, нм			Толщина подложки, мкм	Площадь апертуры МПС, 10^3 мкм ²
			Al	ASN/AlN	Mo		
А №25.3	Al/AlN/Mo/алмаз	0	180±30	425±27	148±11	1075±1	20
А №25.4	Al/ASN/Mo/алмаз	30	156±10	1496±35	152±10	1075±1	20
А №29.2	Al/ASN/Mo/алмаз	34	158±20	993±31	140±12	392±1	47
А №24.5	Al/ASN/Mo/алмаз	36	90±12	980±54	262±15	1107±1	47

3.1.2 Форм-фактор мультислойной пьезоэлектрической структуры

Оценка эффективности тонкоплёночного пьезоэлектрического преобразователя в составе МПС необходима для оптимизации конструкции композитного ОАВ-резонатора с точки зрения выбора того или иного диапазона операционных частот. Действительно, эффективное возбуждение ТПП тесно связано с особенностями колебательного процесса в ТПП в составе связанной системы ТПП-подложка. Решение данной задачи осуществляли с помощью, разработанной авторами [100] пользовательской программы MultiBAR. На рис. 3.2 показан интерфейс этой программы, позволяющей исследовать 4-х или 5-тислойные структуры типа Me1/пьезоэлектрик/Me2/подложка или Me1/пьезоэлектрик/Me2/подложка/Me3 в одномерном приближении. Требуется загрузка данных по пьезоэлектрическим, диэлектрическим и упругим свойствам как пьезоэлектрической плёнки, так и подложки, плотностям, скоростям звука в металлических слоях, их толщинам.

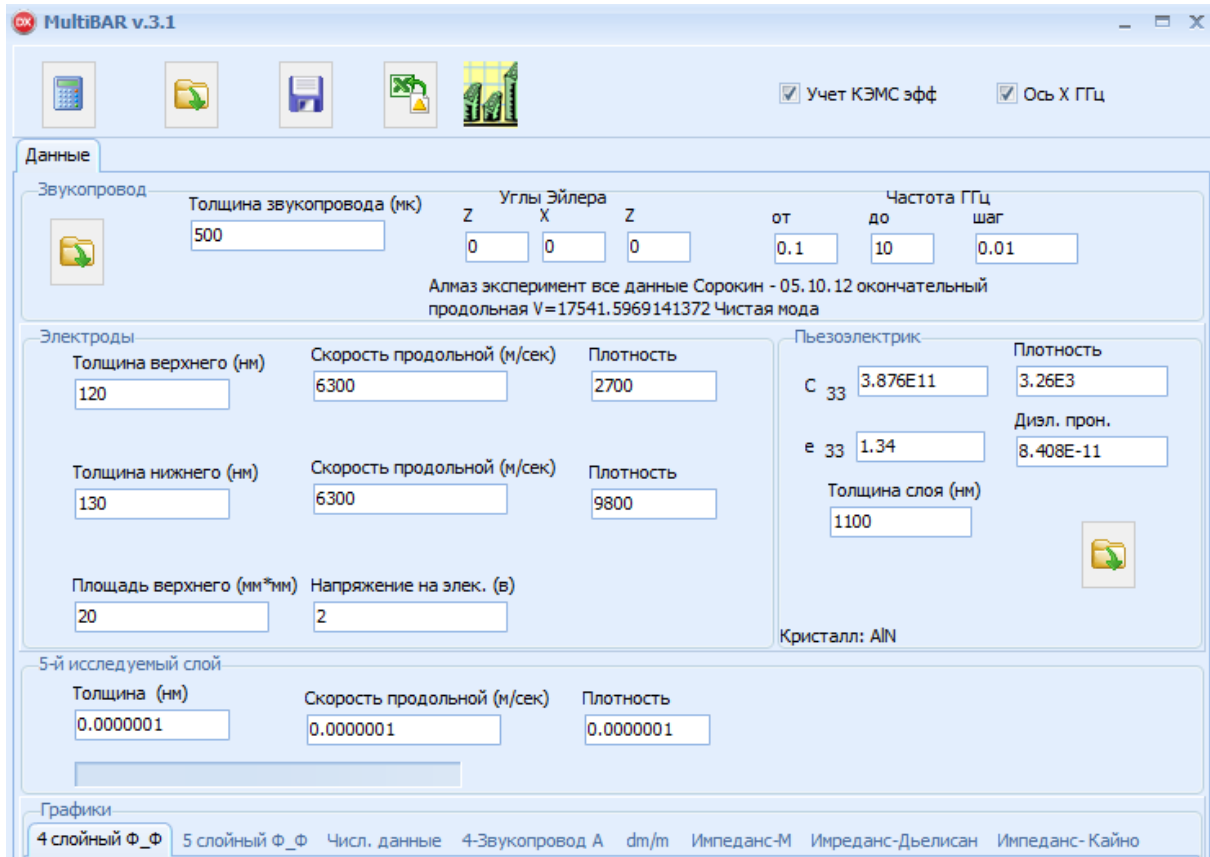


Рис. 3.2. Интерфейс программы MultiBar без построенного графика форм-фактора.

Программа позволяет задавать частотный интервал расчёта и получить результаты по частотным зависимостям форм-фактора m и акустического импеданса МПС. Величина m для структуры без верхнего электрода определяется формулой [101]:

$$m = \frac{\cos\varphi_P \cos\varphi_M - \frac{Z_P}{Z_M} \sin\varphi_P \sin\varphi_M + i \left(\frac{Z_M}{Z} \cos\varphi_P \sin\varphi_M + \frac{Z_P}{Z} \cos\varphi_M \sin\varphi_P \right)}{\sin^2 \frac{\varphi_P}{2}} \quad (3.1)$$

где Z_P , Z_M и Z – акустические импедансы пьезоэлектрической плёнки, внутреннего металлического электрода и подложки соответственно; $\varphi_M = k_M d_M$ и $\varphi_P = k_P d_P$ – набег фаз в слоях металлической плёнки и пьезоэлектрика, k_M и k_P – волновые векторы в этих слоях, а d_M и d_P – толщины слоёв. Физический смысл величины m состоит в том, что мощность излучения МПС W зависит сложным образом от акустических импедансов каждого слоя в структуре, и $W \sim 1/m^2$. Эта формула

упрощённая и не отражает полную структуру композитного ОАВ-резонатора. Решение полной системы уравнений рассмотрено в работе [36], однако компактное аналитическое выражение, подобное (3.1), не существует. Поэтому для численного анализа частотных зависимостей параметров форм-фактора $|m|^2$, $\text{Re}(m)$ и $\text{Im}(m)$ в слоистых пьезоэлектрических структурах использовалась программа MultiBar, в которой учитываются дополнительные слои. В программе не учитывается акустическое затухание. В той же работе экспериментально установлено, что наибольшая добротность резонатора достигается при одновременном минимуме m^2 и $\text{Im}(m)$.

На рис. 3.3 показан пример изменения модуля, действительной и мнимой частей форм-фактора для МПС в зависимости от частоты.

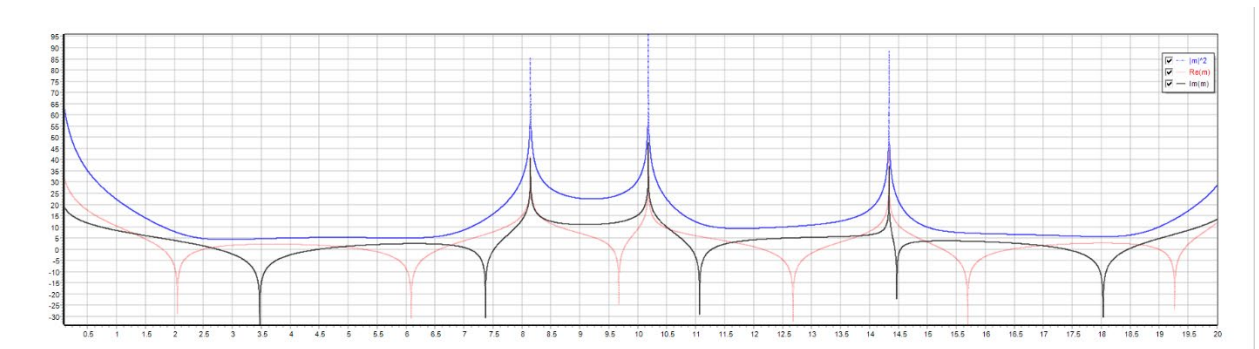


Рис. 3.3. Квадрат форм-фактора и его реальные и мнимые части $\text{Re}(m)$, $\text{Im}(m)$ для структуры Al/AlN/Mo/алмаз (100), с толщинами слоёв 0,12/1,1/0,13/500 мкм для частот 0,1-20 ГГц.

Можно сделать выводы, что композитный ОАВ-резонатор на основе данной МПС будет наиболее эффективным в полосах частот: 3–4, 7–7,5, 10,7–11,5, 17,5–18,5 ГГц, где толщина пьезоэлектрической плёнки $d \sim n\lambda_{\text{пз}}/4$ ($n = 2, 4, 6, \dots$). Здесь $\lambda_{\text{пз}}$ – длина продольной акустической волны в пьезоэлектрике. В окрестности таких точек АЧХ будет иметь плоские участки, а добротность резонатора – иметь максимальные значения. На рис. 3.4 представлена частотная зависимость логарифма акустического импеданса рассмотренной структуры. Особенности в поведении функции $\lg Z(f)$ располагаются на эквидистантных расстояниях и соответствуют характеристическим частотам обертонов композитного ОАВ-резонатора.

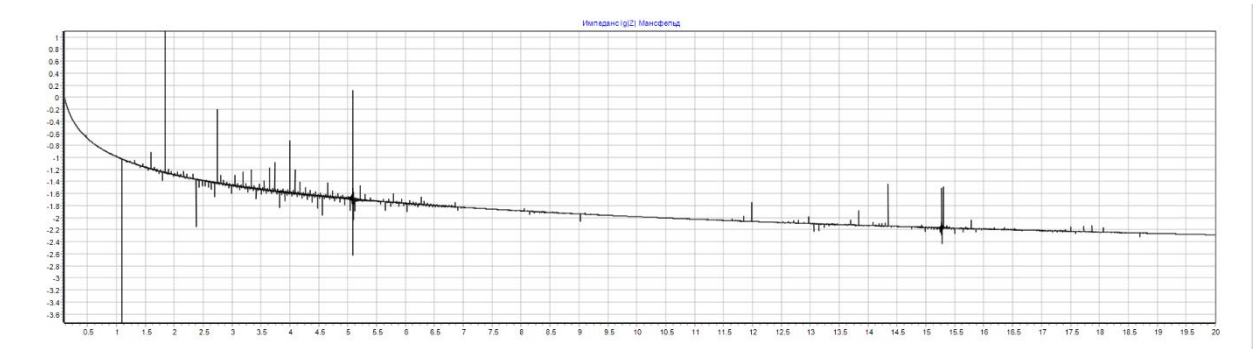


Рис. 3.4. Логарифм акустического импеданса для структуры Al/AlN/Mo/алмаз (100), с толщинами слоёв 0,12/1,1/0,13/500 мкм для частот 0,1-20 ГГц.

3.1.3 Акустическое согласование слоёв

Стандартная структура композитного ОАВ-резонатора состоит из 4-х слоёв: Me1/пьезоэлектрик/Me2/подложка. Акустическая волна, генерируемая ТПП в МПС, распространяется во всей структуре, претерпевая затухание и потери на многократных переотражениях между слоями. Для расчёта следует использовать формулу:

$$R = \frac{Z_n - Z_m}{Z_n + Z_m}, \quad (3.2)$$

где R – коэффициент отражения мощности волны при прохождении между слоями m и n , $Z_{n(m)} = \rho_{n(m)} V_{n(m)}$ – акустические импедансы, $\rho_{n(m)}$ и $V_{n(m)}$ – плотности и фазовые скорости ОАВ в материалах n - и m -го слоёв.

При этом предпочтительнее, чтобы акустическая волна с минимальным коэффициентом отражения проходила в подложку, имеющую наименьшее акустическое затухание среди всех слоёв, снижая таким образом потери в резонаторе. Так как ранее в качестве основы резонатора была выбрана алмазная подложка, акустический импеданс МПС следует согласовать с акустическим импедансом алмаза с ней. Акустический импеданс алмаза в направлении [100] равен $61,5 \cdot 10^6$ Па·с/м.

Первым слоем, нанесённым на подложку, является металлический электрод. В табл. 3.4 представлены акустические характеристики металлов, используемых в работе.

Таблица 3.4. Акустические характеристики металлов используемых в работе для создания композитных ОАВ-резонаторов

	Al [102]	Mo [78]	Ag [103, 104]	Pt [105]	W [106, 78]	Cu [107, 108]	Cr [104]	Au [109, 110]
Скорость звука, м/с	6300	6300	3650	3500	5200	4360	6000	3440
Плотность, г/см ³	2,7	9,8	10,5	21,45	19,25	8,96	7,19	19,3
Акустический импеданс, 10 ⁶ Па·с/м	17,01	61,74	38,325	75,075	100,1	39,06	43,14	66,39

Исходя из представленных данных, можно заметить, что акустические импедансы алмаза в направлении [100] и Мо практически близки и коэффициент отражения мощности волны на таком интерфейсе $R \approx 0,01$. Таким образом, практически вся мощность излучения проходит в алмаз через молибденовый электрод и последний можно считать акустическим продолжением алмаза.

Для пьезоэлектрического слоя, помимо акустического согласования, следует учитывать такие факторы, как максимально возможное значение КЭМС, термостабильность, возможность создания качественной плёнки. Исходя из данных авторов [111-116] и результатов рентгеноструктурного анализа напылённых плёнок, были интерполированы параметры плёнки ASN при концентрациях Sc от 0 до 30% (табл. 3.5). Исходя из этих данных, явно прослеживается уменьшение акустического импеданса в ASN, а соответственно, рост коэффициента отражения акустической волны R от 25 до 36%. Потери энергии на акустическое отражение при этом возрастут на 14%. Однако, как видно из п. 3.1.1, при этом КЭМС растёт на порядок, и эти потери многократно компенсируются улучшением свойств самого пьезоэлектрика.

Для верхнего электрода акустический импеданс также стоит на втором месте по приоритету учёта в выборе материала. Здесь первичны электропроводимость и массовая нагрузка, которую электрод оказывает на пьезоэлектрическую плёнку. Исходя из данных табл. 3.2 и 3.4, одним из оптимальных металлов в таком случае является Al.

Таблица 3.5. Физические и акустические параметры плёнок ASN [111-116]

Sc	%	0	0	5	10	15	20	25	30
C_{11}	ГПа	360	390	377	364	351	338	324	311
C_{12}		122	142	144	145	147	148	150	152
C_{13}		123	111	116	121	127	132	137	142
C_{33}		410	359	340	321	303	284	265	247
C_{44}		116	119	112	106	99	93	86	80
C_{66}		119	124	117	109	102	95	87	80
V	м/с	11215	10485	10138	9779	9424	9082	8758	8465
Z	Па·с/м	36.5	34.2	33.5	32.9	32.1	31.3	30.3	29.2
a	Å		3.11	3.12	3.13	3.14	3.16	3.18	3.22
c			4.98	4.98	4.99	4.99	4.99	4.98	4.98
ρ	кг/м ³	3260	3261	3307	3360	3408	3444	3461	3445

3.2 Исследование композитных ОАВ-резонаторов в СВЧ диапазоне

Для экспериментального сравнения эффективности композитных ОАВ-резонаторов различных структур были изготовлены и исследованы несколько серий образцов с различным содержанием скандия в ASN. ВЧ акустические свойства композитных ОАВ-резонаторов на алмазных подложках с применением пьезоэлектрических ASN плёнок, исследовались с помощью установки, включающей в себя ВАЦ Agilent E5071C (300 кГц–20 ГГц) и зондовой станции M-150, в которой применяли трёх- и двухэлектродные зонды с конфигурацией G-S-G и G-S. Характеристики исследуемых образцов представлены в табл. 3.6.

Были измерены частотные зависимости импеданса Z_{11} в диапазоне 300 МГц–20 ГГц, с помощью которых рассчитывались частоты антирезонанса акустических обертонов, затем рассчитывали частотные промежутки между антирезонансами (Space between Parallel Resonance Frequencies, SPRF), частотные зависимости нагруженной добротности Q , параметра качества $Q \cdot f$ и КЭМС. Исследование зависимости параметров композитных ОАВ-резонаторов от площади и топологии апертуры проводили на образцах А №45.1 (серия III/2019). Площадь апертуры изменяли от 860 до 15000 мкм².

Таблица 3.6. Характеристики резонаторов использованных в эксперименте по сравнению плёнок ASN.

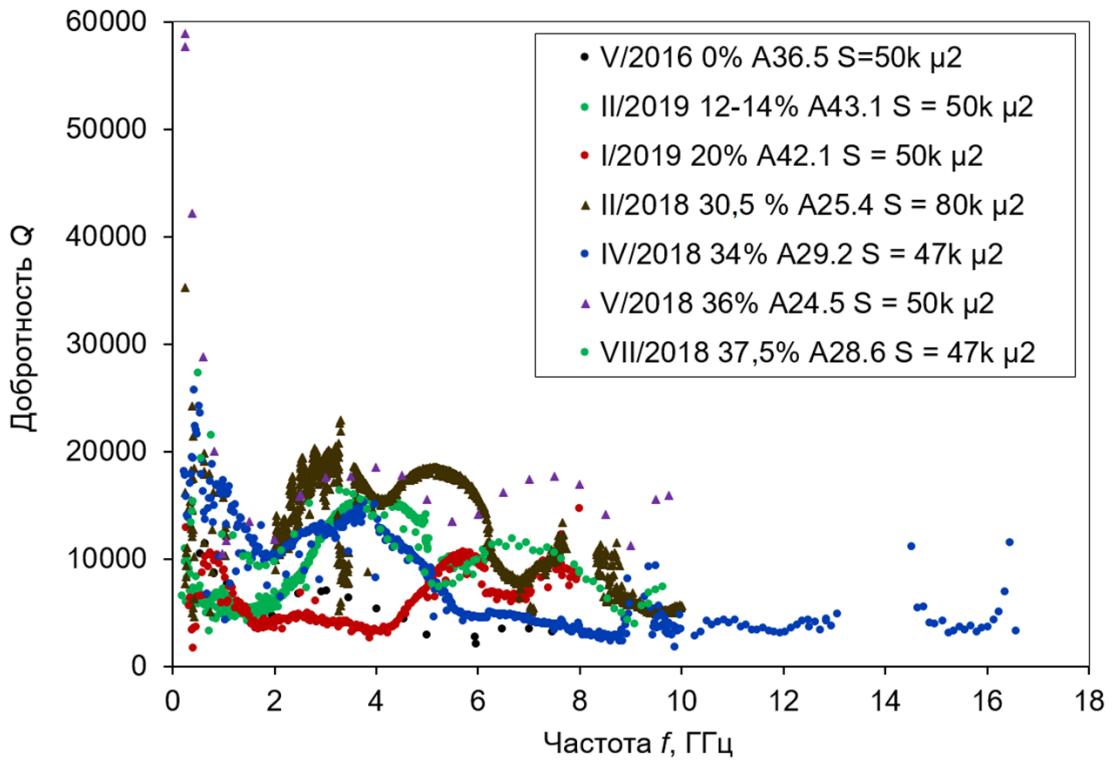
Серия	Образец	% содержания Sc в ASN	Толщина ASN, нм	Толщина подложки, мкм	Материал верхнего электрода	Толщина верхнего электрода, нм	Материал нижнего электрода	Толщина нижнего электрода, нм
V/2016	A25.3	0.0	425±27	1075	Al	182±45	Mo	136±22
V/2016	36.5	0.0	425±27	1021±17	Al	182±45	Mo	136±22
II/2018	A25.4	30.5	1496±35	1075	Al	205±8	Mo	152±5
IV/2018	A29.2	34.0	993±31	392	Al	158±20	Mo	140±12
V/2018	A24.5	36.5	980±70	1107	Al	93±14	Mo	65±5
VII/2018	A14.3	37.5	1022±8	303	Al	85±17	Mo	140±23
	A28.6			516				
I/2019	A42.1	20.0	1100±23	330	Al	114±22	Mo	94±11
II/2019	A43.1	13.0	1013±16	629	Pt	112±5	Pt	105±12
III/2019	A45.1	26.0	1011±26	522	Al	63±25	Mo	114±17
	A48.1			1008				
IV/2019	A47.1	31.0	1080±20	506	Al	117±13	Mo	140±50

На рис. 3.5–3.9 приводятся основные результаты по частотным зависимостям нагруженных добротностей Q и КЭМС (%) композитных ОАВ-резонаторов на алмазных подложках с пьезоэлектрическими плёнками AlN и ASN различных составов. Для анализа данные разделены на 5 групп по площадям апертур: (1) 47000 – 80000 мкм²; (2) 15000 – 20000 мкм²; (3) 9700 – 10000 мкм²; (4) 2600 – 5000 мкм²; (5) 460 – 1260 мкм². Для рис. 3.5-3.9 следует следующее правило названия данных:

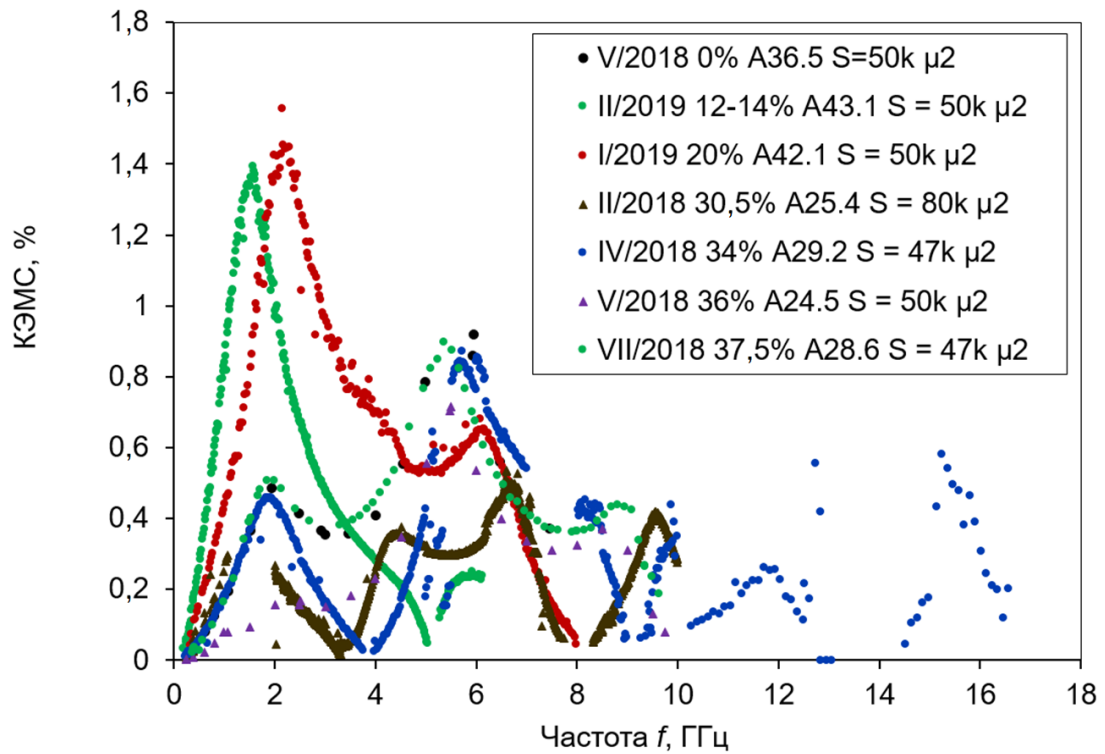
“Серия/год, % содержания Sc в ASN, название алмазной подложки, апертура резонатора”.

В целом, эффективный КЭМС у композитных ОАВ-резонаторов с плёнками ASN имеет гораздо большую величину, чем при использовании AlN, и растёт в исследованном диапазоне изменения концентрации Sc (0–37,5%). Стоит отметить, что эффективный КЭМС является величиной, которая зависит от многих факторов, которые, в свою очередь, могут влиять друг на друга: операционные частоты, площади апертуры, толщины и качество плёнок AlN и ASN, величины материальных констант пьезоэлектрического эффекта, диэлектрической проницаемости и упругих модулей, зависящих от концентрации Sc, и т.п.

Общая тенденция состоит в увеличении эффективного КЭМС с возрастанием концентрации Sc в соединении ASN при сравнении на одинаковых операционных частотах и других примерно одинаковых параметрах ОАВ-резонаторов. Эффективный КЭМС значительно уменьшается с ростом частоты, однако его значение для ОАВ-резонаторов с плёнками ASN в сравнении с AlN на примерно одинаковых частотах (17 и 18 ГГц) примерно в 7 раз выше (рис. 3.7). Отсюда следует вывод о несомненной перспективе применения плёнок ASN в композитных ОАВ-резонаторах.

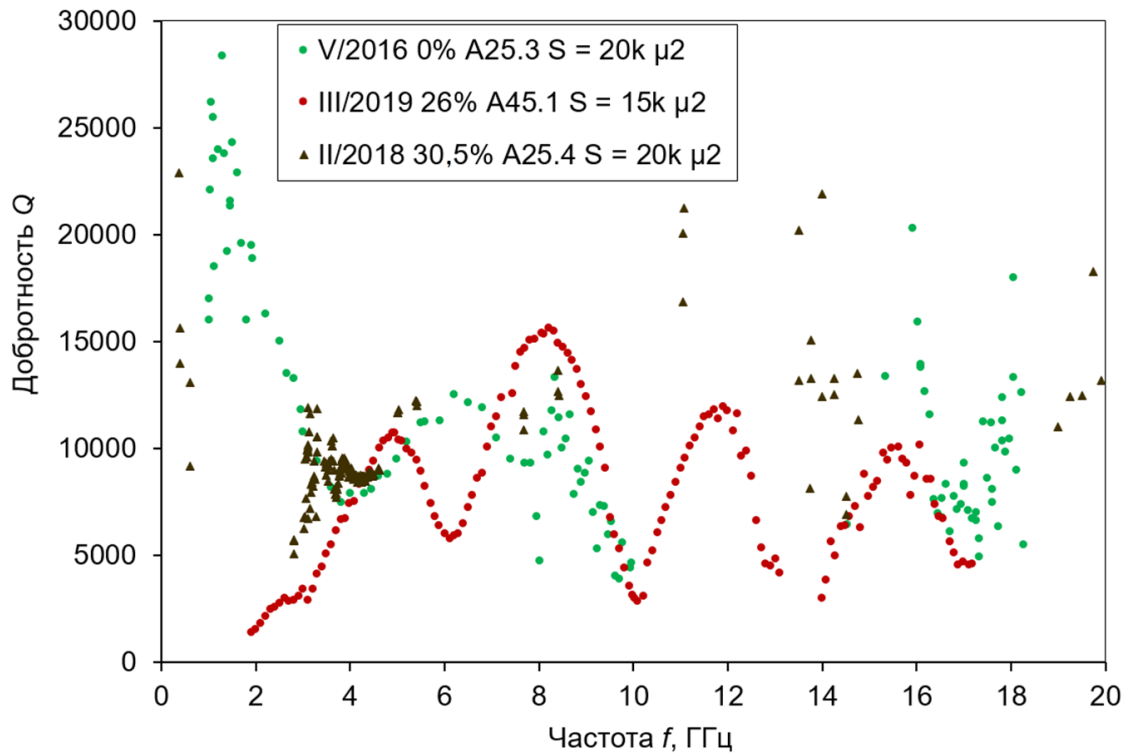


а

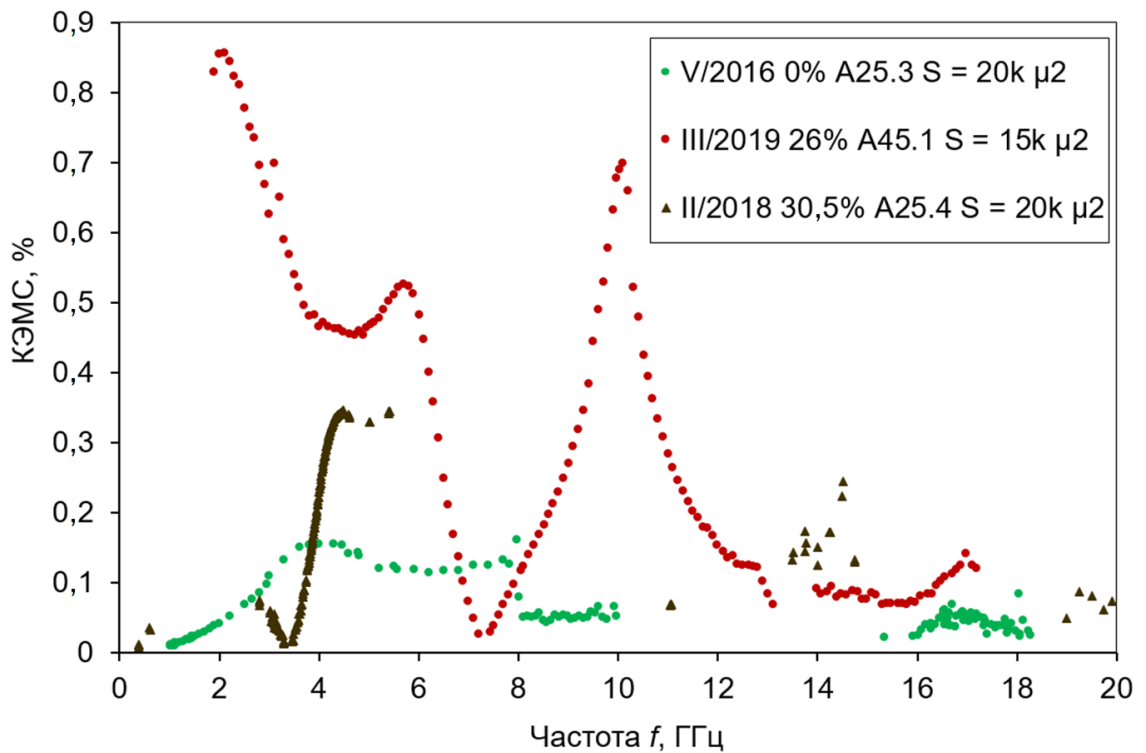


б

Рис. 3.5. Сравнение добротности Q (а) и КЭМС (б) различных серий композитных ОАВ-резонаторов с апертурой 47000 – 80000 $\mu\text{м}^2$.

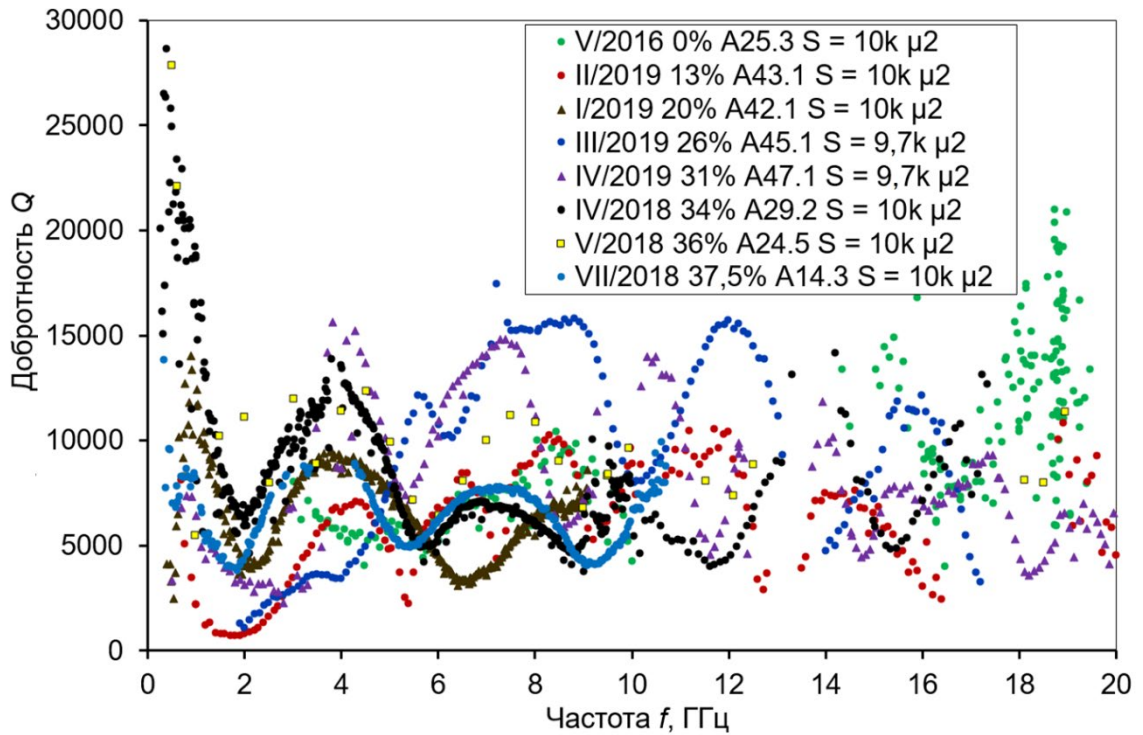


а

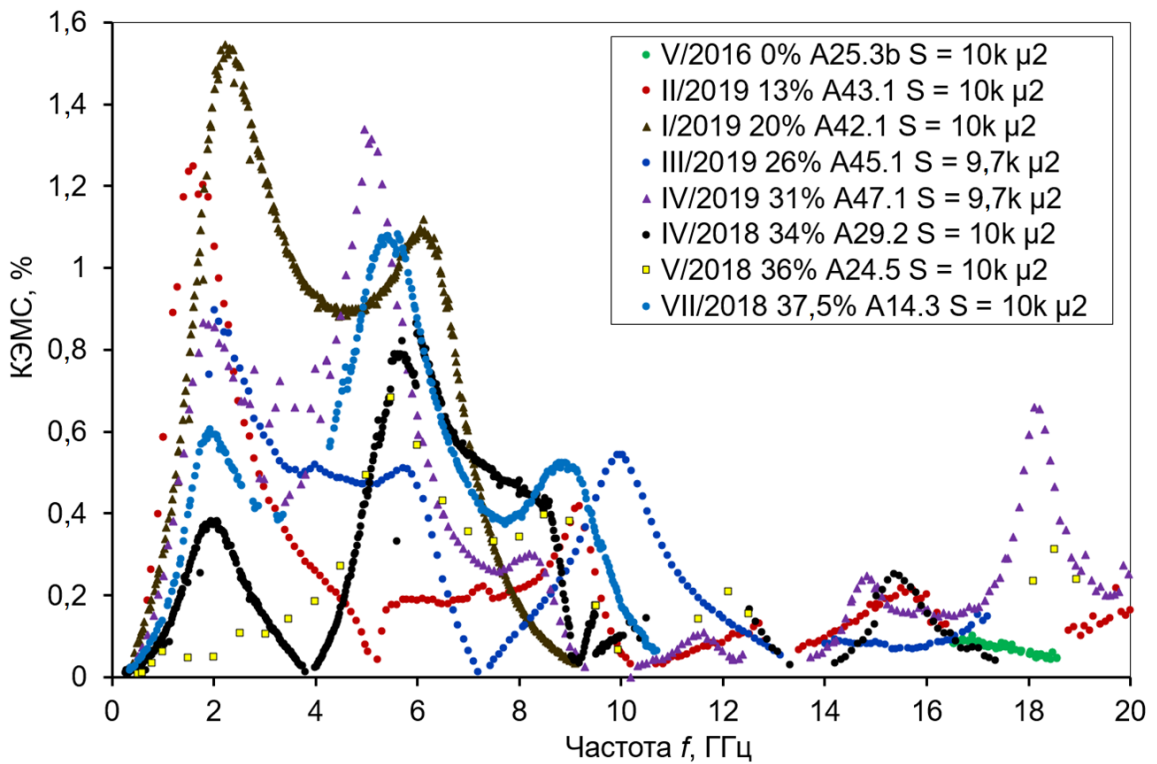


б

Рис. 3.6. Сравнение добротности Q (а) и КЭМС (б) различных серий композитных ОАВ-резонаторов с апертурой 15000 – 20000 $\mu\text{м}^2$.

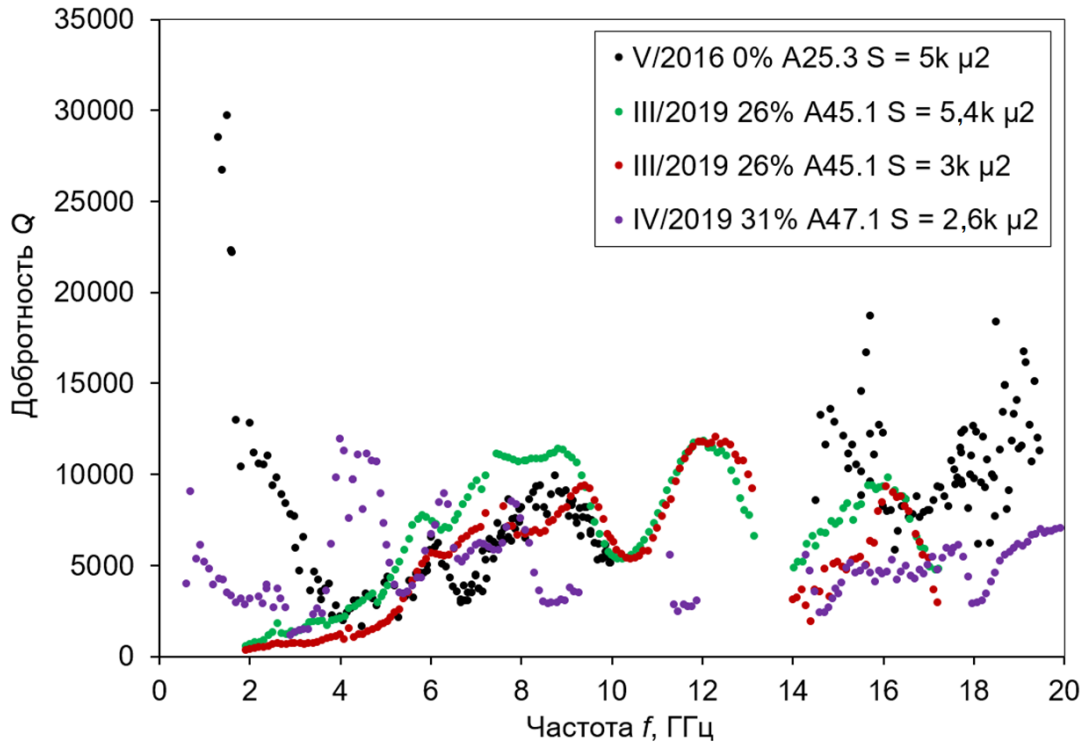


а

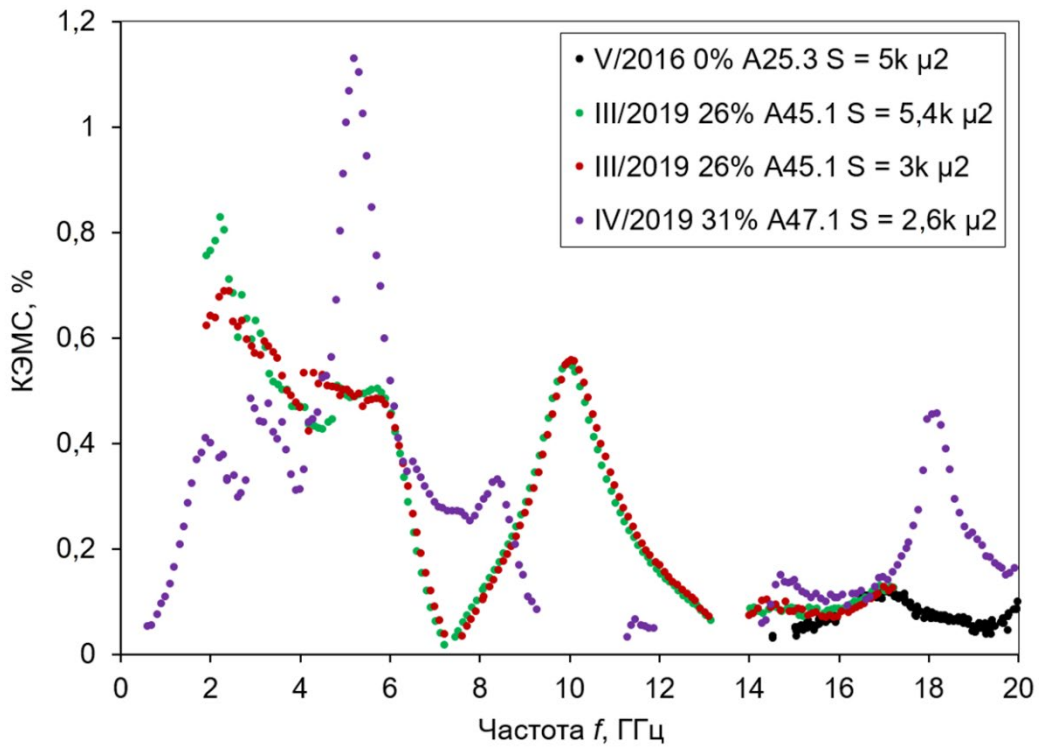


б

Рис. 3.7. Сравнение добротности Q (а) и КЭМС (б) различных серий композитных ОАВ-резонаторов с апертурой 9700 – 10000 мкм².

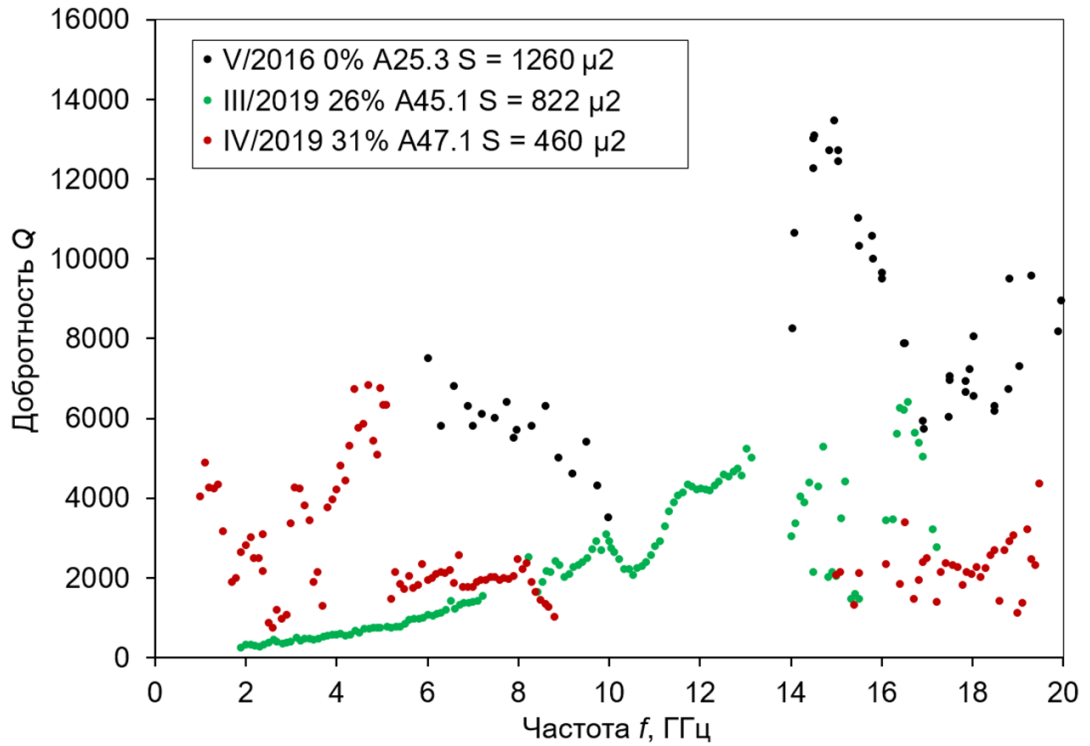


а

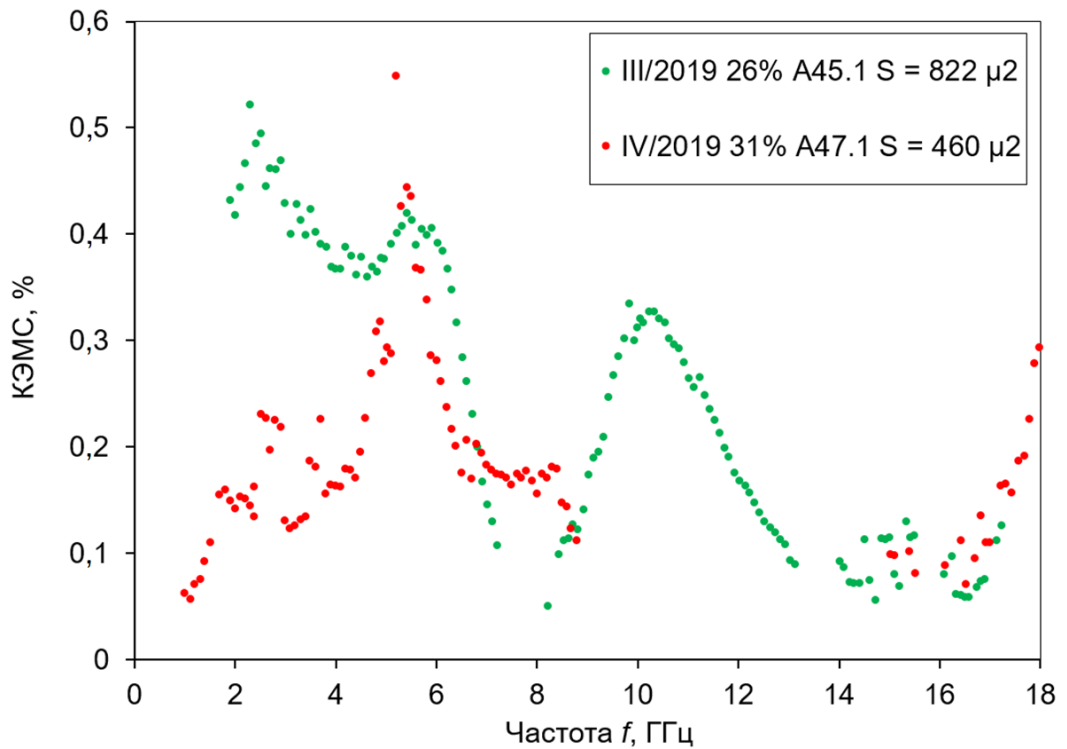


б

Рис. 3.8. Сравнение добротности Q (а) и КЭМС (б) различных серий композитных ОАВ-резонаторов с апертурой 2600 – 5000 μm^2



а

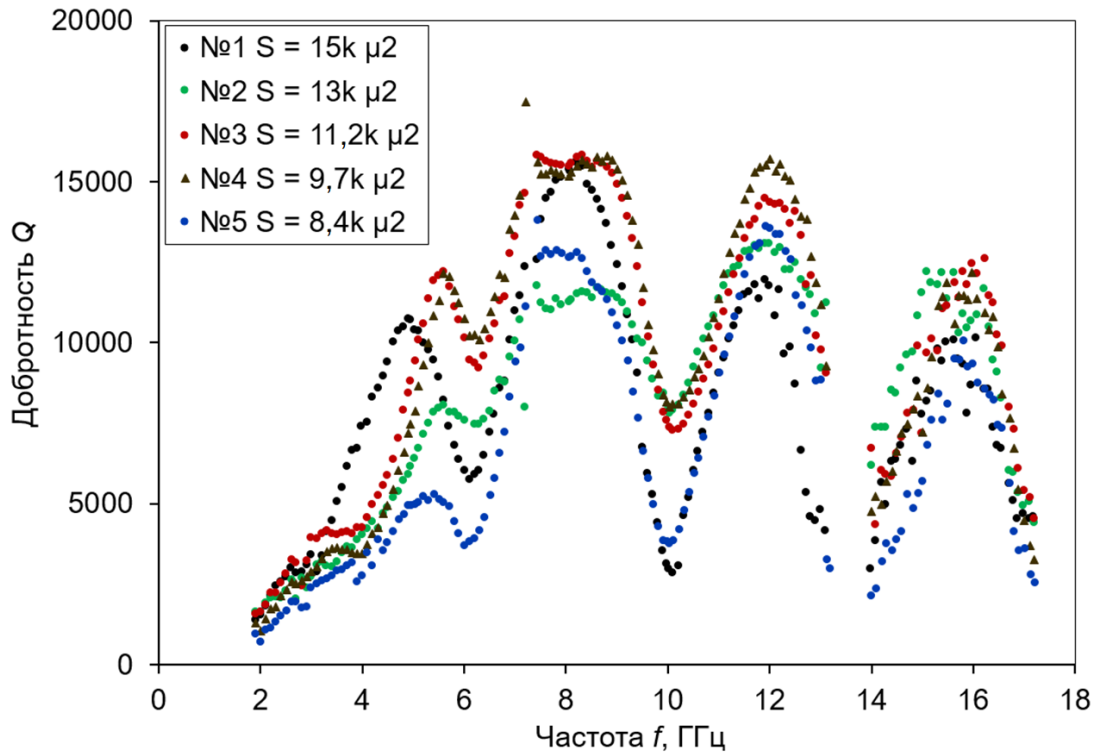


б

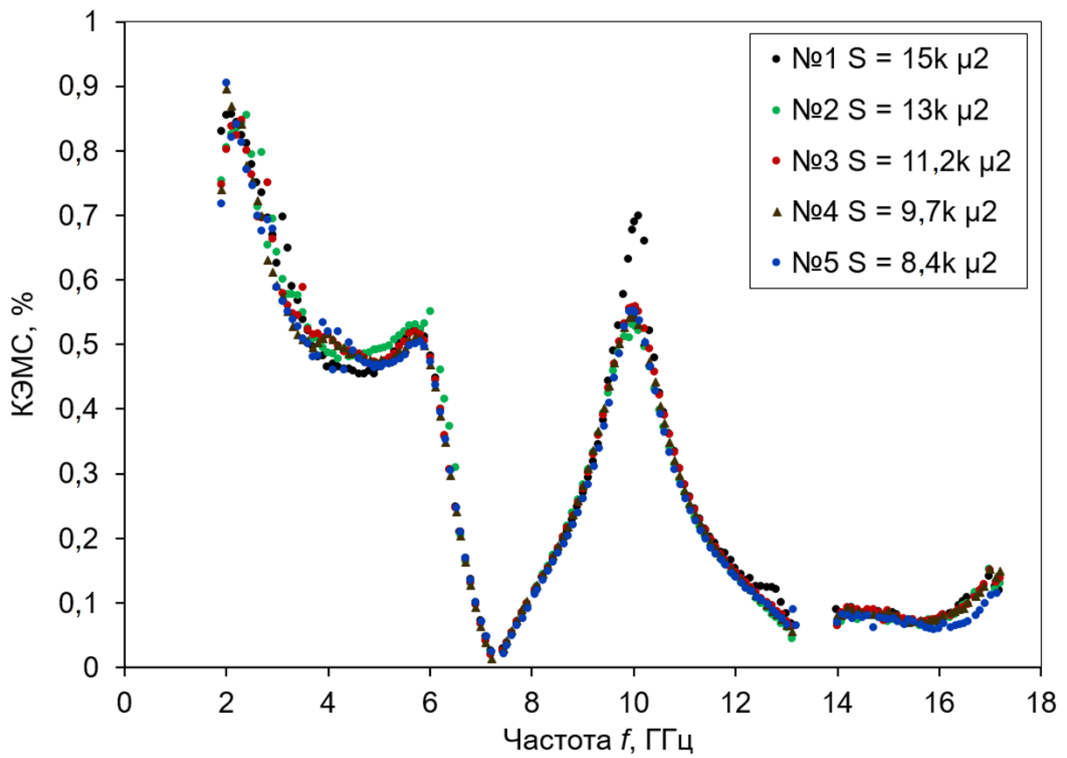
Рис. 3.9. Сравнение добротности Q (а) и КЭМС (б) различных серий композитных ОАВ-резонаторов с апертурой 460 – 1260 μm^2 .

Также исследовалось влияние размера апертуры резонатора на его АЧХ. Для этого на одной алмазной подложке были напылены и исследованы 21 композитный ОАВ-резонатор с одинаковой структурой и с различной апертурой от 15000 мкм² до 822 мкм². Сравнивались также добротности Q , КЭМС %, и общее качество обертонов по наличию или отсутствию паразитного сигнала (ингармоник). Разница между резонаторами близких апертур невелика (рис. 3.10), поэтому в сравнение приводятся лучшие 8 (из ближайших к ним по апертуре) резонаторов (рис. 3.11). Сравнивая композитные ОАВ-резонаторы по параметру качества, можно сделать качественные выводы, в каких полосах частот величина апертуры S является оптимальной.

Анализ данных зависимостей показывает, 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 ОАВ-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.

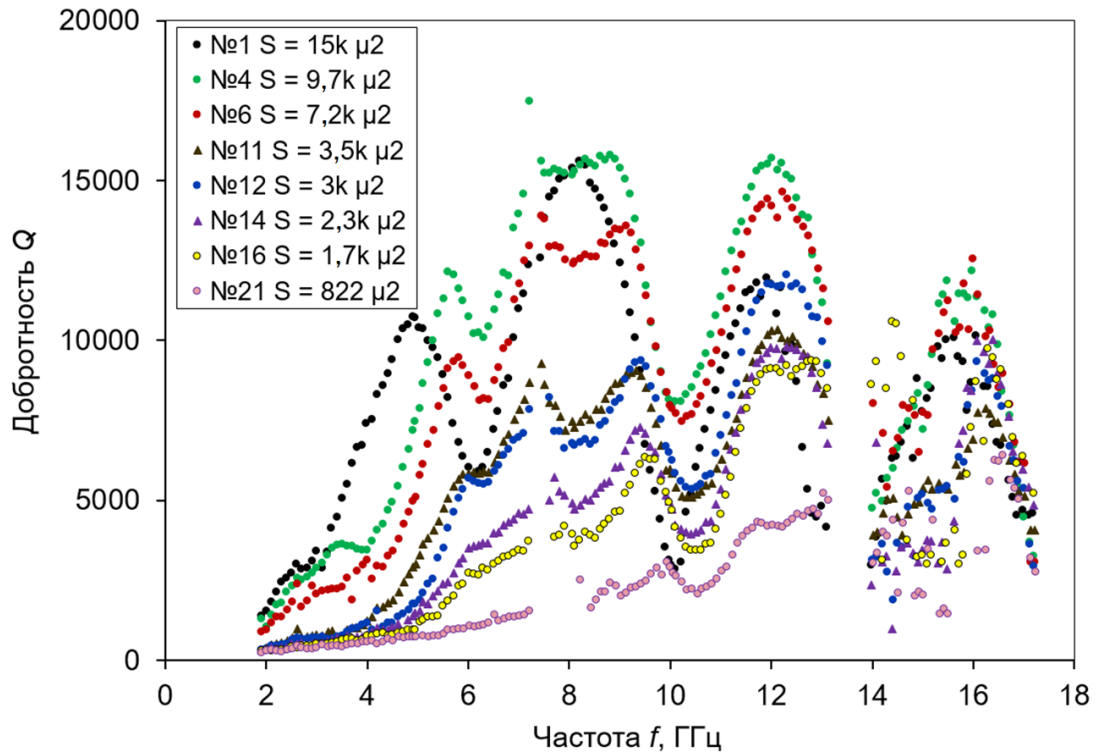


а

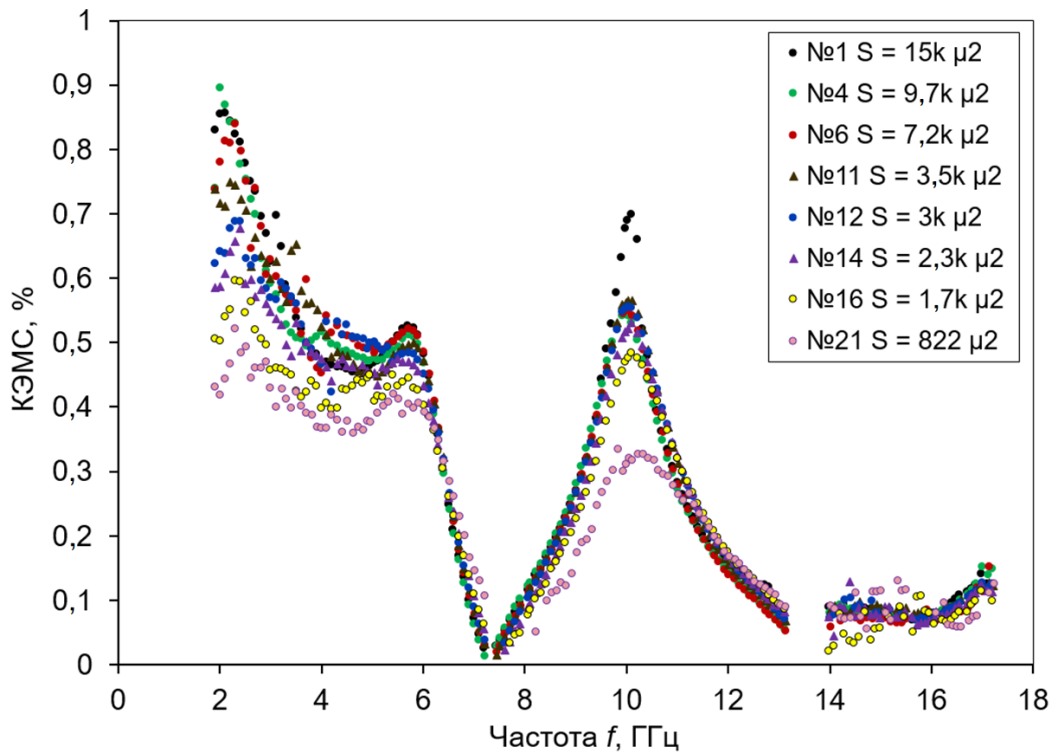


б

Рис. 3.10. Сравнение добротности Q (а) и КЭМС (б) различных композитных ОАВ-резонаторов с апертурой 15000 – 8400 мкм².



а



б

Рис. 3.11. Сравнение добротности Q (а) и КЭМС (б) различных композитных ОАВ-резонаторов с апертурой 15000 – 8400 мкм².

3.3 Исследование композитных ОАВ-резонаторов в КВЧ диапазоне

В общем случае, массовая (гравиметрическая) чувствительность акустоэлектронного сенсора определяется формулами [117]:

$$S_{\text{mass}} = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta f}, \quad (3.3. \text{ а})$$

$$S_{\text{mass}} = \frac{h \cdot \rho}{\Delta f}, \quad (3.3. \text{ б})$$

где S_{mass} – массовая чувствительность, Δm – добавленная на сенсор масса, S – апертура резонатора, Δf – сдвиг частоты обертона, h и ρ – эффективная толщина и плотность добавленного слоя. Легко заметить, чем больше Δf , тем выше массовая чувствительность. Один из способов увеличить Δf – увеличение рабочей частоты самого резонатора. В связи с этим была проделана работа по изучению возбуждения композитного ОАВ-резонатора на возможно более высоких частотах, включая диапазон КВЧ.

Для исследования возбуждения композитных ОАВ-резонаторов на КВЧ была изготовлена серия таких устройств с апертурами, равными 460, 1100, 1700, 2600, 6300 и 9700 мкм² на одной и той же алмазной подложке размерами 4×4 мм² (рис. 3.12, а). На рис. 3.12, б представлена подробная трехмерная схема одного из резонаторов с апертурой ~2600 мкм², полученная с помощью оптического профилометра Sensofar S. Показан композитный ОАВ-резонатор, сконфигурированный для подключения трёхэлектродного СВЧ зонда формата G-S-G (Ground-Signal- Ground).

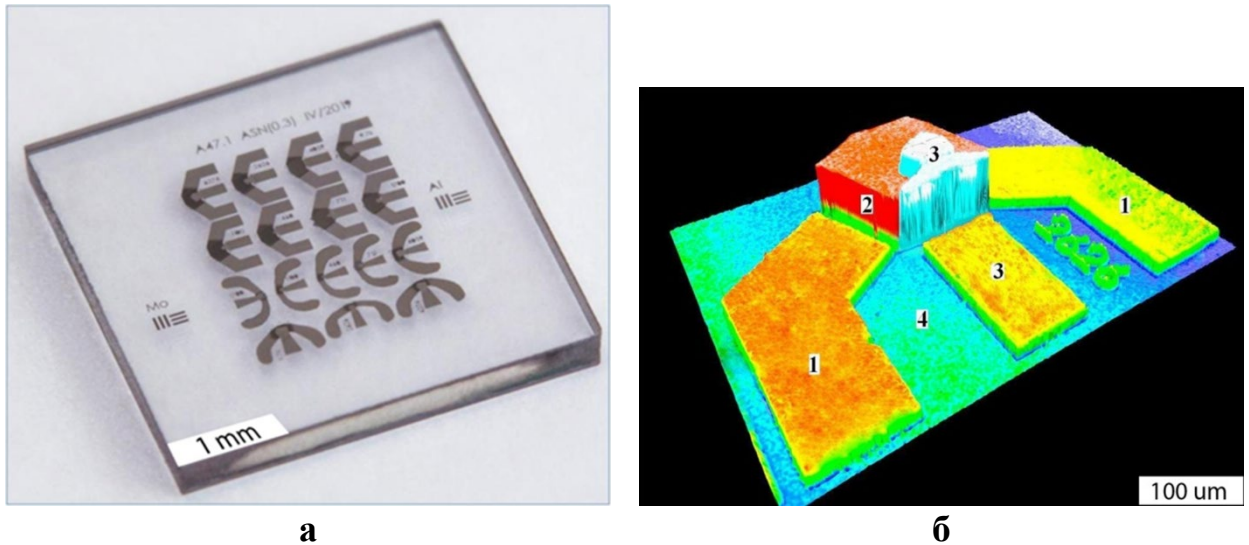


Рис. 3.12. Композитные ОАВ-резонаторы на поверхности алмазной подложки (а) и трехмерное изображение (б) одного из резонаторов с апертурой 2626 мкм^2 , полученное методом оптической профилометрии: 1 – нижний G-контакт (Al/Mo); 2 – пьезоэлектрический слой $\text{Al}_{0,69}\text{Sc}_{0,31}\text{N}$; 3 – верхний S-контакт (Al); 4 – подложка из монокристаллического алмаза Па типа.

Для измерения коэффициента отражения S_{11} и электрического импеданса Z_{11} были использованы векторные анализаторы цепей (ВАЦ) E5071C ENA, N5225B (Keysight Tech.) и многоцелевая зондовая станция M-150 (CASCADE Microtech.). ВАЦ N5225B имеет рабочие частоты 300 кГц–50 ГГц и был использован для измерений на промежутке частот 20–40 ГГц. Частоты выше 40 ГГц не были исследованы в связи с тем, что вспомогательное оборудование, такое как кабели, зонды и калибровочные пластины, рассчитаны для работ до 40 ГГц. Все измерения проводились при комнатной (25 °C) температуре.

АЧХ всех резонаторов была измерена в диапазоне частот от 1 до 40 ГГц. Но, как правило, чем меньше апертура, тем выше оптимальная рабочая частота. Этот факт можно объяснить наличием проходной емкости C_0 исследованных резонаторов. Из этого следует, что нужно использовать специализированные резонаторы с различными апертурами, чтобы получить оптимальные комбинации электрических параметров в заданном диапазоне частот.

На рисунке 3.13 представлена полная АЧХ для всех обертонов в виде действительной части полного сопротивления Z_{11e} (очищенная высота пика),

измеренной в широком диапазоне частот 1,0–20 ГГц с помощью ВАЦ E5071C. На вставках показаны более подробные данные, такие как импеданс $\text{Re}Z_{11}$ (без вычитания фона), на частотах $\sim 1,5, 8,5$ и $17,9$ ГГц. Апертура данного резонатора равна 9700 мкм^2 . Как можно видеть, во всем исследованном диапазоне частот присутствует множество акустических обертонов. Имеют место максимумы и минимумы, которые обычно связаны с особенностями возбуждения композитного ОАВ-резонатора. Здесь и далее верхняя горизонтальная ось отсчитывается в $n\lambda/4$ единицах, где $n = 1, 2, 3, \dots$, а λ – средняя длина акустической волны в МПС.

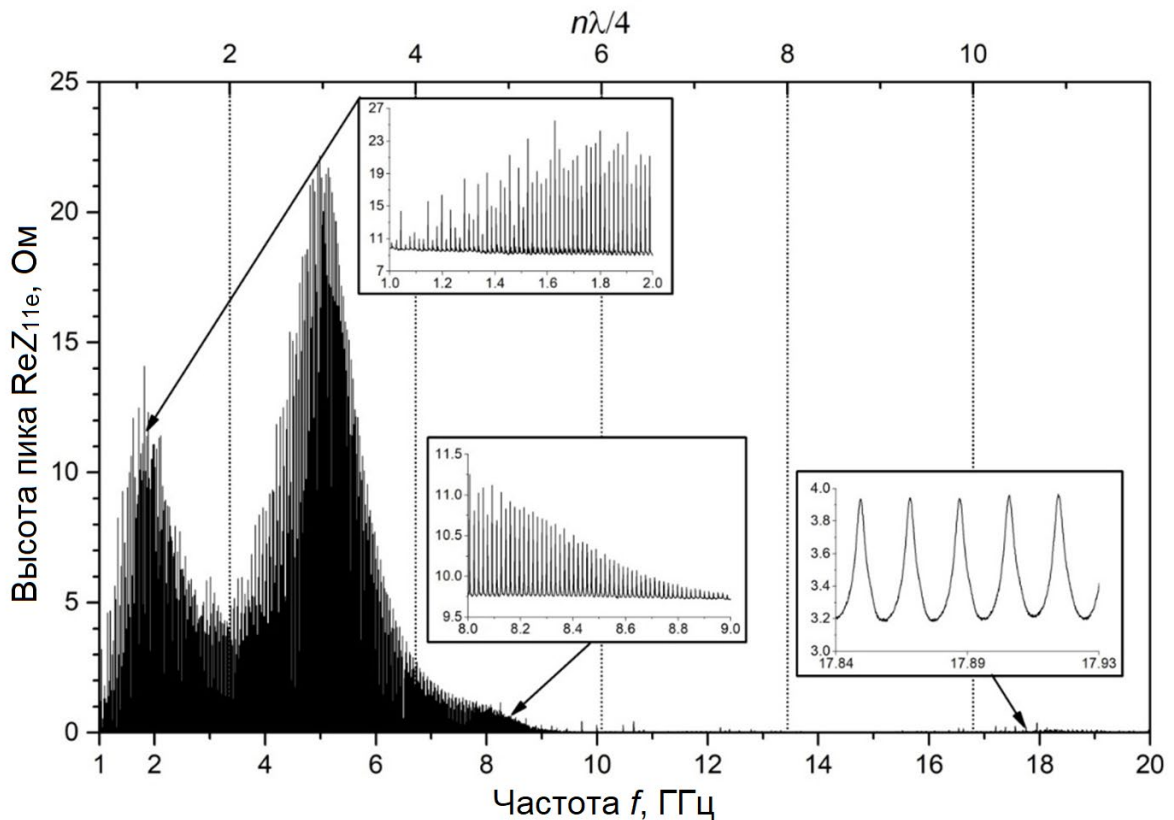


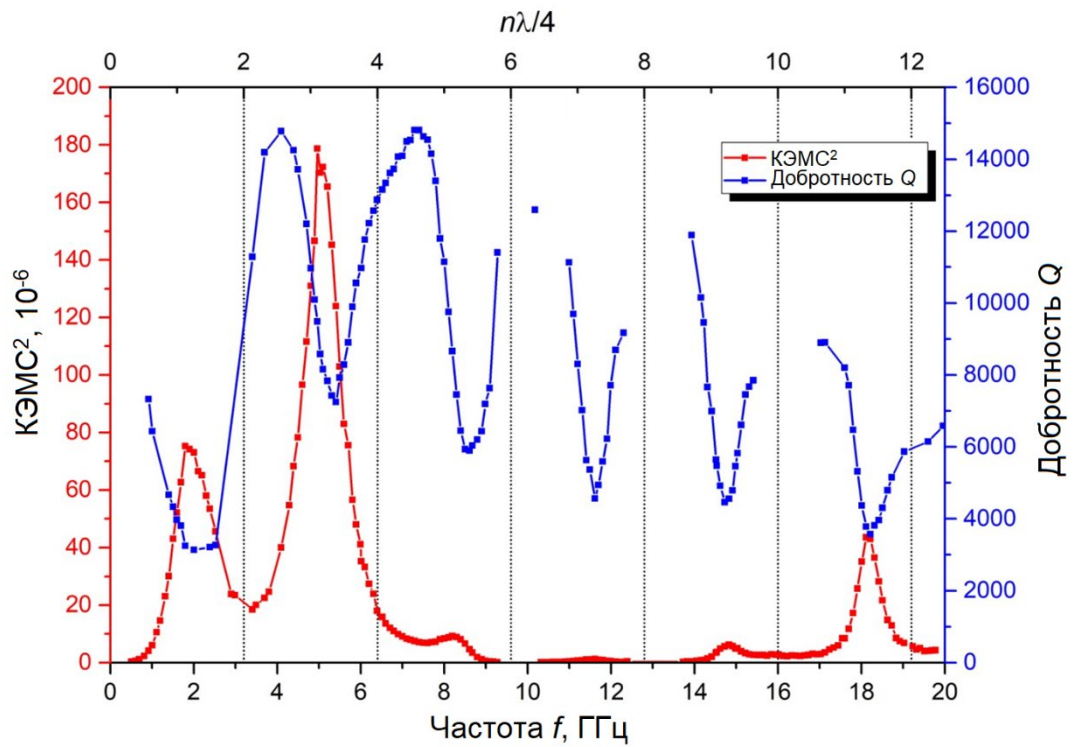
Рис. 3.13. АЧХ композитного ОАВ-резонатора со структурой $\text{Al}/\text{Al}_{0,69}\text{Sc}_{0,31}\text{N}/\text{Mo}/(100)$ алмаз и апертурой $\sim 9700 \text{ мкм}^2$.

На рис. 3.14 показаны частотные зависимости добротности Q , КЭМС^2 и расстояния между соседними обертонами SPRF для этого резонатора. Эффективный КЭМС^2 n -го обертона рассчитывали из соотношению [36]:

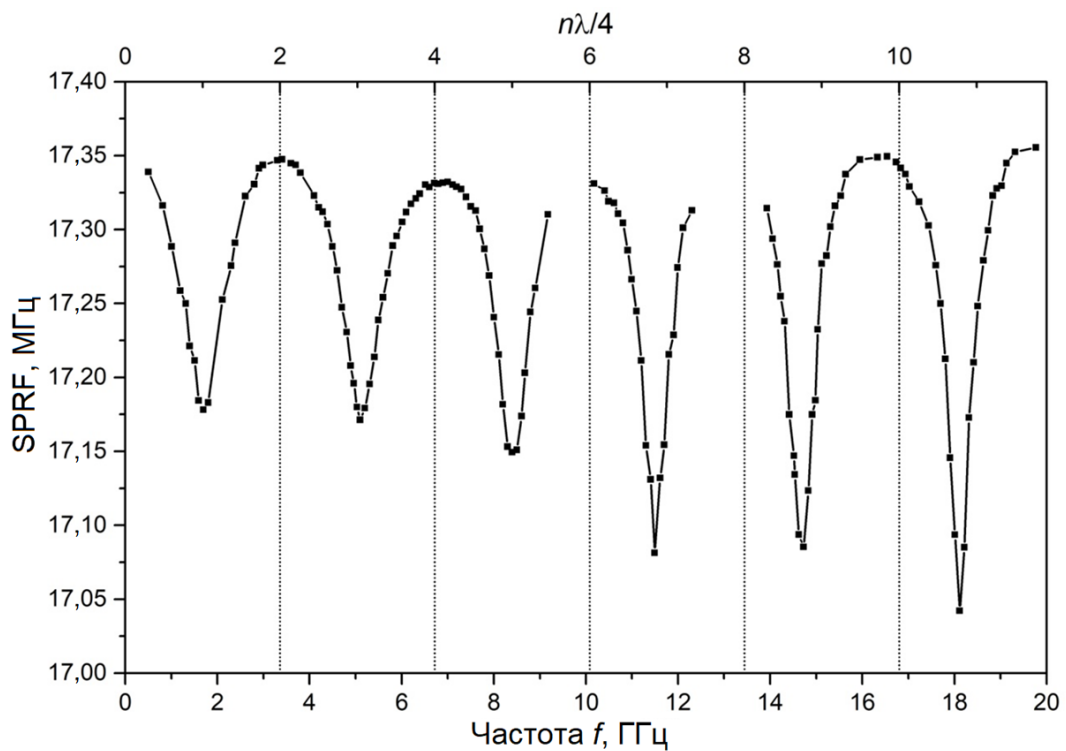
$$k_{\text{ef},n}^2(\omega_{p,n}) = \frac{\omega_{p,n} C_0 \operatorname{Re} Z_{11e,n}}{Q_n}, \quad (3.4)$$

где C_0 – статическая емкость того или иного резонатора данной МПС. Максимальное значение КЭМС² составляет $180 \cdot 10^{-6}$ (1,34 %) около 5 ГГц, что соответствует точке $3\lambda/4$. Наблюдаемые максимумы и минимумы кривой SPRF(f) аналогичны функции $Q(f)$. Примем максимальную частоту SPRF равной 17,34 МГц и толщину алмаза $d = 506$ мкм. Используя формулу $V = 2df$, можно оценить фазовую скорость продольной объемной акустической волны в направлении [100] алмаза как 17548 м/с. Это значение близко к известной величине 17542 м/с, полученной эхо-импульсным методом. Если принять минимальное значение SPRF за 17,03 МГц, то получается значение 17234 м/с, которое далеко от истинного. На самом деле, фазовые сдвиги в металлических и пьезоэлектрическом слоях не дают возможности точно определить фазовую скорость в подложке [118].

Неопределённость в определении добротности в частотных диапазонах, близких к 10, 13 и 16–17 ГГц, тесно связана с сильным воздействием так называемых ингармоник в виде паразитных сигналов.



а



б

Рис. 3.14. Частотные зависимости Q и $K_{ЭМС}^2$ (а) и SPRF (б) для композитного ОАВ-резонатора со структурой $Al/Al_{0,69}Sc_{0,31}N/Mo/(100)$ алмаз и с апертурой $\sim 9700 \text{ мкм}^2$.

Изучение СВЧ акустических свойств композитного ОАВ-резонатора с относительно высокой апертурой $\sim 9700 \text{ мкм}^2$ было ограничено 20 ГГц, поскольку при более высокой частоте сигнал был слишком слаб. Дальнейшее исследование в более высоком диапазоне частот от 1 до 40 ГГц было проведено с помощью ВАЦ N5225 для композитного ОАВ-резонатора с апертурой $\sim 9700 \text{ мкм}^2$ (рис. 3.15). На вставках показаны более подробные данные, такие как импеданс $\text{Re}Z_{11}$ (без вычитания фона), на частотах $\sim 22, 25$ и 40 ГГц. АЧХ состоит из множества хорошо разрешенных резонансных пиков, связанных с акустическими обертонами, возбуждаемых в СВЧ диапазоне, а также в диапазоне КВЧ до 40 ГГц. Погрешности определения добротности на более низком диапазоне частот, например, вблизи 12–16 ГГц, тесно связаны с сильным воздействием ингармоник. Кроме того, в 2-х диапазонах частот 24–26 и 30–32 ГГц низкий уровень сигнала приводил к невозможности определения добротности и $KЭМС^2$.

На рисунке 3.15, а представлена зависимость $Q(f)$, а также $KЭМС^2(f)$, рассчитанный для резонатора с апертурой 1100 мкм^2 . В этом случае $KЭМС^2$ имеет максимальную величину $37,5 \cdot 10^{-6}$ (0,61%), на частоте ~ 5 ГГц, что также соответствует точке $3\lambda/4$. Теперь значение C_0 равно 0,19 пФ по сравнению с 1,7 пФ для апертуры в 9700 мкм^2 для вышеупомянутого резонатора. Таким образом, снижение значения $KЭМС^2$ может быть, в основном, объяснено более низким значением C_0 . Все максимумы кривой $KЭМС^2(f)$ хорошо коррелируют с $n\lambda/4$ точками при $n = 3, 5, 7, \dots, 23$, исключая $n = 1$. В таких точках также наблюдаются повторяющиеся минимумы $Q(f)$ в соответствии с уравнением (3.4).

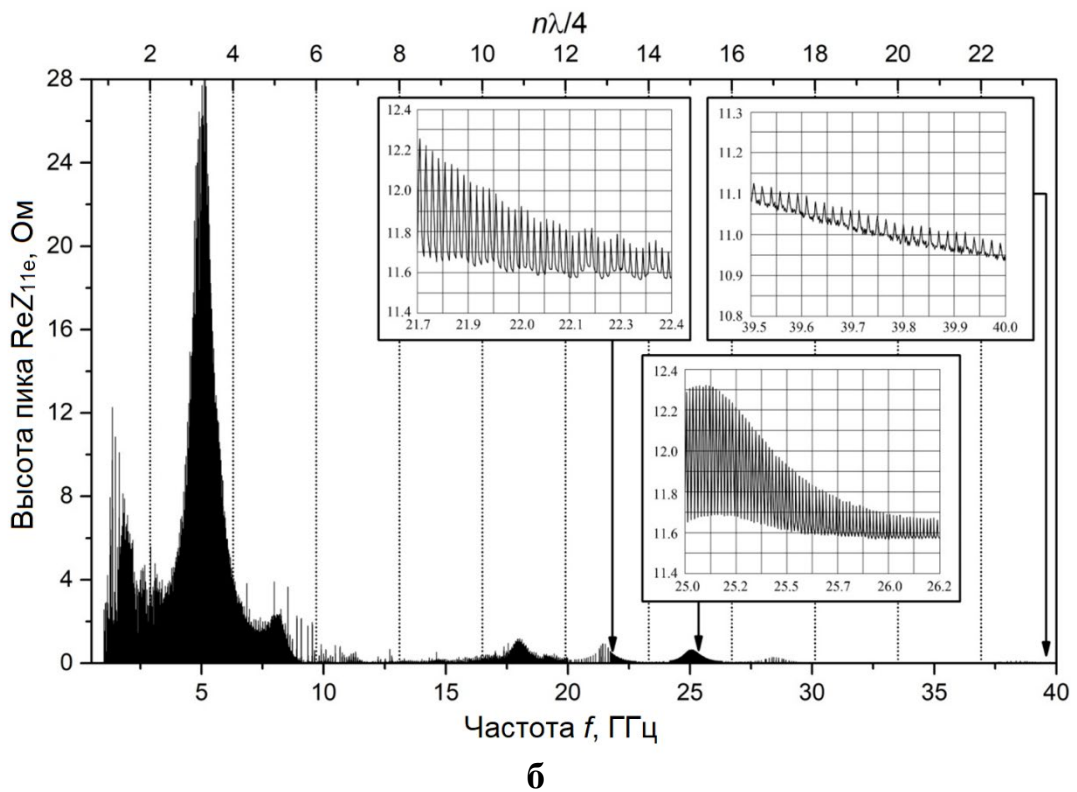
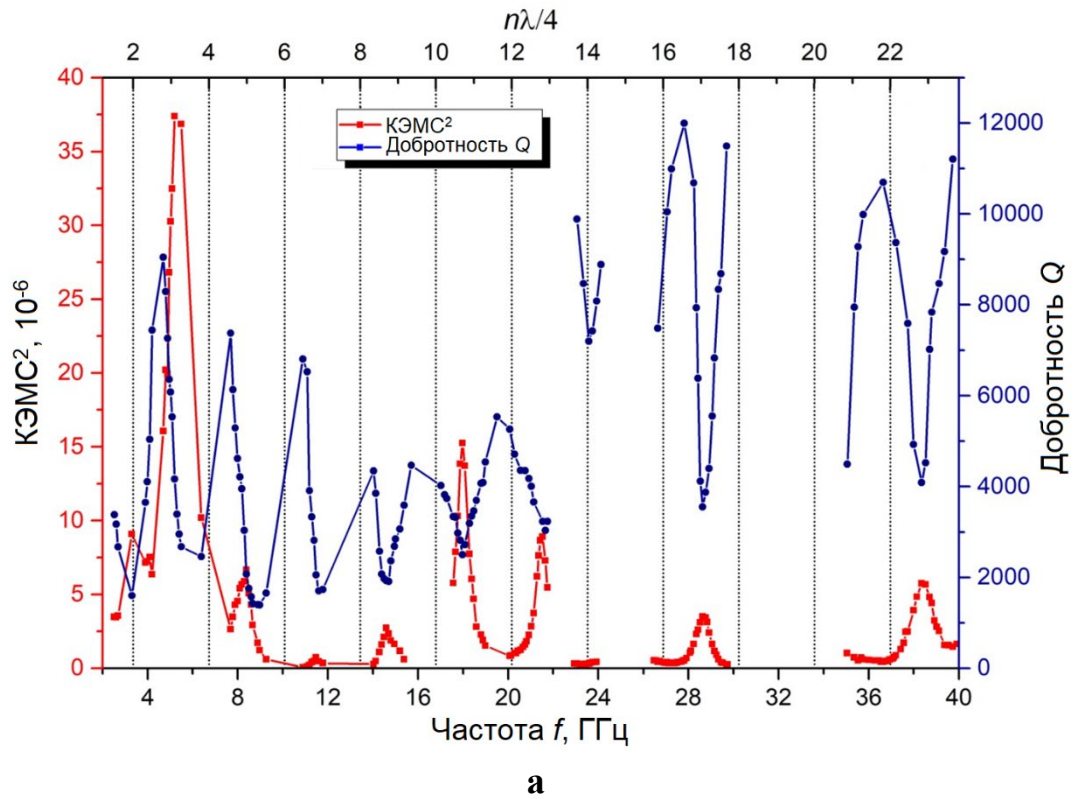


Рис. 3.15. Добротность Q и $KЭМС^2$ (а) резонатора со структурой $Al/Al_{0,69}Sc_{0,31}N/Mo/(100)$ алмаз с апертурой ~ 1100 μm^2 на частотах до 40 ГГц, его АЧХ (б).

В целом, картина изменения $Q(f)$ очень похожа на ту, что показана на рис. 3.14, а. Сравнивая графики рис. 3.14, а и 3.15, а, можно увидеть резкие минимумы и широкие максимумы на зависимостях $Q(f)$. Некоторые расхождения с прогнозируемыми максимальными значениями Q , которые должны возникнуть в точках $n\lambda/4$ ($n = 2, 4, 6$), могут быть связаны с более существенной ошибкой определения широкого максимума, а также с влиянием ингармоник. Учитывая только максимальные значения добротности, можно заметить, что добротность колеблется вблизи значения приблизительно 10 000 во всем исследуемом диапазоне частот. Погрешность измерения добротности находится в пределах $\pm 10\%$. Такое поведение Q , приблизительно не зависящее от частоты, может быть объяснено законом затухания Ландау-Румера, описывающего акустическое затухание на СВЧ и КВЧ в алмазе. Этот факт был установлен ранее [37]. Таким образом, можно получить оценку параметра качества данного композитного ОАВ-резонатора на частоте 40 ГГц как $Q \cdot f \approx 4 \cdot 10^{14}$ Гц, что является рекордным значением для такого типа резонаторов при комнатной температуре.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

Подводя итоги, можно сказать, что возможно дальнейшее увеличение операционных частот обертонов, возбуждаемых в композитных ОАВ-резонаторах на алмазных подложках при комнатной температуре, что даст возможность увеличения чувствительности сенсоров, основанных на таких резонаторах. При этом стоит решить проблему малой интенсивности сигнала в таких системах. Для этого необходимо уменьшить коэффициенты акустического отражения между слоями резонатора, повысить чистоту и структурное совершенство напыляемых пьезоэлектрических плёнок, снизить толщину электродов при сохранении проводимости.

Основные результаты, описанные в Главе 3, опубликованы в статьях [5, 39].

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ОАВ-РЕЗОНАТОРОВ НА АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖКАХ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК, И В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

4.1 Исследование температурной стабильности материалов для композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках

Исследование физико-химических свойств материалов, в том числе, при высоких температурах, с помощью СВЧ акустоэлектронных сенсоров на алмазных подложках имеет ряд нюансов, одним из ключевых которых является устойчивость самого сенсора к высокой температуре. Сенсор, который при изменении условий внешней среды необратимо изменяет свои характеристики или снижает свои пользовательские характеристики до неприемлемо низких, не может не использоваться для измерений.

Для того, чтобы оценить пригодность сенсора к высокотемпературным измерениям, необходимо предварительно исследовать стойкость всех компонентов сенсора к отжигу, будь то подложка, электроды или пьезоэлектрик.

Влияние отжига на тонкослойный пьезоэлектрический резонатор со структурой Al/ZnO/Pt/Ti/SiNx/Si исследовали авторы [119]. Они использовали максимальную температуру 400 °С, что не привело к деградации устройства. В работе [120] рассмотрено влияние температуры на свойства ОАВ-резонаторов со структурами Pt/Al/Pt/Si и Pt/Al/Pt/сапфир. Однако авторы не анализировали характер произошедших изменений, поэтому определить их реальные условия для практического применения затруднительно. Основной целью данного параграфа является описание результатов исследования температурной стабильности СВЧ-акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках после высокотемпературного отжига.

4.1.1 Постановка эксперимента и методы исследований

В качестве тестовых устройств использовались 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). Типичная структура такого резонатора представлена на рис. 4.1. При подаче СВЧ-сигнала на тонкопленочные пьезоэлектрические преобразователи в алмазной подложке возбуждаются обертоны продольных (L) объемных акустических волн.

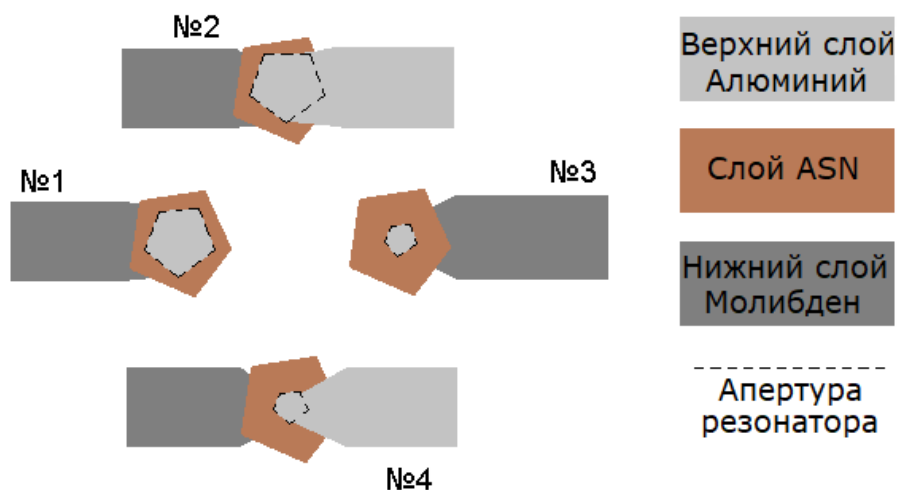


Рис. 4.1 Схема резонаторов МПС-Б и МПС-А. В случае МПС-А и верхний, и нижний электроды состоят из платины.

Подключение СВЧ-сигнала к испытуемому устройству осуществлялось с помощью зондовой станции M150. В однопортовом режиме изменения реальной части «очищенного» электрического импульса $\text{Re}Z_{11}$ и добротности обертоновых пиков регистрировались с помощью ВАЦ Agilent E5071C в широком диапазоне частот. Методика измерения СВЧ-параметров, таких как коэффициент отражения S_{11} , «очищенный электрический импеданс» Z_{11e} , резонансные частоты f и добротность обертонов Q , подробно описана в Главе 2. Проанализированы изменения акустических параметров, происходящие в результате последовательного отжига при разных температурах.

На качество ОАВ-резонаторов, в первую очередь, влияет выбор подложки из структурно совершенных материалов с низким акустическим затуханием в области СВЧ и с качественной подготовкой поверхности. Во-вторых, следует использовать электроды минимальной толщины. Другие критерии, которые следует учитывать, включают: (1) хорошую или удовлетворительную проводимость металлических плёнок (Al или Mo/Pt); (2) низкую плотность

верхнего электрода (Al); 3) акустический импеданс нижнего электрода $Z = \rho V$ (ρ – плотность и V – скорость объемной акустической волны в материале) должен быть близким к алмазной подложке. Этому условию удовлетворяет Mo; (4) устойчивость материалов к прямому воздействию кислорода воздуха при высоких температурах.

В качестве материала подложки в эксперименте использовался алмаз типа IIa (низкое содержание азота 0,2 – 2,0 ppm, диэлектрик с удельным сопротивлением $\sim 10^{12}$ Ом·см), выращенный в ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ методом температурного градиента при высоких температуре и давлении [121]. Подложки представляли собой пластины с кристаллографической ориентацией (100) с поперечными размерами 4×4 мм и с двухсторонней полировкой при шероховатости $R_a \sim 10$ нм. Последнюю контролировали методом зондовой микроскопии. Помимо ОАВ-резонаторов, на поверхность алмазных подложек также наносились контрольные полоски Al/алмаз, Mo/алмаз, ASN/алмаз и Pt/алмаз.

Основные параметры ОАВ-резонаторов представлены в таблице 4.1. Платина использовалась в качестве материала верхнего и нижнего электродов при производстве МПС-А из-за её высокой температуры плавления и потенциально высокой термостойкости. Особенностью производства МПС-Б было то, что на контактные площадки и край пленки ASN был нанесен дополнительный слой алюминия для защиты нижнего Mo электрода от окисления. Площади излучателя (апертуры) обоих верхних электродов были одинаковыми в обоих устройствах. В эксперименте проводился последовательный отжиг тестовых устройств в атмосфере кислорода воздуха при различных температурах: 300 °С, 350 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С и 650 °С в течение 1 часа каждый. После очередного отжига алмаз с напылённой структурой охлаждался в печи в течении 30 – 60 мин до температуры $\sim 100^\circ\text{C}$, затем изымался из печи и, после полного охлаждения до комнатной температуры, производились измерения АЧХ. Максимальная выбранная температура отжига была несколько ниже температуры плавления алюминия ($\sim 660^\circ\text{C}$).

Таблица 4.1. Основные параметры тестируемых ОАВ-резонаторов на алмазных подложках

Параметры ОАВ-резонаторов	МПС-А	МПС-Б
	Pt/ASN/Pt/(100) алмаз	Al/ASN/Mo/(100) алмаз
Материал верхнего электрода/толщина, нм	Pt/122	Al/114
Материал нижнего электрода/толщина, нм	Pt/105	Mo/105
Толщина ASN, нм	ASN/1013	ASN/1000
Процент содержания Sc в $Al_{1-x}Sc_xN$, %	13	25
Толщина подложки, мкм	629	330
Апертура ОАВ-резонатора, мкм ²	10 000	10 000

4.1.2 Природа нестабильности материалов электродных структур

На рис. 4.2 показаны изменения, происходящие в Pt-электродах (МПС-А) при отжиге в воздушной атмосфере. Фотографии были сделаны с помощью микроскопа Olympus. В результате отжига при 400 °С в течение 1 часа на нижнем электроде, расположенном непосредственно на алмазе, в пленке Pt наблюдаются трещины и каверны (рис. 4.2, а). Эти полости возникают как в Pt, напыленной на пленку ASN (верхний электрод), так и под ASN (светлые точки). Амплитуда СВЧ-сигнала, измеренного на частотах 6 – 12 ГГц, и добротность резонансных пиков существенно снизились, изменения носили необратимый характер (рис. 4.3).

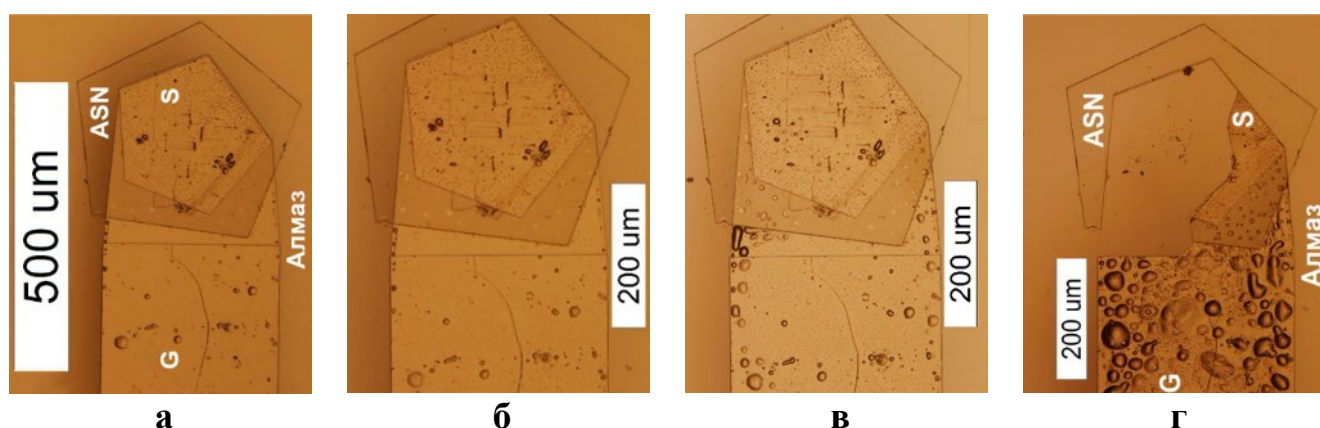


Рис. 4.2. Вид МПС-А "Pt/Al_{0,87}Sc_{0,13}N/Pt/(100) алмаз" после отжига на воздухе в течение 1 ч при 400 °С (а), 450 °С (б), 500 °С (в) и 600 °С (г). На фото буквой "G" обозначен общий электрод (земля), а буквой "S" – сигнальный. Оба электрода изготовлены из платины

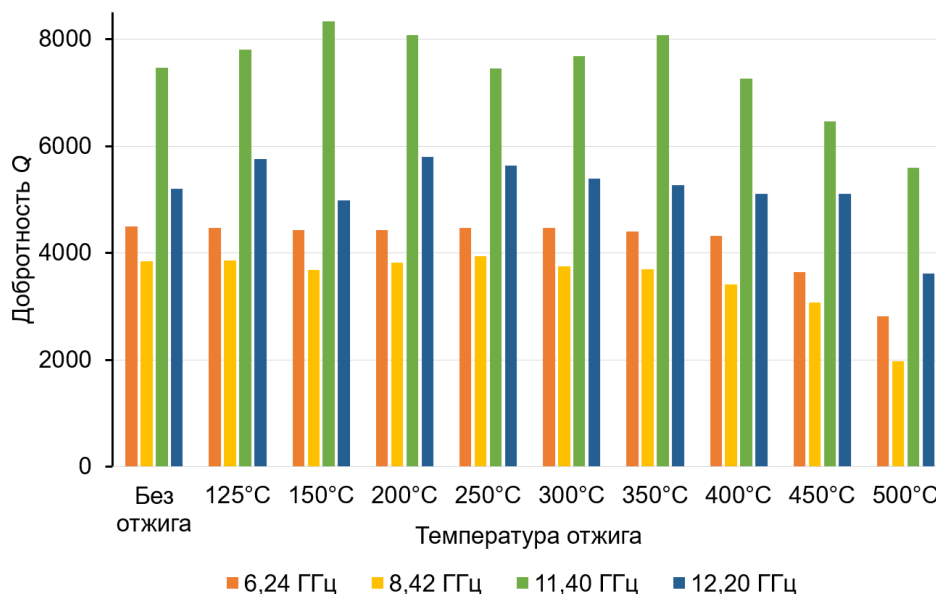


Рис. 4.3. Диаграмма изменения добротностей Q для разных обертонов после отжигов при температурах 125–500°C.

На рис. 4.2, г 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 к 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 композитного OAB-резонатора.

Как было показано в работе [122], основной вклад в изменение морфологии Pt плёнок на инертной подложке при отжиге на воздухе вносят два механизма переноса материи. Первый механизм – прямая диффузия. Температуры отжигов в данной работе были выше температуры Хюттинга 339 °C [123], соответствующей примерно началу подвижности адатомов металла и равной $0,3T_{\text{плав}}$ (для платины $T_{\text{плав}} = 1768$ °C). В работе [124] рассмотрена гипотеза, что чем выше смачиваемость материала подложки, тем выше мобильность адатомов, а, следовательно, сильнее их агломерация. Смачиваемость алмаза с ориентацией (100) при угле смачиваемости в 31° выше, чем у всех подложек, исследованных в [124]. Из сравнения фотографий Pt плёнок на рис. 4.2 и приведённых в работе

[124] эта гипотеза подтверждается, так как плёнки Pt на алмазе имеют более выраженную агломерацию, к тому же начинающуюся при меньших температурах, чем, например у плёнок Pt/Si.

Второй механизм переноса атомов Pt – это перенос металла посредством газовой фазы, начинающий значительно проявляться при температуре выше 500 °С. При высоких температурах отжига на воздухе начинается образование нестойкого диоксида платины PtO₂ и перенос металла через циклы окисления, испарения и разложения. Процесс Оствальдовского созревания заставляет вещество из более мелких частиц перемещаться в более крупные из-за разницы в парциальном давлении [125]. Этот механизм вносит наибольшую разницу между агломерацией плёнок Pt и Al, так как оксид алюминия крайне стоек и нелетуч при использованных температурах отжига, поэтому он не может участвовать в переконденсации, оставляя для Al плёнки лишь один механизм коагуляции – диффузию. В конечном счёте, образование крупных агломераций частиц Pt при отжиге на воздухе приводит к необратимому повреждению Pt электродов, выходу из строя и даже разрушению ОАВ-резонаторов с такими электродами при сравнительно невысоких температурах (значительно менее 600 °С).

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. Естественные ограничения на их применение связаны с плавлением либо с окислением на воздухе. Так, температура плавления высокочистого алюминия составляет 660 °С [126], однако от полного окисления металл защищён образованием тонкой оксидной плёнки. Напротив, хотя температура плавления молибдена высока (2620 °С), начало заметного окисления Mo на воздухе наблюдается уже при 400 °С. Начиная с 600 °С, металл быстро окисляется с образованием летучего оксида MoO₃ [127, 128]. На рис. 4.4 показаны изменения в тестовых полосках Mo/алмаз в результате последовательных отжигов вплоть до практически полного исчезновения при 500 °С (рис. 4.4, г). Более низкая температура улетучивания по сравнению с

600 °С, приведенной в справочнике [126], вероятно, связана с тем, что были использованы тонкие плёнки Мо.

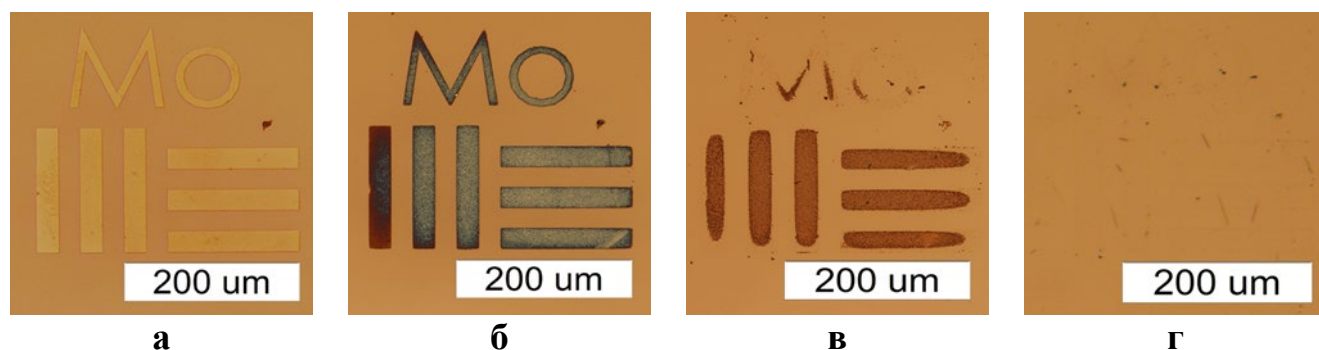


Рис. 4.4. Вид тестовых полосок Мо/алмаз после отжига на воздухе в течение 1 часа при 300 °С (а), 400 °С (б), 450 °С (в), 500 °С (г).

Однако вид G-электрода из молибдена, защищённого напылением Al на край плёнки ASN и находящегося под ней, не изменился (рис. 4.5, а). Видимые механические повреждения S-электрода из алюминия связаны с установкой измерительного зонда на поверхность электрода. В результате отжига при температуре 600 °С в плёнке Мо под ASN возникли трещины, которые приобрели развитие при следующем отжиге при температуре 650 °С (рис. 4.5, г). Вплоть до температур отжига 500 – 550 °С МПС-Б не претерпевает существенных изменений, в том числе результаты измерения СВЧ-сигнала остаются на удовлетворительном уровне (рис. 4.6). Так, уменьшение добротности ОАВ-резонатора становится заметным при $T \geq 550$ °С, но даже при 600 °С добротность в области ~1 ГГц сохраняет высокое значение и существенно падает на операционных частотах 4 – 6 ГГц.

Изменения в морфологии и химическом составе плёнок Al и Pt, происходящие при отжиге на воздухе, были также изучены методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии высокого разрешения. ПЭМ-исследования плёнки алюминия выполнены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010, оборудованном приставкой для элементного анализа (EDS). РЭМ-исследования плёнок платины и алюминия производились с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7600F.

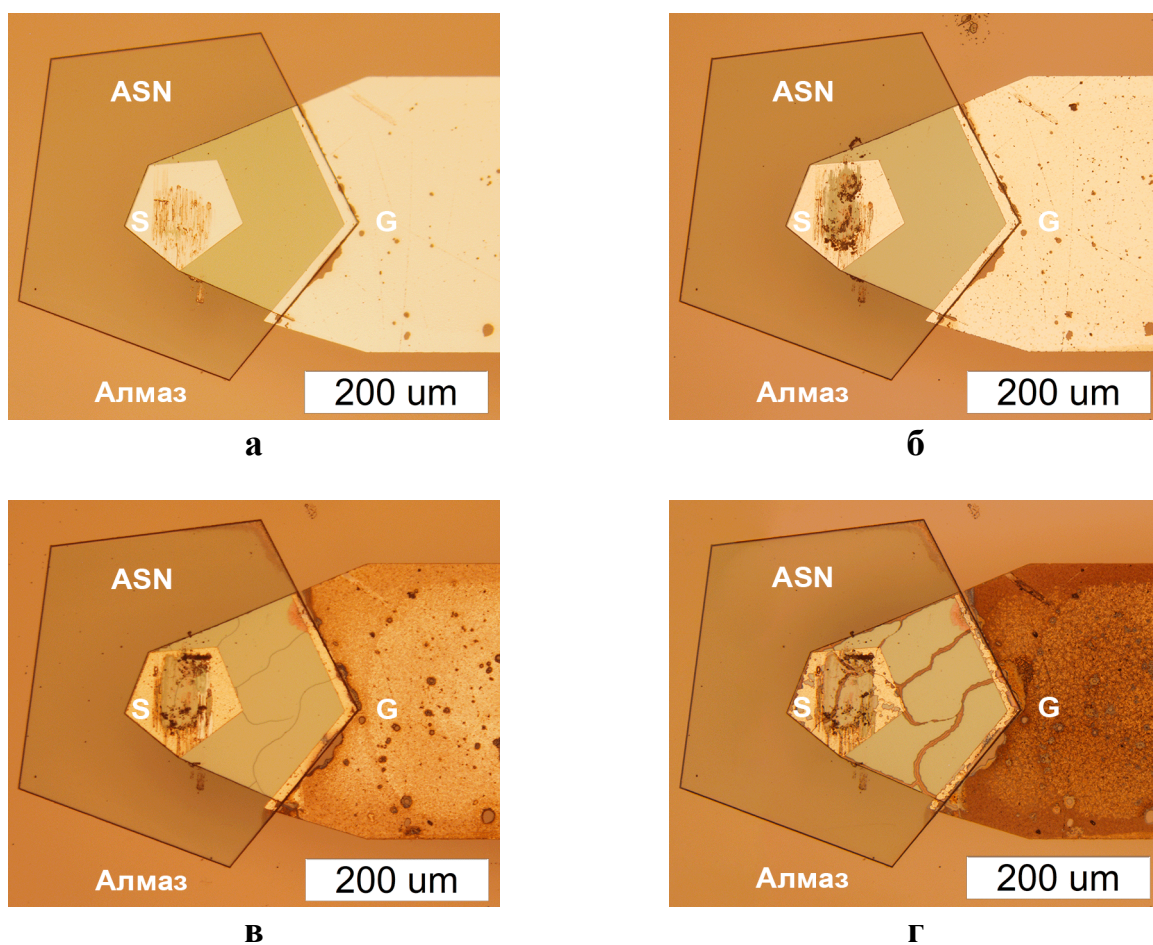


Рис. 4.5. Вид МПС-Б "Al/Al_{0,75}Sc_{0,25}N/Mo/(100) алмаз" после отжига на воздухе в течение 1 часа при 300 °С (а), 500 °С (б); 600 °С (в); 650 °С (г). S-электрод изготовлен из алюминия, G-электрод имеет структуру Al/Mo.

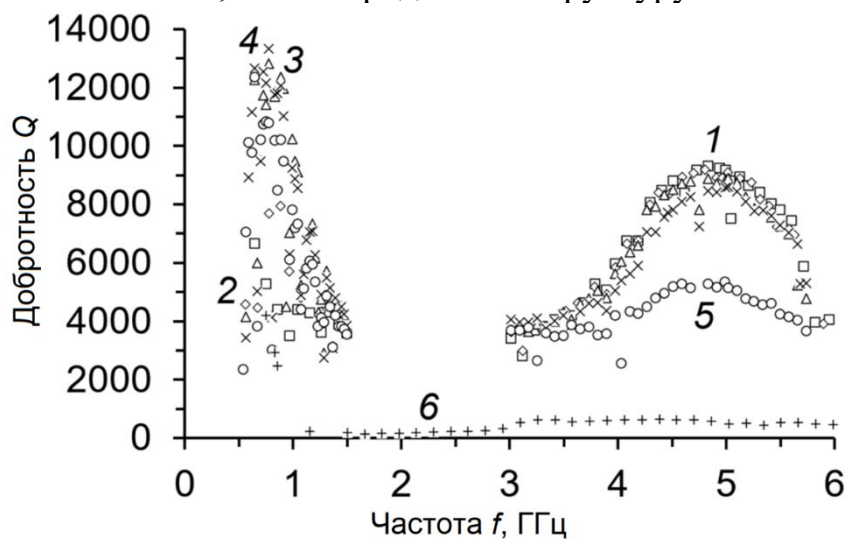


Рис. 4.6. Зависимость добротности Q ОАВ-резонатора в составе МПС-Б "Al/Al_{0,75}Sc_{0,25}N/Mo/(100) алмаз" от частоты для различных температур отжига. 1 (квадрат) – 350 °С; 2 (ромб) – 400 °С; 3 (треугольник) – 450 °С; 4 (знак умножения) – 500 °С; 5 (кружок) – 550 °С; 6 (крестик) – 600 °С.

На рис. 4.7 приведены данные ПЭМ-исследования кристаллических фаз в составе тестового образца Al/Si, отожжённого при 650 °С. В соответствии с химическим анализом (рис. 4.7, в), в образце содержится 47,3 ат.% алюминия и ~35 ат.% кислорода. При анализе кристаллической структуры образца обнаружено, что, помимо металлического алюминия, имеется кубическая оксидная фаза алюминия σ -Al₂O₃. Известно много структур состава σ -Al₂O₃ [129, 130]. Так, σ -фаза Al₂O₃ с кубической решеткой со структурой шпинели и параметром ячейки 0,7944 нм была обнаружена авторами [129]. Также σ -фаза Al₂O₃ была найдена при исследовании нанотрубок состава бор-углерод-азот, где Al₂O₃ использовали в качестве наполнителя [131-133]. Другие фазы Al₂O₃ в составе исследованных нами образцов и в принятых условиях отжига не были обнаружены ни методами электронной микроскопии, ни рентгеновской дифракции. На рис. 4.8 приведены данные РЭМ-исследования отожжённых плёнок Pt и Al, находившихся в составе электродов МПС-А и МПС-Б соответственно. На рис. 4.8 (а) заметны трещины и механическое разрушение плёнки Pt (см. также рис. 4.2, г), в то время как микроструктура Al плёнки, отожжённой при более высокой температуре, не пострадала (рис. 4.8, б).

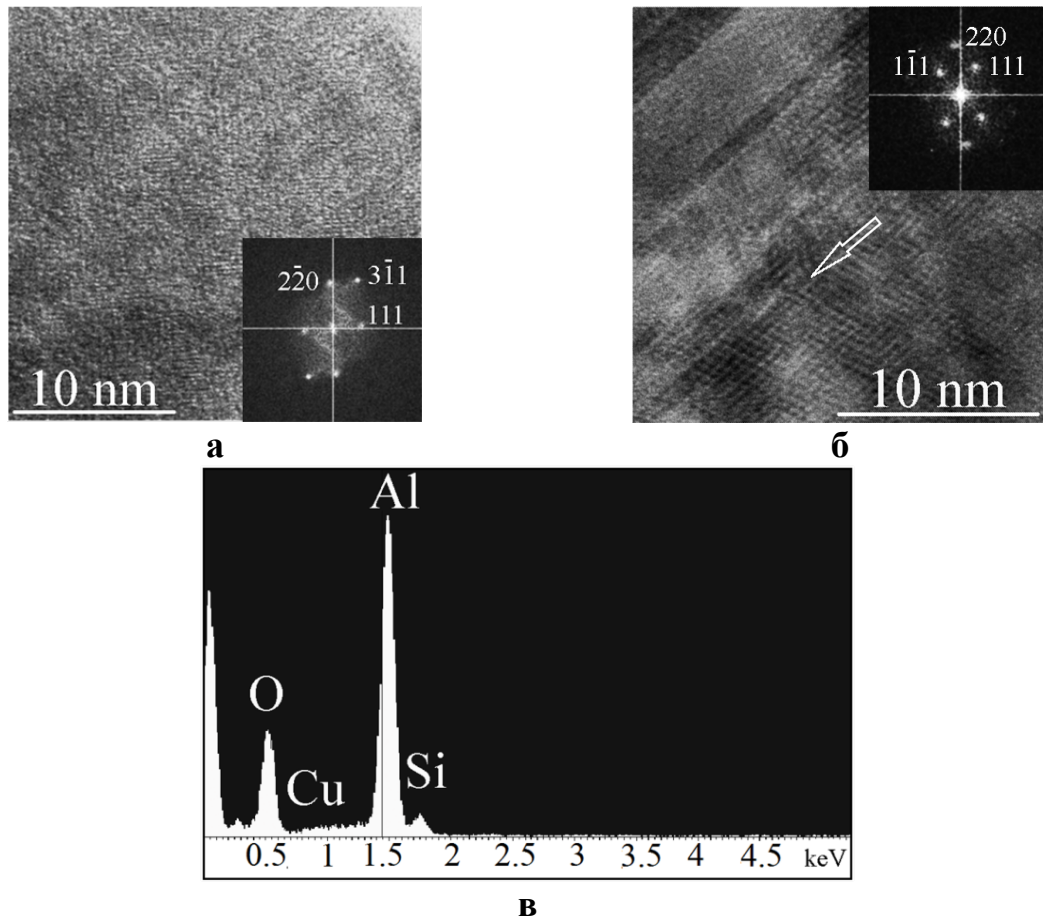


Рис. 4.7. (а) Фрагмент σ -фазы Al_2O_3 в составе тестового образца Al/Si , отожжённого при 650°C . На вставке приведен результат быстрого преобразования Фурье (FFT); (б) Двойники в σ -фазе Al_2O_3 . След плоскости двойникования (1-11) показан стрелкой. На вставке приведен результат быстрого преобразования Фурье от одной части двойниковой структуры; (в) EDS спектр частицы Al_2O_3 .

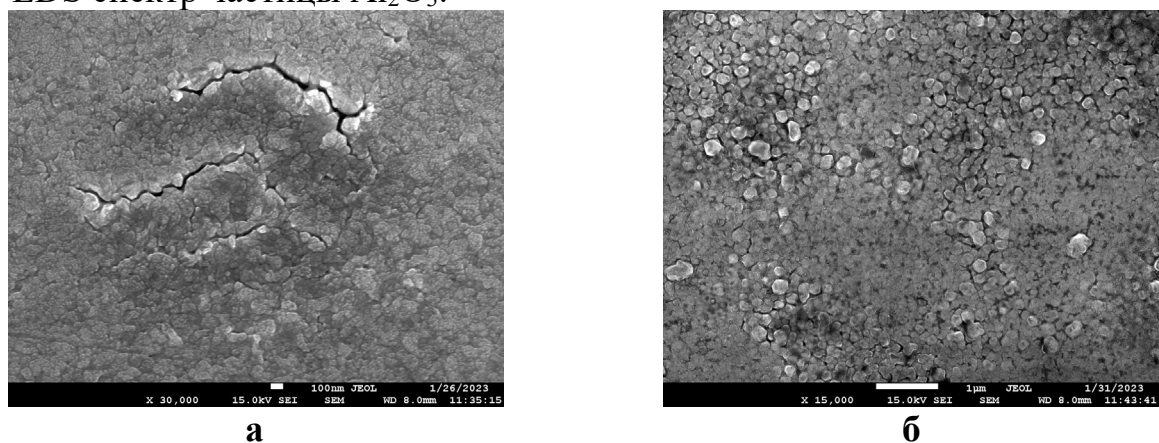


Рис. 4.8. (а) РЭМ-фотография морфологии плёнки Pt, находившейся в составе электродов МПС-А и отожжённой при 600°C . (б) РЭМ-фотография морфологии плёнки Al, находившейся в составе электродов МПС-Б и отожжённой при 650°C .

Выделим основные результаты. Исследовано влияние отжига на высоких температурах вплоть до 650 °С на работоспособность композитных СВЧ акустических резонаторов на алмазных подложках со структурами "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" и "Pt/ASN/Pt/(100) алмаз". Изучена деградация Mo, Pt и Al электродов. Показано, что плёнка Mo на алмазе заметно окисляется при температурах выше 400 °С, а при 500 °С улетучивается. Однако Mo, изолированный от воздействия кислорода воздуха плёнкой нитрида алюминия-скандия, сохраняет достаточную для работы композитного СВЧ акустического резонатора проводимость вплоть до 600 °С. Pt электроды в составе акустического резонатора оказались наименее стойкими: при 600 °С происходит полная деградация с образованием крупных каверн как для случая Pt на алмазе, так и при покрытии Pt плёнкой ASN. В последнем случае также происходило локальное разрушение плёнки ASN. Данный эффект объясняется образованием крупных агломераций частиц Pt вследствие укрупнения зёрен. Нитрид алюминия-скандия оказался работоспособным в составе резонатора "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" даже при 600 °С, и без изменений выдерживал отжиг 650 °С×1 час. 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. ПЭМ-исследования кристаллических фаз в составе тестового образца Al/Si, отожжённого при 650 °С, показали, что в образце содержится 47,3 ат.% алюминия и ~35 ат.% кислорода. При анализе кристаллической структуры образца обнаружено, что, помимо металлического алюминия, имеется кубическая оксидная фаза алюминия σ -Al₂O₃. Других оксидных фаз методами электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновского дифракционного анализа не обнаружено.

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.

4.2 Исследование физических и акустических свойств тонких металлических плёнок (Me) с помощью сенсора Al/ASN/Mo/(100) алмаз/Me

Основная цель данного параграфа связана с детальным изучением свойств и возможностей акустоэлектронных сенсоров тонких и ультратонких пленок на основе композитного ОАВ-резонатора на алмазной подложке.

4.2.1 Зависимости характеристических частот и добротностей от толщины металлических плёнок Al, Mo, Pt, Sc. Определение толщинной чувствительности сенсора

Выбранная сенсорная схема, основанная на пьезоэлектрической слоистой структуре “Al/AlN/Mo/(100) алмаз” или “Al/ASN/Mo/(100) алмаз”, дает уникальную возможность исследовать свойства пленок в широком диапазоне микроволновых частот. Важная особенность и преимущество выбранной схемы заключалась в том, что исследуемая пленка распылялась на свободную поверхность алмаза и отсутствовало непосредственное воздействие на тонкопленочный пьезоэлектрический преобразователь, возбуждающий в алмазе операционную L-моду. Технология изготовления композитного ОАВ-резонатора на основе структур “Al/AlN/Mo/(100) алмаз” и “Al/ASN/Mo/(100) алмаз” ранее была подробно описана в [134]. Исследованные пленки Al, Mo, Sc и Pt высокой чистоты, а также пьезоэлектрические пленки AlN (00·2), ASN (00·2) и электроды были нанесены на алмазную подложку с помощью оборудования для магнетронного распыления AJA Orion 8. Ориентация кристаллитов пьезоэлектрических пленок (00·2), имеющих гексагональную структуру, приводит к возбуждению продольной объемной акустической волны. Толщину пленки измеряли методом АСМ с использованием оборудования Integra Prima (NT-MDT) с точностью ~2 нм. На рис. 4.9 представлены фотографии “лабораторной” версии сенсора – некорпусированного композитного ОАВ-резонатора, пример

корпусированного сенсора на основе ОАВ-резонатора, а также эскиз схемы эксперимента.

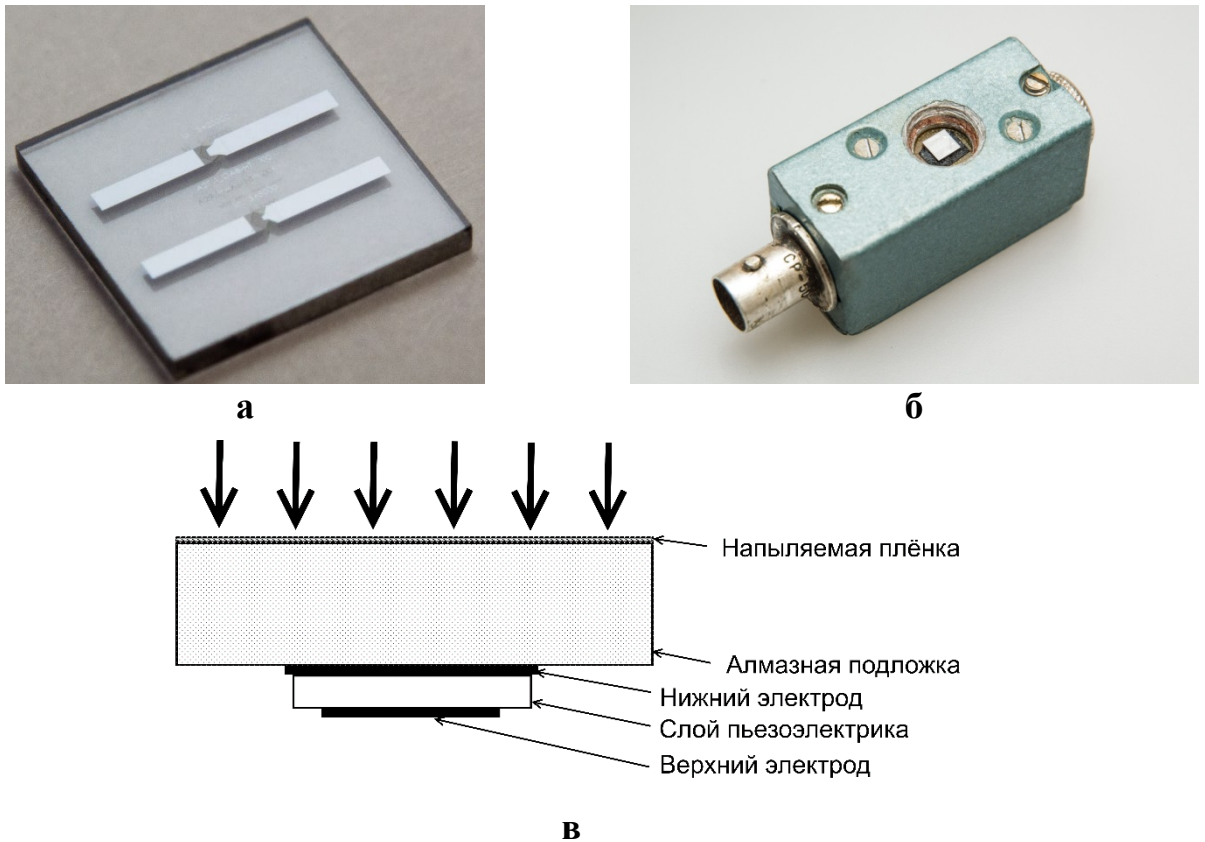


Рис. 4.9. (а) Фотография композитного ОАВ-резонатора. На верхней поверхности алмаза расположены 2 независимых резонатора, отличающихся апертурами (таблица 4.2, сенсоры В и С); (б) фото одного из корпусированных сенсоров (таблица 4.2, сенсор А) на основе композитного ОАВ-резонатора, использованного в эксперименте; (в) схема эксперимента по изучению свойств тонких плёнок, напылённых на композитный ОАВ-резонатор.

Пленки Pt, Sc, Mo и Al наносили с помощью системы магнетронного напыления AJA ORION 8, постепенно увеличивая толщину слоя. В случае Pt была достигнута суммарная толщина около 155 нм. Когда сумма начальных слоев стала равной 140 нм, последние 13 слоев имели толщину, близкую к одному или менее нанометру каждый. Используя метод АСМ, а также кварцевые микровесы, встроенные в AJA ORION 8, толщина всех нанесенных пленок контролировалась независимо друг от друга. Компьютерное моделирование проводилось с помощью программного обеспечения COMSOL Multiphysics с использованием 2D-аппроксимации.

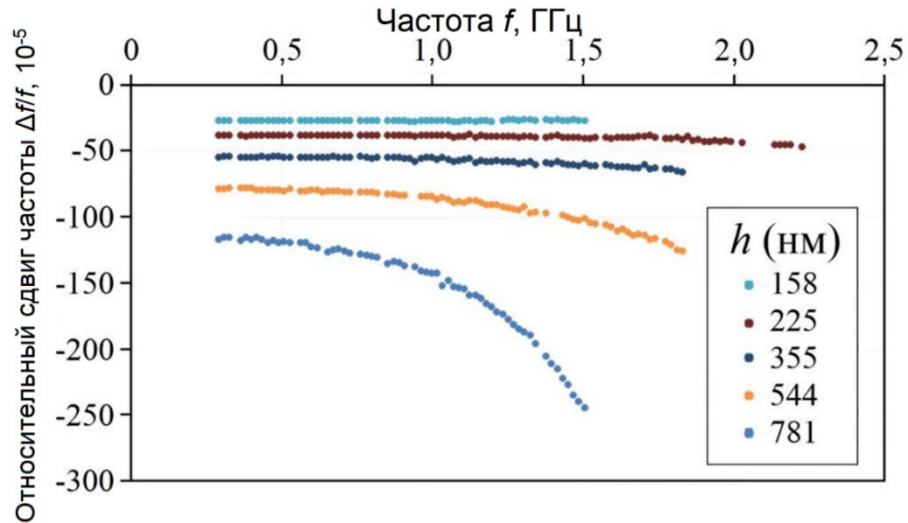
Таблица 4.2 Параметры использованных в эксперименте ОАВ-резонаторов

	Сенсор		
	А	В	С
Материал верхнего электрода/толщина, мкм	Al/0,130	Pt/0,112	
Материал нижнего электрода/толщина, мкм	Mo/0,136	Pt/0,105	
Процент содержания скандия в $Al_{1-x}Sc_xN$, %	0	12	
Толщина алмазной подложки, мкм	482	629	
Апертура, мкм ²	20 000	50 000	10 000

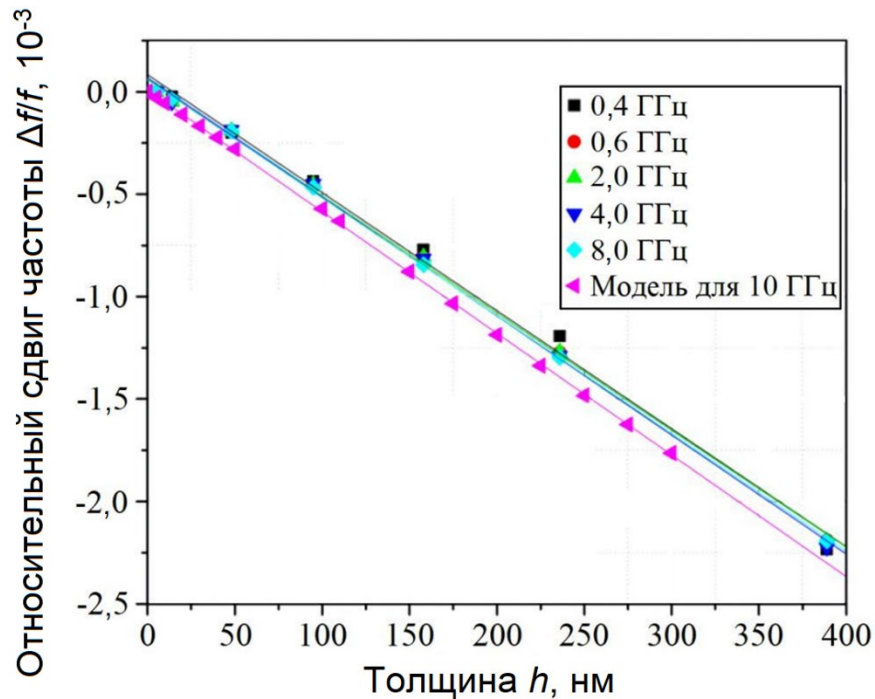
После нанесения каждого слоя сенсор исследовали с помощью векторного анализатора Agilent E5071C: измеряли сдвиг частоты, а также добротность контролируемых обертонов. Поскольку чувствительность должна возрастать с увеличением частоты, были рассмотрены рабочие частоты вплоть до 20 ГГц. Зафиксированы сдвиги резонансных частот ряда обертонов до 20 ГГц, а также изменения их добротности в зависимости от толщины пленки. Были подробно исследованы амплитудно-частотные характеристики трех сенсоров на основе алмаза, отличающиеся типом пьезоэлектрических пленок, их толщиной, а также толщиной алмазной подложки (табл. 4.2). Контрольные обертоны были выбраны исходя из качества сигнала и наивысшей добротности пиков.

Частотные зависимости относительных сдвигов резонансных частот обертонов, взятые при различных толщинах пленки Al, показаны на рис. 4.10, а. Можно сделать вывод, что при относительно малом массовом нагружении сенсора (толщина Al не более 355 нм и частоты менее 1,5 ГГц) зависимость от операционной частоты отсутствует, но при большей толщине пленки Al наблюдаются более сложные зависимости. Такое поведение отличает данный сенсор от обычных кварцевых микровесов. 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. 4.10, б. Измеренная зависимость оказалась достаточно близкой к прогнозу, полученному с помощью анализа, сделанного методом конечных элементов в COMSOL Multiphysics.



а



б

Рис. 4.10. Частотная зависимость относительного сдвига обертонов при различных толщинах пленки Al (а) и относительный сдвиг частоты в зависимости от толщины пленки Mo на различных операционных частотах в сравнении с модельным прогнозом (б). Эксперименты выполнены с помощью сенсора А.

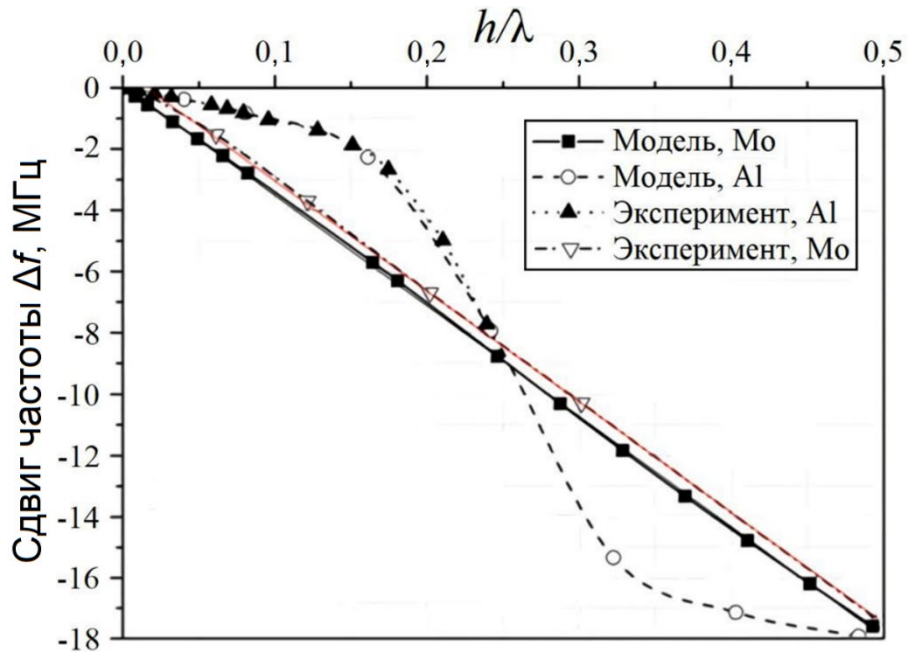


Рис. 4.11. Сравнение модельных и экспериментальных данных влияния напыления пленок Al и Mo на частотный сдвиг обертона в зависимости от отношения h/λ . Эксперименты по исследованию напыления Al и Mo выполнены с помощью сенсора А.

На рис. 4.11 представлено сравнение модельных и экспериментальных данных о влиянии нанесения пленок Al и Mo на сдвиг частот обертонов как функции отношения h/λ , где h – толщина пленки, а λ – длина волны L-моды внутри пленки. Наблюдается отличное соответствие экспериментальных и модельных данных как для пленок Al, так и для Mo.

На рис. 4.12, а представлено сравнение модельных и экспериментальных данных о влиянии нанесения пленок Pt. Эксперимент показывает хорошее совпадение с данными модели. Во вставке на рис. 4.12, а показаны последние 10 приращений толщины плёнки Pt и соответствующие сдвиги частоты обертона с референсной частотой $\sim 2,5$ ГГц. Если первые напыляемые плёнки имели толщину порядка 20 – 25 нм для образования сплошной плёнки и избегания ситуации, когда Pt легла бы на алмаз отдельными островками, то на последних шагах напыления плёнки имели толщины от 5 до 0,3 нм. И даже при эффективной толщине плёнки Pt в 3 Å детектировался сдвиг частоты обертонов, следующий имеющимся трендам. Поэтому чувствительность к толщине при нанесении Pt была оценена как $\pm 0,5$ нм.

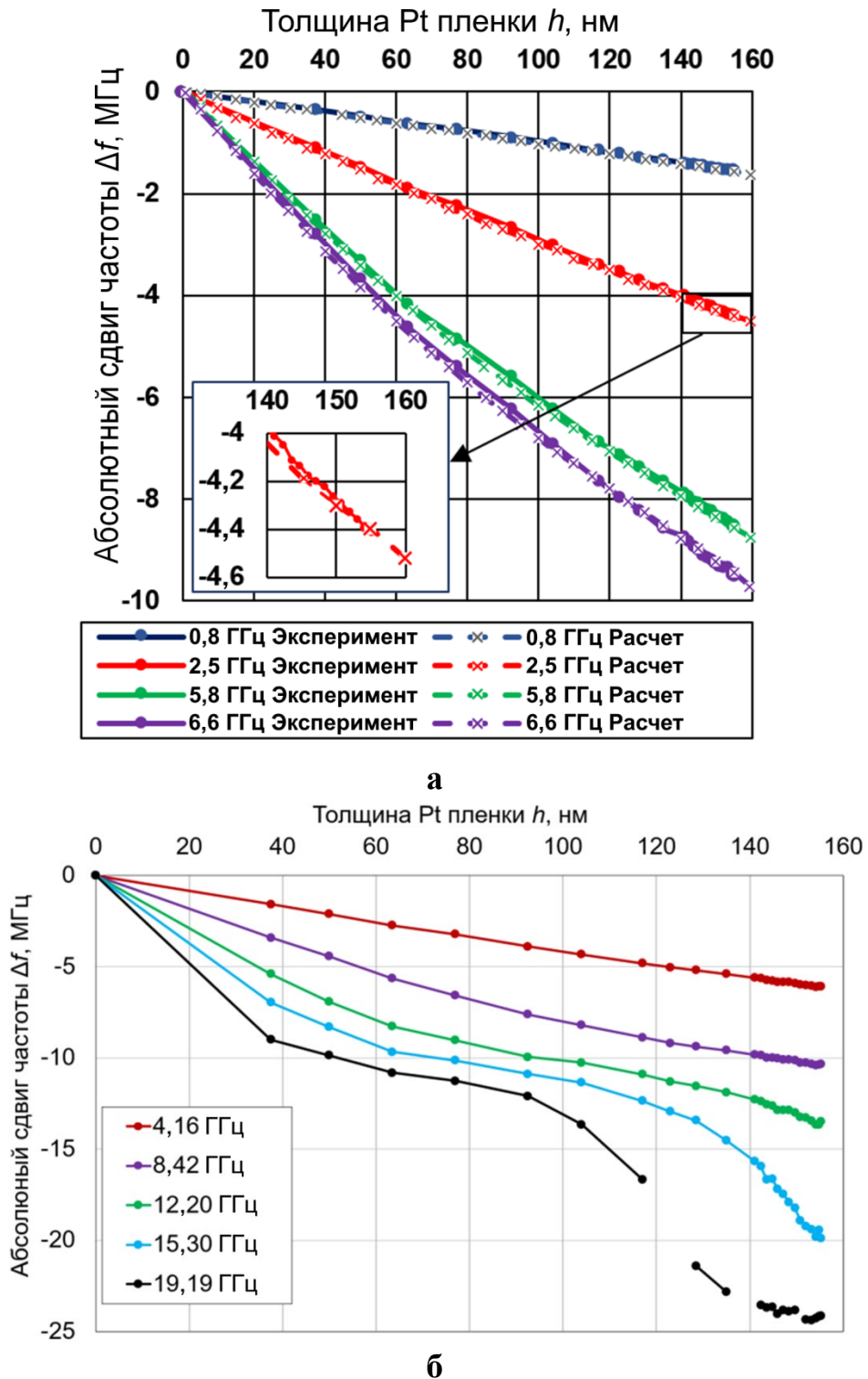


Рис. 4.12. Сравнение модельных и экспериментальных данных влияния напыления пленок Pt на частоту контрольных обертонов сенсора А (а); абсолютный сдвиг частоты контрольных обертонов сенсора В (б).

На рис. 4.13 представлено изменение частоты трёх контрольных обертонов композитного ОАВ-резонатора от толщины напыляемой плёнки Sc при напылении плёнки до 1 мкм. Каждая напылённая плёнка имела толщину ~ 25 нм.

На графике чётко видно различие между поведением обертонов на различных частотах. Так, на относительно низких частотах $\sim 0,8$ ГГц зависимость сдвига частоты имеет линейный характер, тогда как на больших частотах зависимость линейна только в начале кривой. Данный феномен будет подробно обсуждаться в разделе 4.2.3.

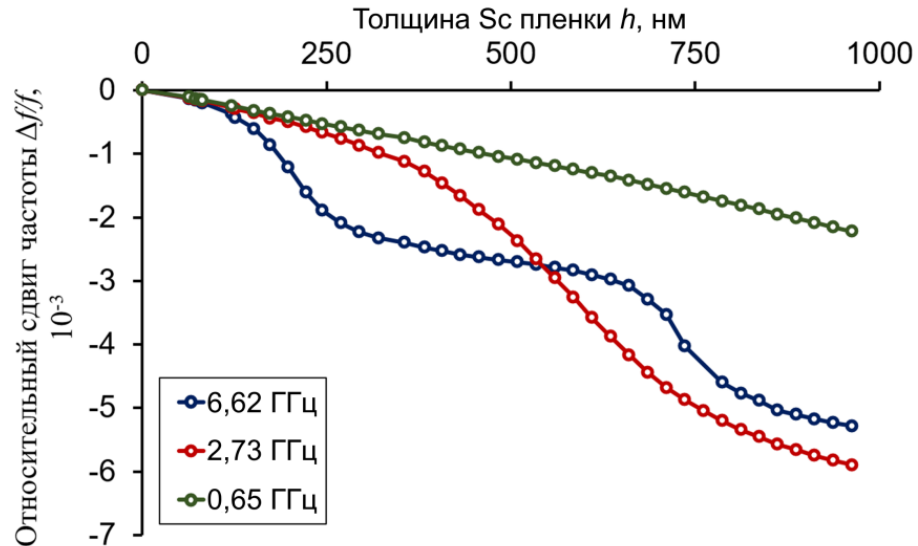


Рис. 4.13. Частотная зависимость относительного сдвига обертонов при различных толщинах пленки Sc. Эксперимент проведён с помощью сенсора А.

4.2.2 Контроль толщины и качества тонких металлических плёнок методами АСМ и оптической профилометрии

Толщины пленок измеряли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке Integra Prima (производство NT-MDT, Россия). Для измерения толщины плёнок \sim десятков и единиц нм были использованы так называемые образцы-спутники, которые представляли из себя части покровного стекла, на которые с помощью литографии наносилась маска (рис. 4.14), состоящая из общего контура для ориентации прозрачного образца, названия образца и нескольких полосок, по которым в дальнейшем производились измерения толщины напылённой плёнки.

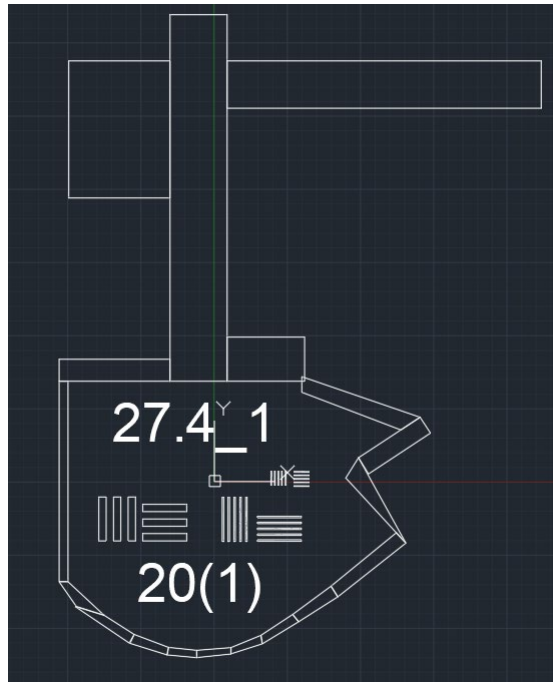


Рис. 4.14. Схема маски, наносимой на покровное стекло. Благодаря асимметричной форме возможно невооружённым глазом определять сторону покровного стекла, на которую напылена плёнка. Полоски разной толщины и длины позволяют измерять толщину напыления от 1 нм до 1 мкм с помощью одного и того же формата маски.

Такие образцы-спутники закладывались в камеру одновременно с сенсорами толщины, причём крепились таким образом, чтобы расстояние от мишени до спутника и алмаза на сенсорном элементе было примерно равным, что способствовало одинаковой толщине напыляемых плёнок. После напыления плёнки с помощью образцов-спутников производили измерение толщины напылённых плёнок путём АСМ. Примеры таких измерений приведены на рис. 4.15.

Более толстые плёнки дополнительно измерялись методом оптической профилометрии на установке SENSOFAR S. Пример поверхности такой плёнки приведён на рис. 4.16. При этом чувствительность и точность такого метода существенно меньше, чем АСМ, поэтому он применялся только уже при контрольных измерениях толщины суммарно получившейся плёнки металла.

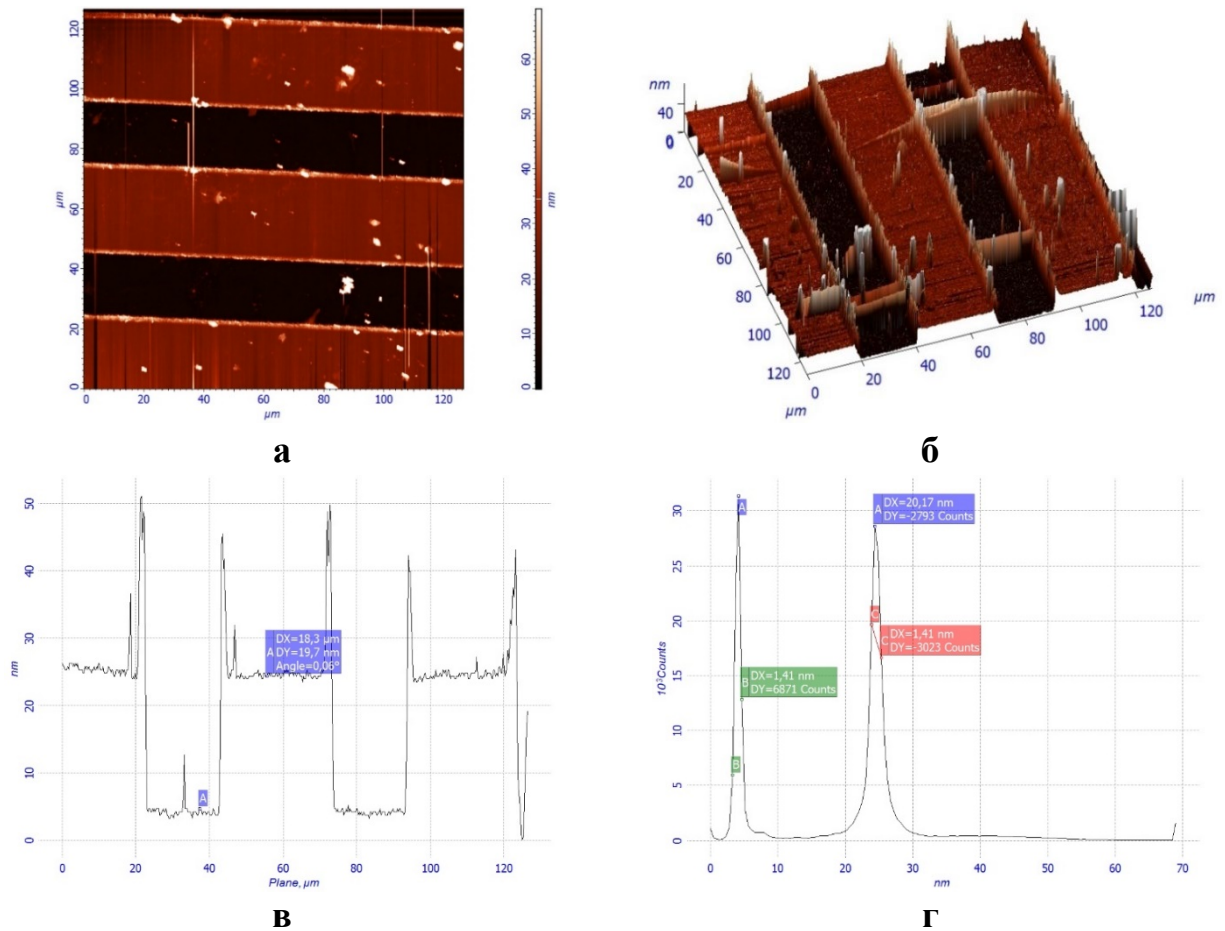


Рис. 4.15. Пример данных полученных с помощью АСМ при напылении плёнки Sc толщиной $20,1 \pm 1,4$ нм. СЗМ-изображение поверхности образца (2D) (а); СЗМ-изображение поверхности образца (3D) (б); профиль поверхности образца (в); гистограмма высот СЗМ-изображения образца (г).

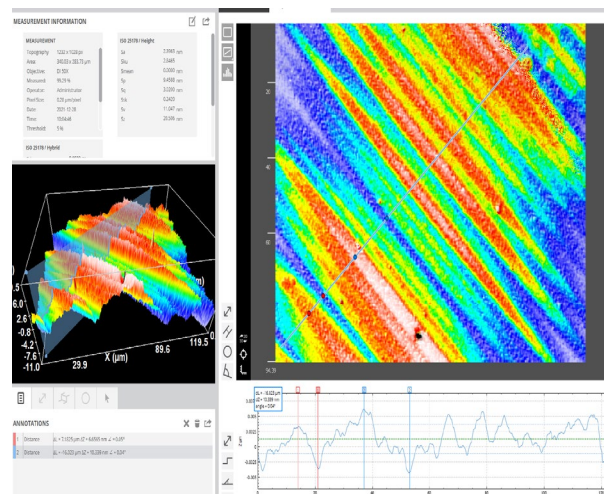


Рис. 4.16. Интерфейс программы SENSOFAR S с исследуемой плёнкой на экране.

4.2.3 Анализ особенностей зависимостей характеристических частот и добротностей обертонов сенсора от толщины и частоты

В разделе 4.2.1 было показано, что зависимость сдвига частоты от толщины плёнки может иметь как линейный характер (Мо, обертоны низких частот на других плёнках), так и строго нелинейный. Этот раздел посвящён объяснению данного феномена.

Для начала нужно объяснить линейность на любых частотах сдвига частоты обертонов в случае с Мо плёнкой. Чтобы объяснить этот факт, следует сравнить акустические импедансы $Z = \rho V$ (ρ и V – плотность и фазовая скорость продольной объёмной акустической волны материала), которые примерно одинаковы для пленок Al и Sc, но $Z_{\text{Мо}} \approx Z_{\text{алмаз}} \gg Z_{\text{Al}}, Z_{\text{Sc}}$. При таких условиях объёмная акустическая волна будет в основном проникать из алмаза в пленку Мо, а затем отражаться от ее свободной поверхности. Фактически в этом случае можно говорить об удлинении пути распространения волны в составной структуре алмаз-Мо. Зависимость сдвига частоты от толщины в этом случае будет пропорциональной. Но если рассматривать нанесённые на поверхность алмаза пленки Al, Sc или Pt, то будут наблюдаться как отражение на границе раздела алмаз-пленка, так и проникновение волны в пленки Al или Sc, а также её переотражение внутри них. В последнем случае будет наблюдаться сложная зависимость сдвига частоты от толщины пленок Al, Sc или Pt. Нанесённые плёнки с такими акустическими импедансами по отношению к алмазу, как $Z_{\text{алмаз}} \gg Z_{\text{Al}}, Z_{\text{Sc}}$, а также $Z_{\text{алмаз}} \ll Z_{\text{Pt}}$, следует рассматривать как импедансную нагрузку.

Точка перегиба кривой на рис. 4.13, наблюдаемая при соотношении $h = \frac{1}{4}\lambda$, может быть использована для расчета длины волны продольной объёмной 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 обычным ультразвуковым эхо-импульсным методом на частоте 30 МГц.

На рис. 4.17 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 L-волны в плёнке платины данной толщины.

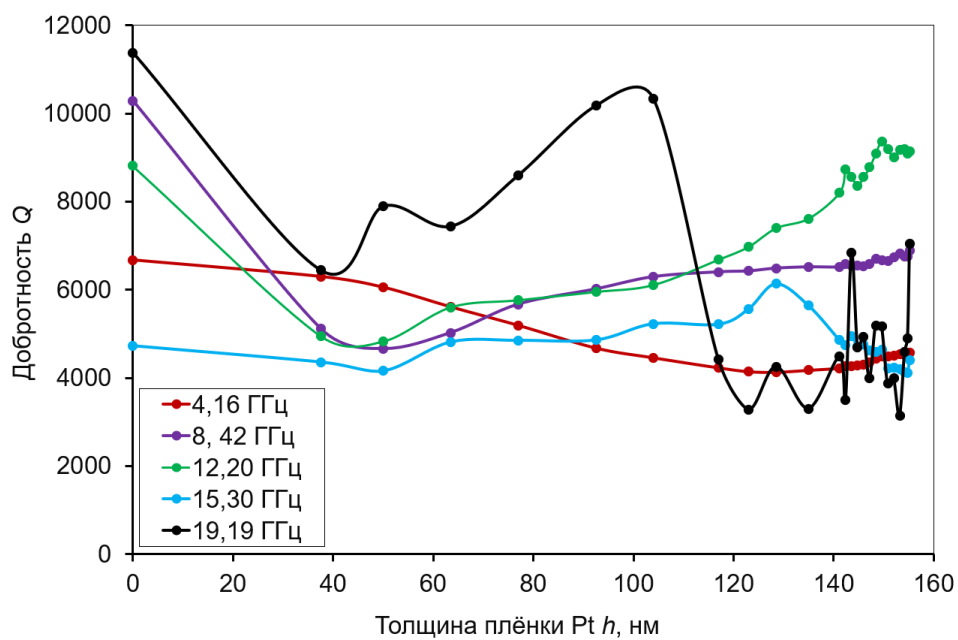


Рис. 4.17. Добротность Q резонатора при напылении плёнки Pt.

Точка перегиба кривой, наблюдаемая при соотношении $h = \frac{1}{2}\lambda$, также может быть использована для расчета длины продольной ОАВ в пленке Pt и, таким образом, для определения ее фазовой скорости как $V = \lambda \cdot f$. Таким образом, в данном случае можно оценить величину фазовой скорости Pt как 3825 – 3840 м/с. При расчете использовались экспериментальные данные $h = 125$ или 100 нм и $f = 15,3$ или 19,2 ГГц соответственно. Принимая во внимание значение фазовой скорости продольной ОАВ 3960 м/с в поликристаллической плёнке Pt [135], можно говорить о весьма точном совпадении с литературными данными.

На рис. 4.17 видно, как добротность уменьшается, а затем становится минимальной по мере того, как толщина пленки приближается к четверти длины

L-OAB, умноженной на значение $n = 1, 3, \dots$. Напротив, когда толщина пленки увеличивается от четверти длины волны до половины длины волны, становится заметным увеличение добротности. В первом случае часть энергии OAB, которая проникает в осажденную пленку, отражается от границы пленки с воздухом. В результате акустическая волна пройдет внутри пленки ровно половину длины волны. Эта волна будет интерферировать с волной, отраженной от границы раздела пленка-алмаз, в противофазе, что приведет к уменьшению коэффициента отражения. Это явление очень похоже на однослойное просветляющее покрытие в оптических устройствах. Во втором случае коэффициент отражения может быть вызван только разницей импедансов. В результате добротность композитного OAB-резонатора будет близка к её значению в отсутствие пленки.

4.3 Исследование СВЧ акустического затухания в тонких плёнках Мо

Изучение физических свойств тонких плёнок, как и объёмных материалов, подразумевает измерение коэффициентов затухания на СВЧ и их частотных зависимостей, что важно как с точки зрения получения новых знаний, так и в прикладном смысле. По мнению автора, уровень исследований по затуханию микроволновой акустики в тонких плёнках, которые являются важными компонентами акустоэлектронных устройств, до настоящего времени был неудовлетворительным. Таким образом, в ходе данной работы будет предложен метод измерения акустического затухания в тонких плёнках в СВЧ диапазоне, на примере металлической плёнки Мо.

4.3.1 Зависимости СВЧ акустического затухания в плёнке Мо от частоты и толщины

Эффективность возбуждения акустической волны в композитном OAB-резонаторе зависит от площади апертуры резонатора. Чем выше используемая рабочая частота, тем меньше должна быть апертура. В этом эксперименте был использован OAB-резонатор с площадью апертуры $\sim 10\,000$ кв. микрон, который обеспечивал хороший уровень акустического сигнала в диапазоне от 1 до 20 ГГц.

В эксперименте в качестве сенсорного устройства использовали МПС “Al/Al_{0,73}Sc_{0,27}N/Mo/(100) алмаз/Ме” (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Параметры композитного ОАВ-резонатора, используемого в эксперименте

Материал верхнего электрода/ толщина, мкм	Al/0,110
Материал нижнего электрода /толщина, мкм	Mo/0,140
Процент содержания скандия в Al _{1-x} Sc _x N, %	27
Толщина алмазной подложки, мкм	478
Апертура, мкм ²	10 000

В качестве объекта исследования были выбраны пленки Мо различной толщины. Этот выбор может быть объяснен близким соответствием акустических сопротивлений алмазной подложки и молибдена, таких как $Z_{\text{diam}} = 61,7$ и $Z_{\text{Mo}} = 63$ Па·с·м⁻¹. В этом случае распространение акустической волны через границу раздела алмаз/Мо на практике должно быть свободным, поскольку коэффициент отражения равен $R \approx 0,01$. Можно сказать, что плёнка молибдена – это продолжение акустического пути в данной слоистой структуре, и после нанесения Мо добротность будет снижена из-за затухания звука в напылённом материале.

На рисунке 4.18 представлена частотная характеристика данного сенсора без плёнки Мо, включая зависимости $\text{Re}Z_{11e}(f)$ и $Q(f)$ в диапазонах 1 – 19 ГГц. Минимумы на кривых $Q(f)$ наблюдаются в точках, когда $n\lambda/4 \approx h_{\text{ASN}}$, где $n = 1, 3, \dots$. Напротив, максимумы Q возникают, когда $n\lambda/2 \approx h_{\text{ASN}}$; λ – длина акустической волны в пленке ASN. Здесь $n = 1, 2, 3$ и т.д. Эти особенности связаны с соответствующими характеристическими частотами тонкоплёночного пьезоэлектрического преобразователя Al/ASN/Mo. Как правило, чем выше значения $\text{Re}Z_{11e}$, тем ниже добротность в тех же точках рабочей частоты, и наоборот. В качестве контрольных были выбраны обертоны с самыми высокими значениями добротности на частотах 3, 6, 8, 10 и 13 ГГц и примерно одинаковыми

значениями $Q \sim 13\,000$. То, что добротность на этих частотах практически одинакова, соответствует механизму акустического затухания Ландау–Румера, наблюдаемому в алмазе для продольных ОАВ выше 1,5 – 2 ГГц [37].

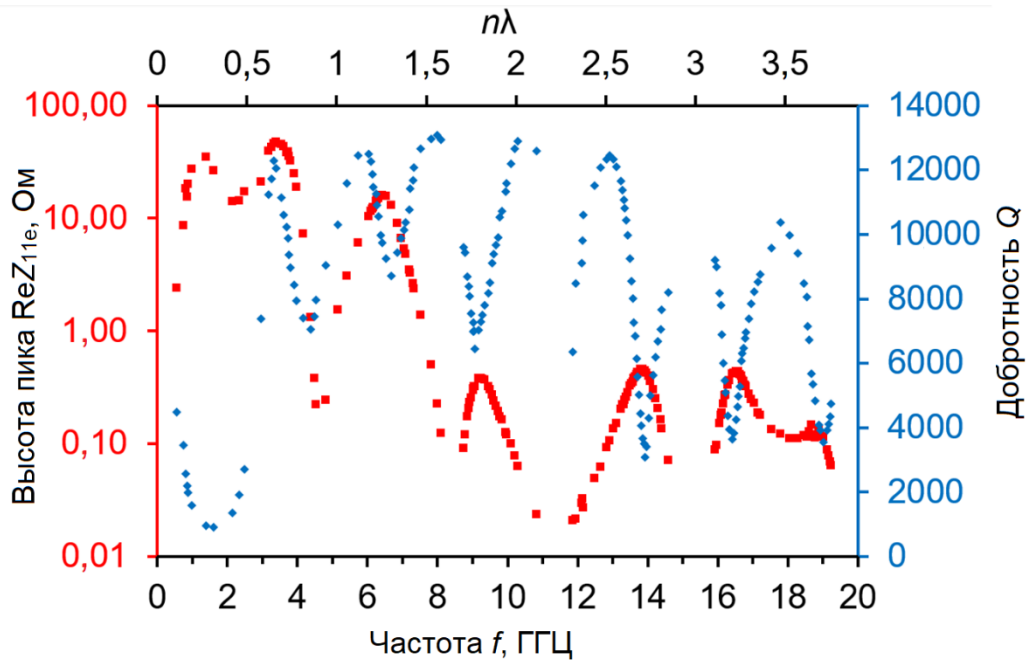
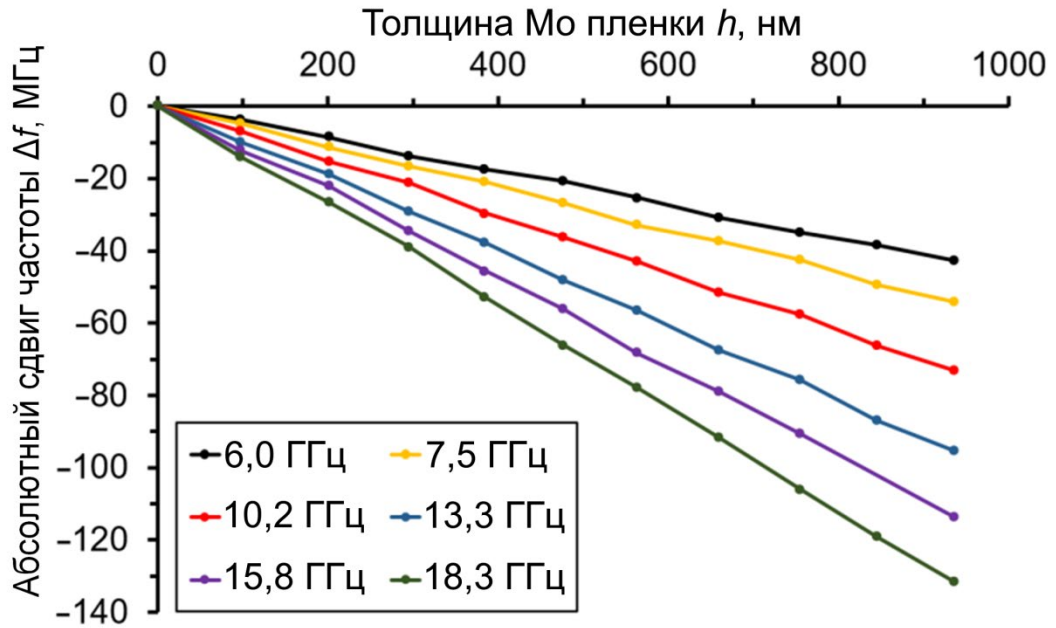
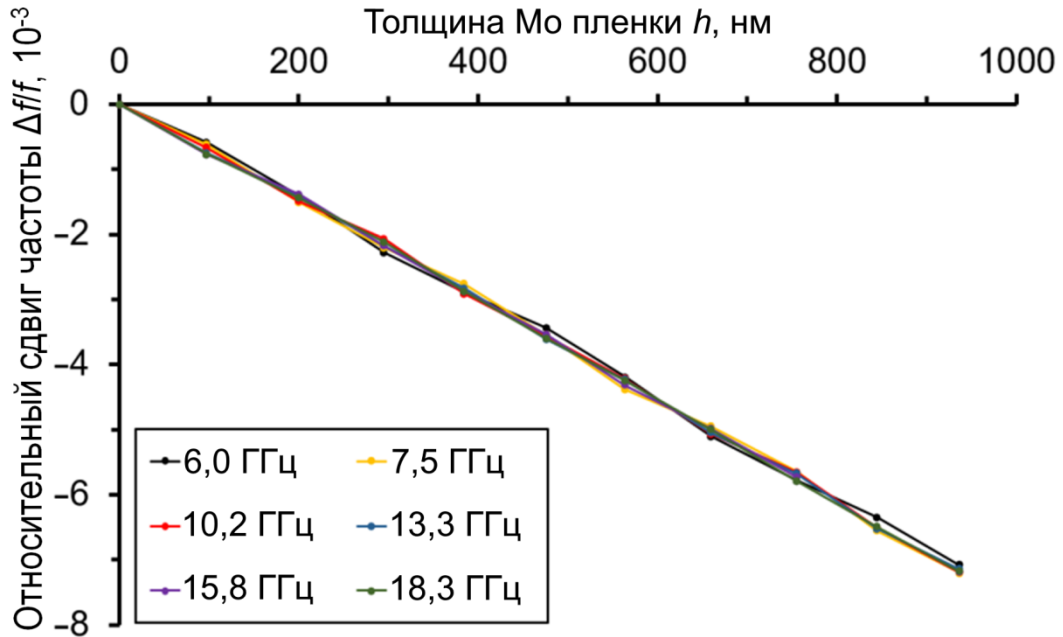


Рис. 4.18. Референсная АЧХ сенсора $\text{Al}/\text{Al}_{0,73}\text{Sc}_{0,27}\text{N}/\text{Mo}/(100)$ алмаз, где показаны зависимости $\text{Re}Z_{11e}(f)$ (красным цветом) и $Q(f)$ (синим цветом). Верхняя горизонтальная ось соответствует значениям эффективной акустической длины волны в МПС.

Когда данное измерение СВЧ акустических параметров сенсора для p -го слоя Мо заканчивалось, структура возвращалась в магнетронную камеру, распылялся слой $\text{Mo}(p+1)$, и процесс измерения повторялся. Все эксперименты проводились при комнатной температуре, стабилизированной на уровне около 25 °С. Измерение толщины пленки $h(\text{Mo})$ методом АСМ проводилось с использованием образцов-спутников Mo/Si , которые напылялись в тех же условиях, что и плёнка Мо на используемый сенсор.



а



б

Рисунок 4.19. Зависимость Δf от $h(\text{Mo})$ (а) и зависимость $\Delta f/f$ от $h(\text{Mo})$ (б), измеренные для контрольных обертонов с частотами от 6,0 до 18,3 ГГц, для структуры “Al/Al_{0,73}Sc_{0,27}N/Mo/(100) алмаз/Mo”.

На рис. 4.19 представлены зависимости Δf и $\Delta f/f$ от $h(\text{Mo})$, измеренные для резонансных частот акустических обертонов. Можно видеть, что вплоть до максимальной толщины $h(\text{Mo}) = 936$ нм наблюдалось линейное уменьшение частоты обертонов по сравнению с предыдущим слоем. Максимальный сдвиг частоты для обертона 18,3 ГГц составил -140 МГц. Наклоны всех кривых были

одинаковыми для всех обертонов, измеренных в диапазоне от 6 до 18,3 ГГц, и равнялись $-7,8 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ (рис. 4.19 б). Это подтверждает предположение о том, что нанесенная Мо-пленка служит продолжением акустического пути на алмазной подложке.

4.3.2 Расчёт акустического затухания в 5-слойной МПС Al/ASN/Mo/(100) алмаз/Mo

Поскольку $\Delta f/f \sim \Delta h$, соотношения и определения параметров чувствительности сенсоров, предложенные для сенсоров на основе QCM и FBAR в работах [33, 136, 137], могут быть применены и в случае напыления пленки Мо на композитный ОАВ-резонатор на основе алмаза. Таким образом, для дополнительного анализируемого слоя с плотностью ρ_m и толщиной h_m , нанесенного на сенсор, относительный сдвиг резонансной частоты был рассчитан с использованием уравнения:

$$\frac{\Delta f}{f} \approx -\frac{\rho_m h_m}{\rho_0 h_0} = -\frac{\Delta m}{m_0}, \quad (4.1)$$

где Δm – дополнительная масса на единицу площади; ρ_0 , h_0 и m_0 – плотность, толщина и масса (на единицу площади) сенсора соответственно. Знак минус определяет уменьшение частоты при увеличении нагрузки по массе. Уравнение (4.1) справедливо, если Δm составляет менее 2% от начальной массы сенсора m_0 . В случае сенсора с распределенной массой чувствительность к массе (в единицах $\text{см}^2/\text{г}$) определяется как [138]:

$$S_m = \lim_{\Delta m \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta f}{f} \right) \left(\frac{1}{\Delta m} \right). \quad (4.2)$$

Используя соотношения 4.1 и 4.2, можно получить параметр массовой чувствительности в виде:

$$S_m = -\frac{1}{\rho_0 h_0}. \quad (4.3)$$

Для сенсора, использованного в данном эксперименте, мы получили значение $S_m = -6,3 \text{ см}^2/\text{г}$. Следует отметить, что значение S_m зависит от свойств

материала подложки, а также от толщины чувствительного элемента сенсора h_0 . Таким образом, если мы возьмем меньшее значение h_0 , то легко получим более высокое значение параметра S_m . К примеру, когда $h_0 = 10$ мкм, $S_m = -31,6$ см²/г. Вторым важным параметром является минимальный частотный отклик сенсора, определяемый как:

$$R_f = \frac{\Delta f_{\min}}{f}, \quad (4.4)$$

где Δf_{\min} – минимальный обнаруживаемый сдвиг частоты. В результате оценки параметра R_f для данного сенсора с нанесенной на него пленкой Мо с толщиной 0,5 нм, близкой к физическому пределу обнаружения, значение $R_f = 3,2 \cdot 10^{-6}$. В этом случае соответствующий сдвиг частоты Δf_{\min} был равен -19,2 и -58,6 кГц при частоте 6,0 и 18,3 ГГц соответственно. Реальный предел разрешающей способности используемой нами измерительной системы, включая композитный ОАВ-резонатор и ВАЦ, составил ~5 кГц. Таким образом, такое разрешение позволяет легко использовать систему для исследования процесса осаждения ультратонких пленок металлов с низкой плотностью. Минимальное обнаруживаемое изменение массы на единицу площади рассчитывается по соотношению (4.2) и имеет вид:

$$\Delta m_{\min} = \frac{R_f}{S_m}. \quad (4.5)$$

Чувствительность к наносимой массе на единицу площади (в единицах измерения г/(см²·Гц)) может быть рассчитана по следующей формуле:

$$r_m = \frac{1}{f S_m}. \quad (4.6)$$

Для исследованного сенсора было рассчитано, что массовая чувствительность на единицу площади r_m равна $-26 \cdot 10^{-12}$ и $-8,7 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·Гц) на частотах 6,0 и 18,3 ГГц соответственно.

На рис. 4.20 представлены зависимости Q_n от $h(\text{Mo})$, полученные в результате осаждения пленки Мо и измеренные на контрольных обертонах от 3,3 до 18,3 ГГц. Все зависимости были близки к линейным. Следует отметить, что

добротность при полном нанесении пленки Мо, т.е. 936 нм, снизилась на ~25%. Такие значения добротности пиков были достаточно для целей данного эксперимента.

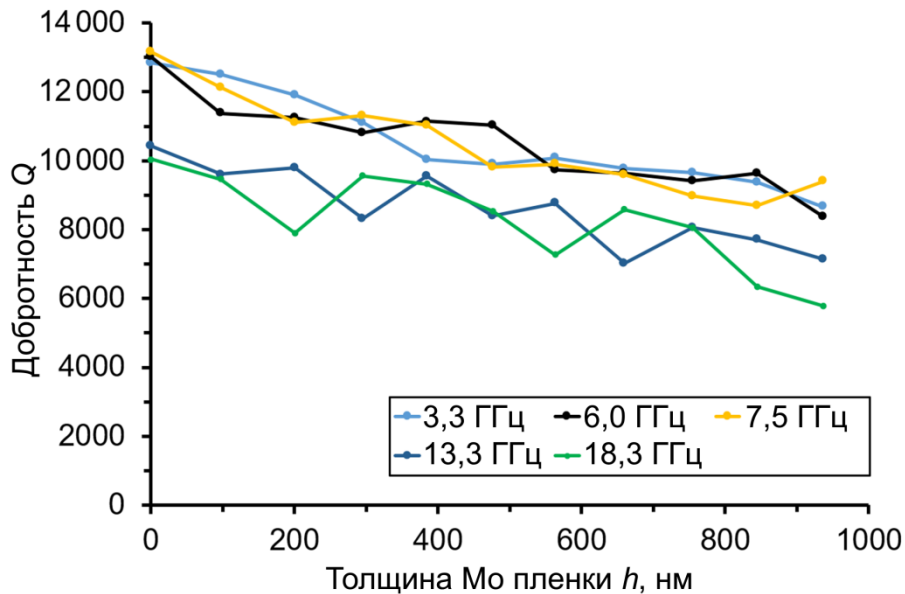


Рис. 4.20. Зависимость добротности обертонов системы Al/ASN/Мо/(100) алмаз/Мо от толщины плёнки Мо.

Общее уравнение для амплитуды затухающей плоской акустической волны, проходящей в направлении x , имеет вид:

$$A_x = A_{0x} \exp(-\alpha h) \exp i(\omega t - kx), \quad (4.7)$$

где A_x и A_0 – текущая и начальная амплитуды соответственно; α – акустическое затухание (в Нп/см); h – толщина материала; ω – угловая частота; t – время прохождения и k – волновое число. Множитель $\exp[i(\omega t - kx)]$ далее опускается, т.к. не имеет информативной ценности с точки зрения дальнейших рассуждений. Затем амплитуда акустической волны, прошедшей через все слои, была переписана в виде:

$$A = A_0 \exp(-\alpha_{Al} h_{Al}) \exp(-\alpha_{ASN} h_{ASN}) \exp(-\alpha_{Mo} h_{Mo}) \exp(-\alpha_{diam} h_{diam}), \quad (4.8)$$

где α_{Al} и h_{Al} , α_{ASN} и h_{ASN} , α_{Mo} и h_{Mo} , α_{diam} и h_{diam} представляют собой затухания и толщины каждого слоя в композитном ОАВ-резонаторе: верхнего Al электрода, пьезоэлектрической пленки ASN, нижнего Mo электрода и алмазной подложки соответственно.

Общая толщина композитного ОАВ-резонатора равна:

$$h_{\text{tot}}^0 = h_{\text{diam}} + h_{\text{Mo}} + h_{\text{ASN}} + h_{\text{Al}}. \quad (4.9)$$

Общее затухание по всему резонатору, взятое в Нп, может быть выражено как:

$$\alpha_{\text{tot}}^0 h_{\text{tot}}^0 = \alpha_{\text{diam}} h_{\text{diam}} + \alpha_{\text{Mo}} h_{\text{Mo}} + \alpha_{\text{ASN}} h_{\text{ASN}} + \alpha_{\text{Al}} h_{\text{Al}}. \quad (4.10)$$

Таким образом, амплитуда акустической волны, проходящей через композитный ОАВ-резонатор, имеет вид:

$$A = A_0 \exp(-\alpha_{\text{tot}}^0 h_{\text{tot}}^0). \quad (4.11)$$

После нанесения очередного слоя Мо толщиной $h(\text{Mo})$ новое общее затухание, измеренное в Нп, в системе композитный ОАВ-резонатор + Мо имело следующий вид:

$$\alpha_{\text{tot}} h_{\text{tot}} = \alpha_{\text{Mo}} h(\text{Mo}) + \alpha_{\text{tot}}^0 h_{\text{tot}}^0. \quad (4.12)$$

Поскольку акустические импедансы Мо и алмаза почти равны, коэффициент отражения на границе раздела алмаз/Мо можно оценить, как $\sim 0,01$, и эффект отражения волны не принимался во внимание. В результате амплитуда волны будет равной:

$$A(\text{Mo}) = A_0 \exp[-\alpha_{\text{Mo}} h(\text{Mo})] \exp(-\alpha_{\text{tot}}^0 h_{\text{tot}}^0). \quad (4.13)$$

Зависимость акустического затухания α от добротности была записана в соответствии с соотношениями, приведёнными в монографии [139]:

$$\alpha = \frac{\pi f}{QV} [\text{Нп/см}], \quad (4.14 \text{ а})$$

$$\alpha = \frac{\pi f}{Q} [\text{Нп/с}], \quad (4.14 \text{ б})$$

где f (в Гц) – резонансная частота, V (в см/с) – фазовая скорость продольной волны в материале. Предположим, что эффективная фазовая скорость систем композитный ОАВ-резонатор и композитный ОАВ-резонатор + Мо может быть рассчитана как:

$$V_{\text{tot}}^0 = \frac{1}{h_{\text{tot}}^0} (h_{\text{Al}} V_{\text{Al}} + h_{\text{ASN}} V_{\text{ASN}} + h_{\text{Mo}} V_{\text{Mo}} + h_{\text{diam}} V_{\text{diam}}), \quad (4.15)$$

$$V_{\text{tot}} = \frac{1}{h_{\text{tot}}} \{h_{\text{Al}} V_{\text{Al}} + h_{\text{ASN}} V_{\text{ASN}} + [h_{\text{Mo}} + h(\text{Mo})] V_{\text{Mo}} + h_{\text{diam}} V_{\text{diam}}\}. \quad (4.16)$$

Используя соотношения (4.15), (4.16), (4.14), и (4.12), можно получить формулу:

$$\alpha_{Mo}[\text{Нп/см}] = \alpha_{tot} \left(1 + \frac{h_{tot}^0}{h(Mo)} \right) - \alpha_{tot}^0 \frac{h_{tot}^0}{h(Mo)}. \quad (4.17)$$

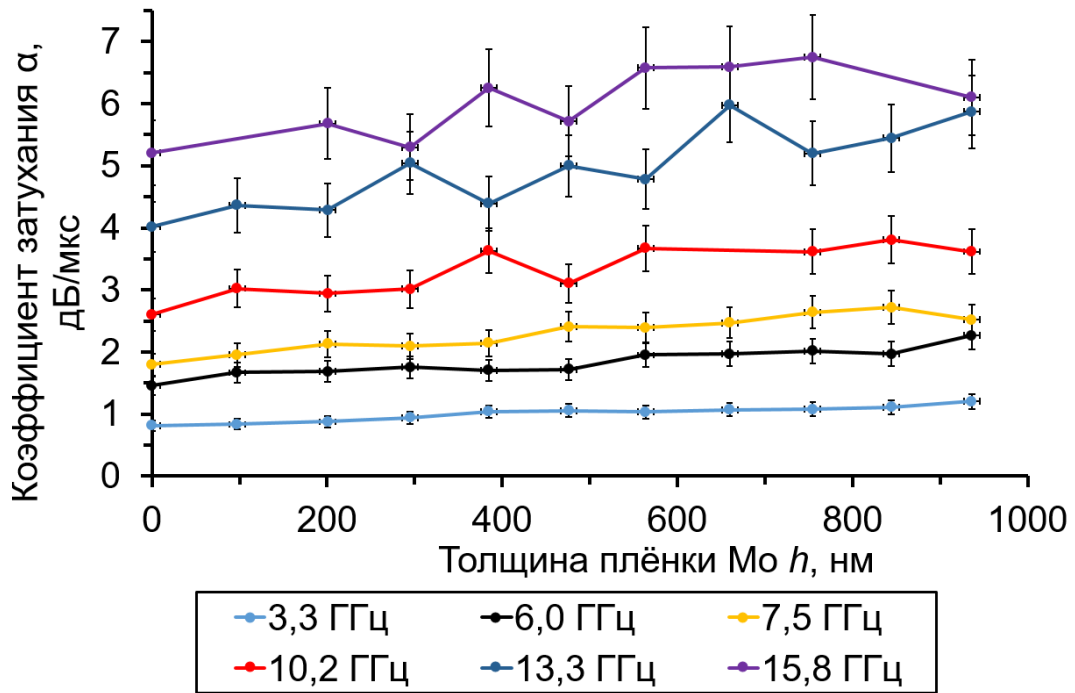
Часто бывает удобно определять значения α в единицах измерения дБ/см или дБ/мкс. Для этого следует использовать следующие соотношения:

$$\alpha[\text{дБ/см}] = 20 \lg(e) \cdot \alpha [\text{Нп/см}] \approx 8.686\alpha [\text{Нп/см}], \quad (4.18 \text{ а})$$

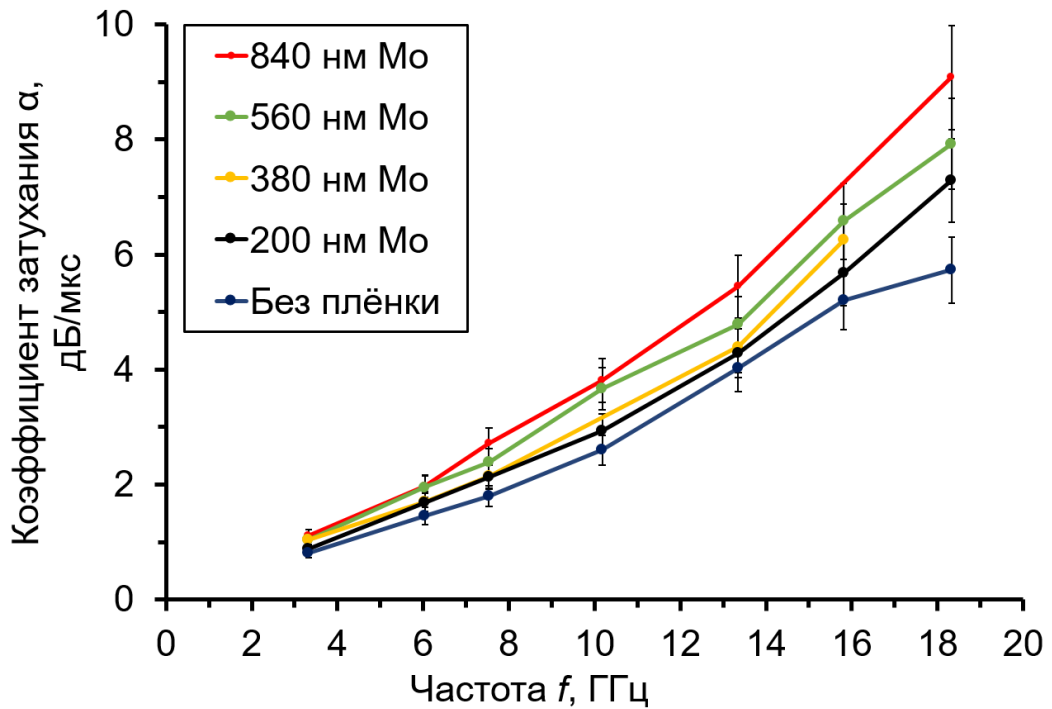
$$\alpha[\text{дБ/мкс}] = 10^{-6} \alpha [\text{дБ/см}] \cdot V[\text{см/с}]. \quad (4.18 \text{ б})$$

На рис. 4.21 представлены зависимости рассчитанного акустического затухания α (в дБ/мкс) от толщины $h(Mo)$, полученные при различных резонансных частотах, а также частотные зависимости рассчитанного α (в дБ/мкс), полученные при различных толщинах Mo .

Анализируя кривые, показанные на рис. 4.21, а, можно наблюдать небольшое увеличение α с ростом $h(Mo)$. 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. 4.21 (б) демонстрируют зависимости, близкие к зависимостям $\alpha \sim f^2$ при напылении пленки Mo , в то время как в случае свободной поверхности алмаза эта зависимость близка к линейной. 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 [37]. На рис. 4.22 соответствующие данные относительно α представлены в единицах измерения дБ/см.

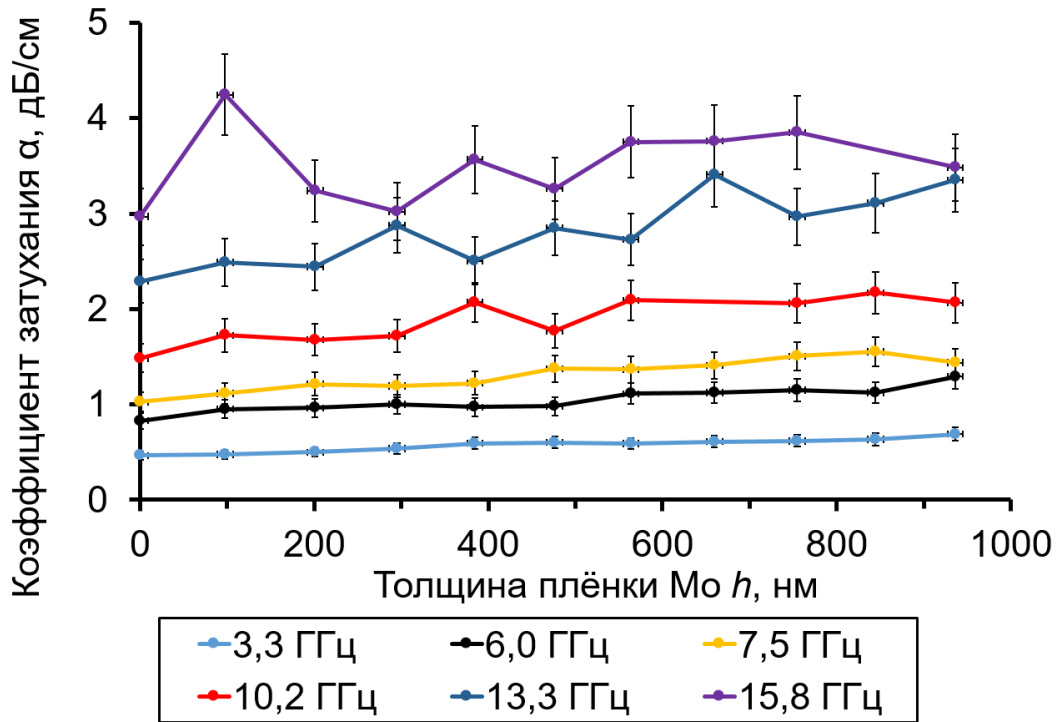


а

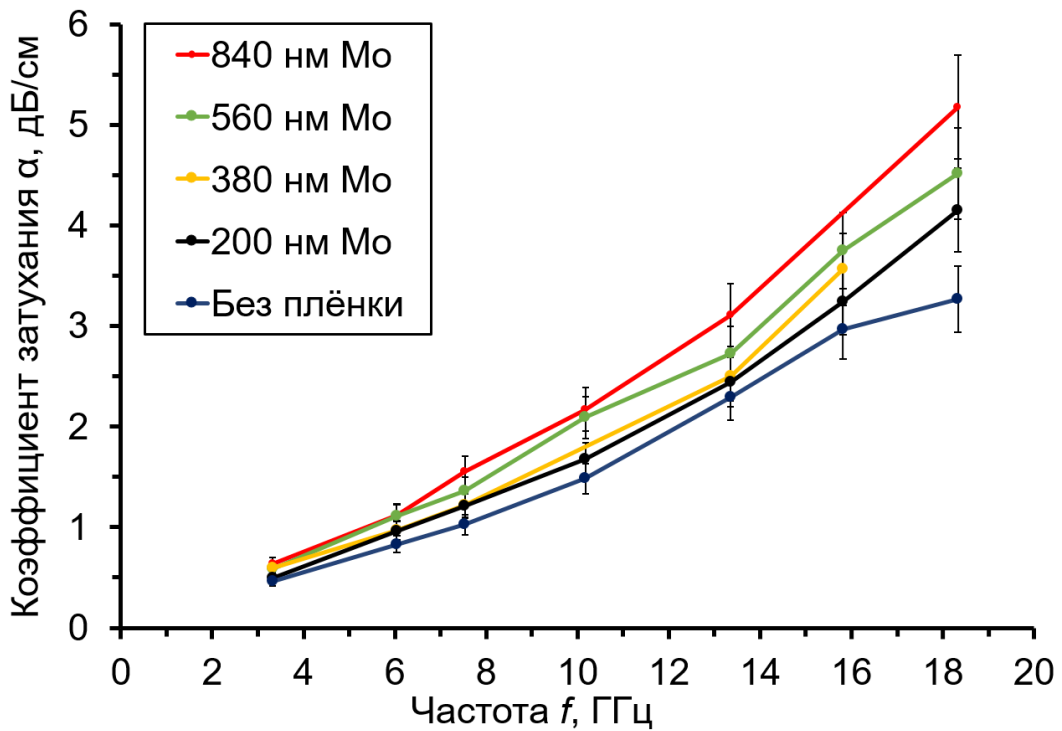


б

Рис. 4.21. Рассчитанные зависимости α (в дБ/мкс) от толщины $h(\text{Mo})$, полученные для контрольных обертонов от 3,3 до 15,8 ГГц (а); частотные зависимости рассчитанного α (в дБ/мкс), полученные при разных толщинах Мо (б).



а



б

Рис. 4.22. Рассчитанные зависимости затухания α (в дБ/мкс) от толщины h (Мо), полученные для контрольных обертонов от 3,3 до 15,8 ГГц (а); частотные зависимости α (в дБ/мкс), полученные при разных толщинах Мо (б).

На рис. 4.23 представлена зависимость $\alpha(f)$, полученная для молибдена с использованием соотношений (4.17) и (4.18 а). Как можно видеть, зависимость $\alpha(f)$ близка к квадратичной, что соответствует закону затухания Ахиезера.

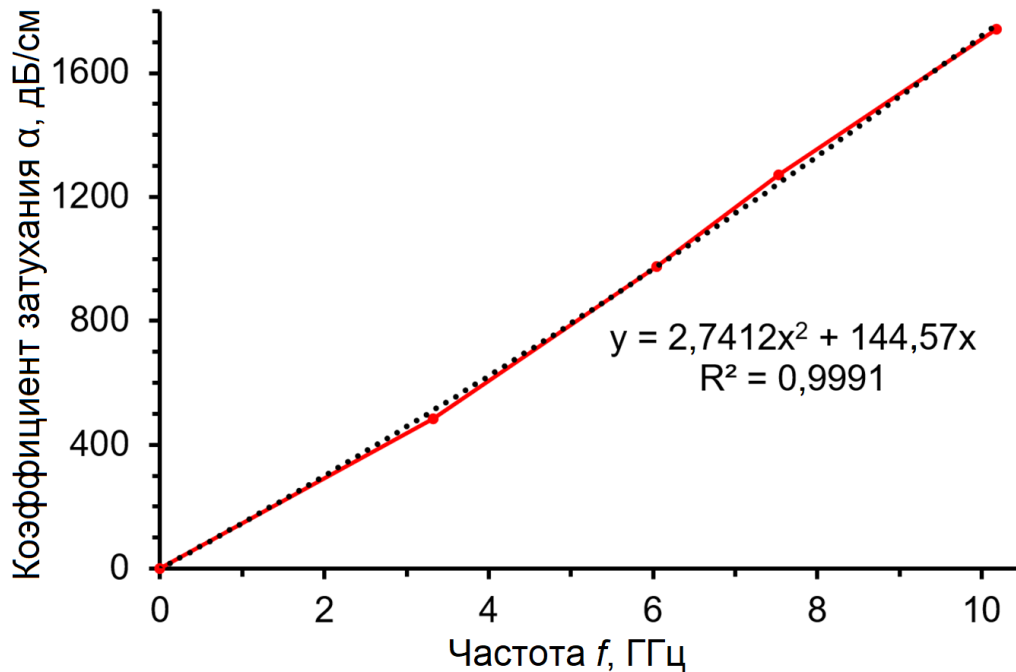


Рис. 4.23. Рассчитанная частотная зависимость СВЧ затухания α (в дБ/см) в пленке молибдена, нанесенной на сенсор со структурой “Al/Al_{0,73}Sc_{0,27}N/Mo/(100) алмаз/Mo”.

4.4 Исследование СВЧ акустического затухания в кристалле CTGS

Помимо тонких плёнок, методом композитного ОАВ-резонатора было проведено исследование СВЧ акустического затухания в объёмных образцах монокристалла катангасита Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄ (CTGS). В качестве образцов были выбраны различные срезы данного кристалла.

Пьезоэлектрический монокристалл CTGS, относящийся к семейству лангаситов (LGS), в настоящее время представляет интерес как перспективный материал для микроакустических устройств и различных сенсоров. Кристалл относится к тому же классу симметрии 32, что и кварц, но обладает лучшими пьезоэлектрическими свойствами и не проявляет фазовых переходов вплоть до температуры плавления около 1400°C [140, 141]. Стоит также отметить, что CTGS имеет высокоупорядоченную кристаллическую структуру по сравнению с LGS и,

следовательно, обладает более низкой электропроводностью при повышенных температурах [142]. Полный набор параметров материала, включая упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические постоянные, а также коэффициенты теплового расширения, был измерен в чрезвычайно широком диапазоне температур от 4,2 К до примерно 1000°С [143, 144]. Также было показано, что электромеханические объемные резонаторы на основе Y-среза СТГС (толщинно-сдвиговая операционная мода) могут работать не менее 1000 часов при температуре 1000°С без существенного ухудшения их свойств [145]. В недавней работе были проведены измерения методом резонансной ультразвуковой спектроскопии на LGS и LGT субмегагерцовом диапазоне [146]. Там высокотемпературное упругое затухание было представлено обратной величиной добротности, и были рассмотрены пики релаксации, вызванные тремя различными механизмами. На сегодняшний день существует только один подход к исследованию зависящих от температуры потерь звука в кристаллах СТГС [145] – путем определения добротности резонатора Y-среза на основной резонансной частоте (приблизительно 5 МГц) и двух последовательных нечетных гармониках до температур около 800°С.

Учитывая хорошие перспективы практического применения СТГС, для моделирования и проектирования компонентов требуется знание полного набора параметров материалов, включая в данном случае такие характеристики кристалла, которые связаны с поглощением звука. Они выражаются частотно-зависимыми мнимыми частями параметров материала, которые должны быть известны в очень широком диапазоне частот. Авторы работы [147] представили полный набор электромеханических параметров материала СТГС, которые содержат как действительную, так и мнимую части, определяемые по резонансам пластин в диапазоне от комнатной температуры до 800°С. Однако в этой статье нет никаких утверждений о частотных зависимостях. В этом контексте стоит упомянуть две новаторские работы [148, 149], посвященные измерениям

затухания звука в кристалле LGS на СВЧ с использованием композитных ОАВ-резонаторов.

В ходе нашей работы будет исследовано затухание звука для продольных и квазипродольных мод в кристаллах СТГС, используя метод измерения характеристик композитного ОАВ-резонатора, преимущество которого заключается в том, что он позволяет проводить измерения в широком СВЧ диапазоне и получать представление о механизмах, лежащих в основе потерь.

4.4.1 Методы исследований и эксперимент

Монокристаллы СТГС были выращены компанией АО Фомос-материалы (Москва, Россия) по методу Чохральского. Для измерений использовались образцы в виде цилиндров диаметром 4 мм и толщиной 2 мм с ориентацией оси цилиндра вдоль осей X, Y, Z, а также под углами $45^\circ Y$ и $-45^\circ Y$. Точность ориентации образцов составляла $\leq 0,1^\circ$. Образцы были притерты и тщательно отполированы для получения требуемой плоскостности и параллельности поверхностей. На основе полученных подложек были изготовлены композитные ОАВ-резонаторы путем нанесения многослойной структуры Al/Al_{0,69}Sc_{0,31}N/Mo на поверхность образцов монокристалла СТГС. Толщины пьезоэлектрической пленки ASN, верхнего Al и нижнего Mo электродов составляли 1080, 153 и 140 нм соответственно. Пленки были нанесены на поверхность образца методом магнетронного распыления с помощью установки AJA Orion 8. Предпочтительная ориентация кристаллитов пленки ASN была проверена с помощью рентгеновской дифракции и оказалась равной (00·2).



Рис. 4.24. Один из исследуемых образцов: три композитных ОАВ-резонатора, напылённые на кристалл СТГС X-среза.

На подложках СТГС каждого из пяти исследованных срезов были реализованы три независимые схемы расположения композитных ОАВ-резонаторов, которые отличались значениями апертуры и областями расположения верхних Al-электродов (рис. 4.24). Площади верхних электродов составляли 50×10^3 , 15×10^3 и $6,3 \cdot 10^3$ мкм². Верхние электроды были изготовлены в виде пятиугольников с разной длиной сторон, чтобы уменьшить влияние ингармоник – паразитных резонансов вблизи основных резонансов, которые могут возникать из-за отражения звука в пределах боковых размеров верхнего электрода. Все экспериментальные данные были получены при комнатной температуре в виде АЧХ композитных ОАВ-резонаторов, используя измерения частотных зависимостей коэффициента (электрического) отражения S_{11} . В эксперименте применялся векторный анализатор цепей Agilent E5071 С и СВЧ зондовую станцию M150.

Для максимально эффективной работы композитного ОАВ-резонатора, т.е. передачи максимальной энергии гиперзвуковой волны, значения акустических сопротивлений Z как тонкопленочного пьезоэлектрического преобразователя, так и кристаллического материала подложки должны быть равны или, по крайней мере, близки друг к другу. Здесь имеет смысл оценить акустические

сопротивления как пленки ASN, так и подложки CTGS для продольных мод. Для ASN мы можем приблизительно принять значения скорости продольной волны в направлении c и для плотности в монокристалле AlN: $V_L = 10903$ м/с, $\rho = 3260$ кг/м³ [150]. В результате акустический импеданс ASN может быть оценен как $Z_{ASN} = 35,54 \cdot 10^6$ Па·с/м. Для CTGS продольные скорости для срезов X- и Z-срезов составляют 5788 м/с и 6762,8 м/с соответственно, а плотность равна $\rho = 4620$ кг/м³ [143]. Соответственно, акустические сопротивления составляют $Z_X = 26,74 \cdot 10^6$ и $Z_Z = 31,2 \cdot 10^6$ Па·с/м соответственно. Оба значения достаточно близки к значениям для пленок ASN, чтобы обеспечить хорошие условия акустического согласования для исследуемых структур композитных OAB-резонаторов. Правильность этого предположения подтверждена рис. 4.25, где резонансные обертоны композитных OAB-резонаторов на Z-срезе CTGS отчетливо видны на частоте более 6 ГГц.

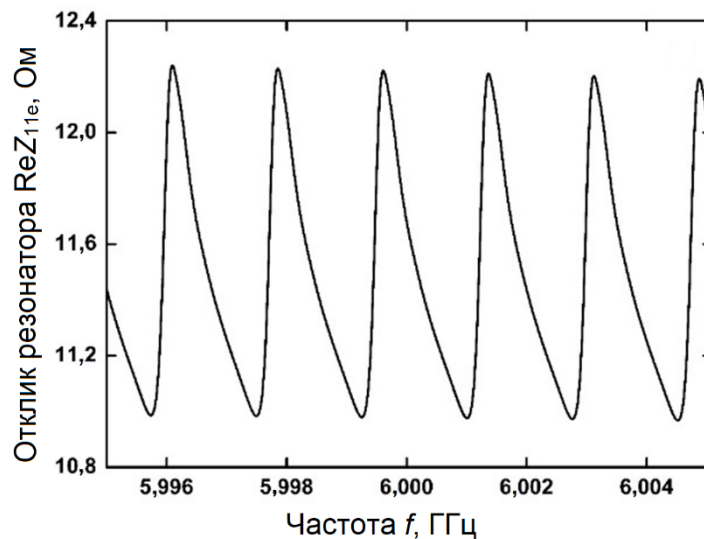


Рис. 4.25. АЧХ композитного OAB-резонатора на Z-срезе CTGS в области 6 ГГц.

4.4.2 Зависимости СВЧ акустического затухания в кристалле CTGS от частоты и толщины

На рис. 4.26 показан пример зависимости добротности $Q(f)$ для композитного OAB-резонатора на подложке из CTGS $-45^\circ Y$ среза с площадью верхнего электрода $50 \cdot 10^3$ мкм². Также были исследованы композитные OAB-резонаторы с двумя другими апертурами, но наилучшие результаты с точки зрения наивысшего уровня сигнала в относительно низкочастотном диапазоне

0,6 – 6 ГГц были получены для композитного ОАВ-резонатора с апертурой $50 \cdot 10^3$ мкм².

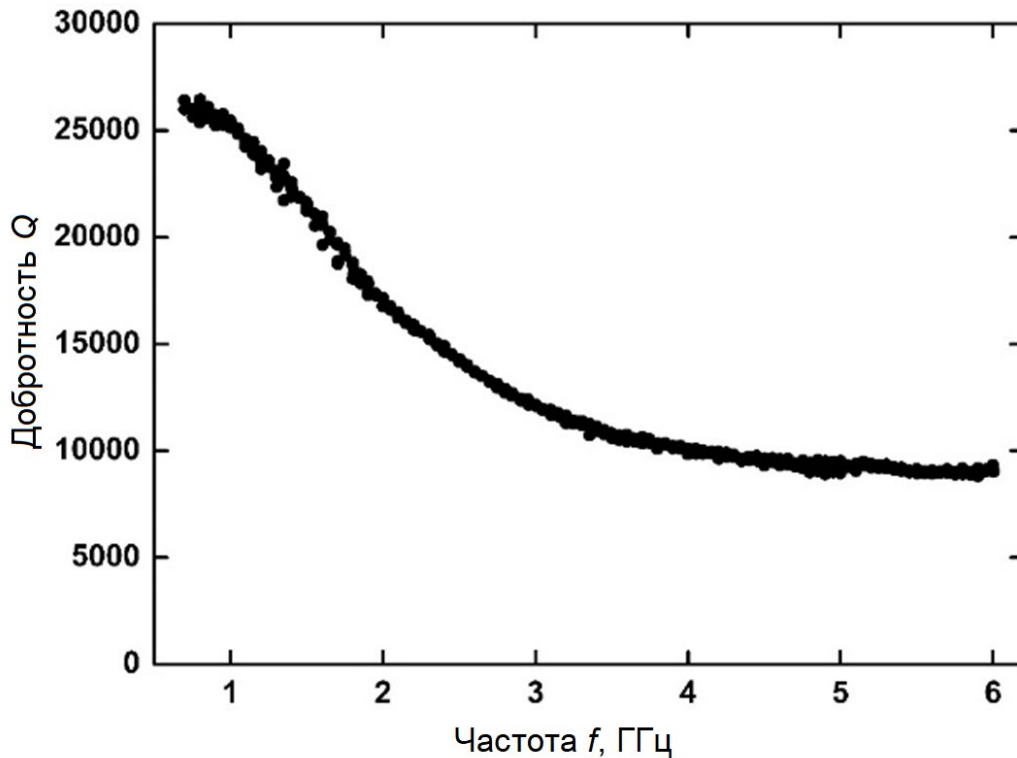


Рис. 4.26. Зависимость добротности Q от частоты для композитного ОАВ-резонатора на основе СТГС $-45^\circ Y$ среза с апертурой $50 \cdot 10^3$ мкм²

Можно видеть, что получены высокие значения добротности ~ 26000 на частотах, близких к 1 ГГц, которые снижаются до приблизительно ~ 9000 на частоте 6 ГГц. Чтобы сравнить значения затухания звука с опубликованными данными для других кристаллов, необходимо учитывать как добротность Q , так и коэффициент затухания (или демпфирования) α , который в большинстве случаев выражается в единицах дБ/мкс. Для наглядности соотношения между этими величинами выведены ниже. Рассмотрим монохроматическую акустическую волну с полем смещений $A(x, t)$ и угловой частотой ω , распространяющуюся в направлении x . Зависимость смещений от x может быть описана комплексной скоростью v с мнимой частью меньше нуля:

$$A(x, t) = A_0 e^{-i\omega t} e^{ikx} + c.c., \quad k = \frac{\omega}{v}, \quad v = \text{Re}(v) + i\text{Im}(v). \quad (4.19)$$

Соответственно, отношение плотностей мощности N за период с длиной волны $\lambda = 2\pi/k$, квадратичное по смещениям $A(x,t)$, приводит к выражению, которое не зависит от x и t :

$$\frac{N(x + \lambda, t)}{N(x, t)} = \left(\frac{A(x + \lambda, t)}{A(x, t)} \right)^2 \approx \exp\left(-\frac{4\pi|\text{Im}(v)|}{\text{Re}(v)}\right). \quad (4.20)$$

Используя обозначения для коэффициентов мощности в дБ, получаем затухание за период:

$$\alpha_{\text{дБ}/\text{period}} = |10\lg(N(x + \lambda, t)/N(x, t))| = 40\pi \lg(e) \cdot \frac{|\text{Im}(v)|}{\text{Re}(v)}, \quad (4.21)$$

и для затухания за единицу времени в единицах дБ/мкс:

$$\alpha_{\text{дБ}/\text{мкс}} = \alpha_{\text{дБ}/\text{period}} \cdot f[\text{ГГц}] \cdot 10^3. \quad (4.22)$$

Также целесообразно учитывать относительные потери энергии на длину волны. Существует широко используемое определение добротности Q , соответствующей обратной величине α (см., например, [151]):

$$Q = 2\pi N(x, t) / (N(x + \lambda, t) - N(x, t)) \approx \frac{1}{2} \text{Re}(v) / |\text{Im}(v)|. \quad (4.23)$$

И, наконец, получим искомую взаимосвязь в виде расчётной формулы:

$$\alpha_{\text{дБ}/\text{мкс}} = 10\lg(e) \cdot 2\pi f[\text{ГГц}] \cdot 10^3 Q^{-1} \approx 27,2875 f[\text{ГГц}] \cdot 10^3 Q^{-1}. \quad (4.24)$$

В качестве примеров частотные зависимости затухания звука α , полученные с использованием уравнения (4.24), показаны в диапазоне частот нескольких ГГц при комнатной температуре на рис. 4.27 для продольных волн в X-, Y- и Z-срезах СТГС. Сплошные линии на диаграммах соответствуют квадратичной зависимости от частоты, которая характерна для механизма затухания Ахиезера [152]. Важно, что затухание акустических волн в образцах 45°Y и -45°Y срезов также пропорционально квадрату частоты.

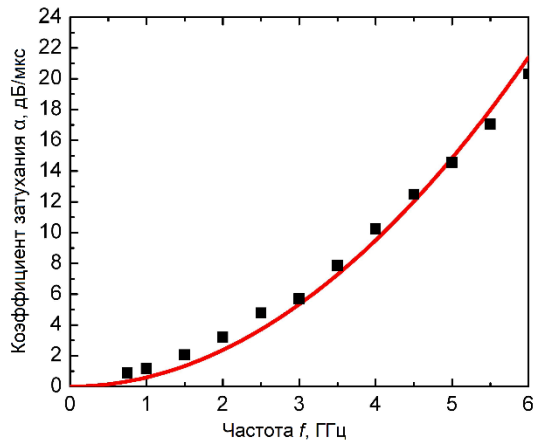
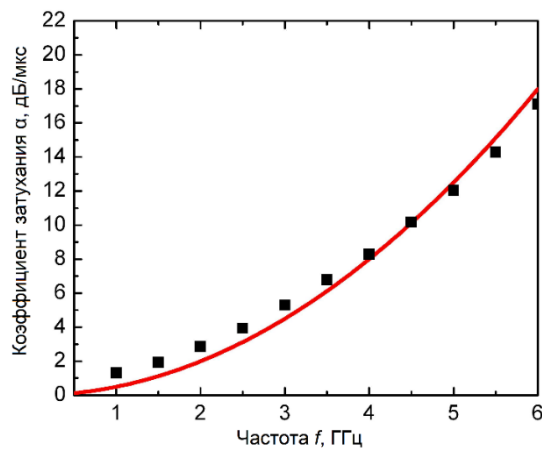
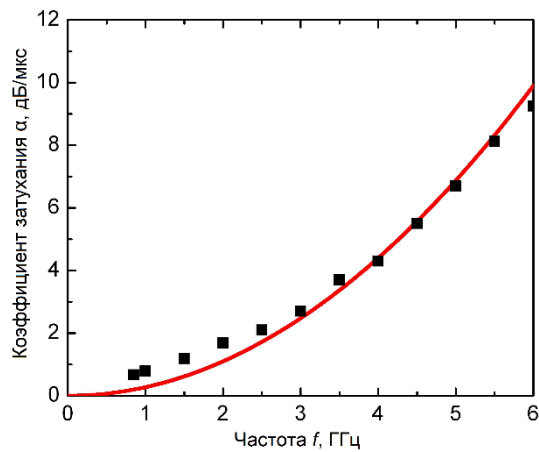
**а****б****в**

Рис. 4.27. Зависимость затухания гиперзвука α от частоты для композитных ОАВ-резонаторов с подложками из разных срезов монокристалла STGS: (а) – X-срез, (б) – Y-срез, (в) – Z-срез. Чёрные квадраты соответствуют эксперименту; сплошные линии – функциям подбора, пропорциональным квадрату частоты

Экспериментальные значения коэффициента затухания α в дБ/мкс на частотах 1 и 6 ГГц представлены в таблице 4.4. Как видно из таблицы, полученные значения α на частоте 1 ГГц показывают, что затухание звука в кристаллах CTGS приблизительно равно или меньше поглощения звуковых волн, опубликованного для лангасита [148, 149] и монокристаллов кварца [95, 152]. Отметим также, что минимальное затухание было получено для образца Z-среза как на частоте 1, так и на частоте 6 ГГц. Отметим, что данный срез является единственным непьезоактивным срезом среди измеренных образцов. Более того, несмотря на относительно хорошее соответствие измеренных точек квадратичной кривой, существует определенное отклонение между результатами измерений и идеальным поведением Ахизера на частотах ниже 3 ГГц. Это можно рассматривать как индикатор других механизмов затухания, хотя их происхождение еще не до конца изучено.

Таблица 4.4. Коэффициент затухания звука α для продольных волн для образцов различных срезов монокристалла CTGS на частотах 1 и 6 ГГц

Срез CTGS	α (дБ/мкс) на частоте 1 ГГц	α (дБ/мкс) на частоте 6 ГГц
X	1,2	20,3
Y	1,3	17,1
Z	0,8	9,2
45°Y	1,4	17,9
-45°Y	1,1	17,5

Используя полученные данные, можно оценить внутреннее трение и параметры вязкости η в монокристалле CTGS. Для исследованных продольных волн кристалла класса симметрии 32 существуют явные зависимости между фазовыми скоростями $V_1 \dots V_5$ и модулями упругости (в пренебрежении пьезодобавками) [142]:

Продольная мода X-среза:

$$\rho V_1^2 = C_{11}. \quad (4.25)$$

Квазипродольная мода Y-среза:

$$\rho V_2^2 = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44}) + \frac{1}{2}\sqrt{(C_{11} - C_{44})^2 + 4C_{14}^2}. \quad (4.26)$$

Продольная мода Z-среза:

$$\rho V_3^2 = C_{33}. \quad (4.27)$$

Квазипродольная мода $-45^\circ Y$ среза:

$$\begin{aligned} \rho V_4^2 = & \frac{1}{4}(C_{11} + C_{33} + 2C_{44} + 2C_{14}) + \\ & + \frac{1}{4}\left(\sqrt{(C_{11} - C_{33} + 2C_{14})^2 + 4(C_{13} + C_{44} + C_{14})^2}\right). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Квазипродольная мода $45^\circ Y$ среза:

$$\begin{aligned} \rho V_5^2 = & \frac{1}{4}(C_{11} + C_{33} + 2C_{44} - 2C_{14}) + \\ & + \frac{1}{4}\left(\sqrt{(C_{11} - C_{33} - 2C_{14})^2 + 4(C_{13} + C_{44} - C_{14})^2}\right). \end{aligned} \quad (4.29)$$

Можно утверждать, что знание этих пяти фазовых скоростей ОАВ позволяет определить пять коэффициентов упругости C_{11} , C_{13} , C_{14} , C_{33} и C_{44} .

Для вычисления компонент тензора вязкости η_{mn} используем соотношения, полученные в модели вязкого трения авторами [152]:

$$\eta_{11} = \frac{C_{11}}{\omega Q_1}, \quad (4.30 \text{ а})$$

$$\eta_{33} = \frac{C_{33}}{\omega Q_3}. \quad (4.30 \text{ б})$$

Здесь Q_1 и Q_3 – добротности, измеренные для продольных волн в направлениях X и Z соответственно.

Представление частотных зависимостей динамических вязкостей на рисунках 4.28 (а) и (б) показывает, что после сильного падения в области около 1 ГГц наблюдается лишь незначительное снижение обеих вязкостей η_{11} и η_{33} на более высоких частотах.

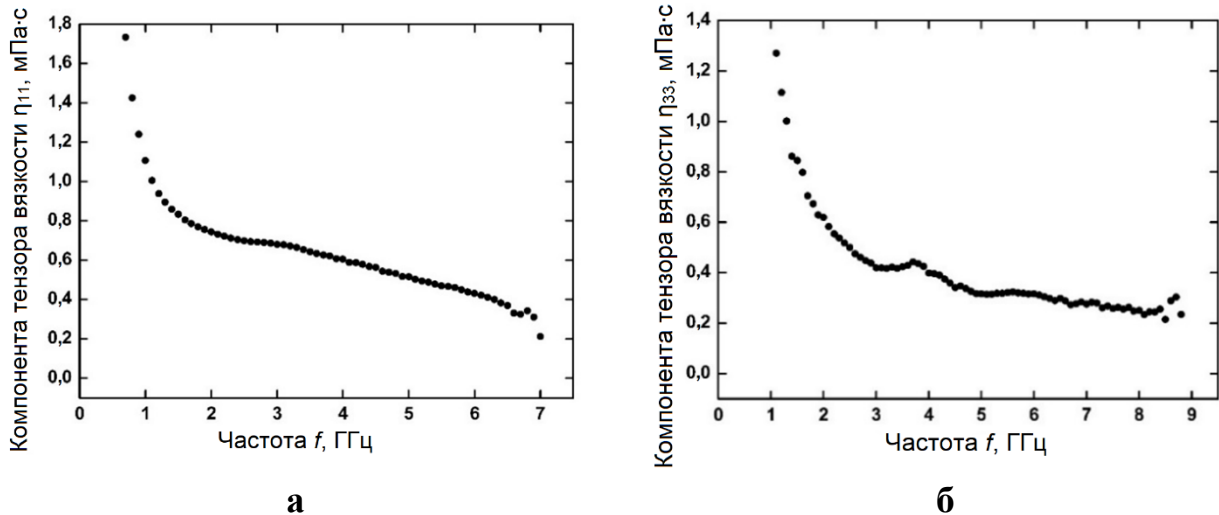


Рис. 4.28. Частотные зависимости компонент тензора вязкости η_{11} (а) и η_{33} (б) в кристалле CTGS.

4.5 Применение интегрированной измерительной системы "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" для исследований материалов при действии высокого давления

Исследования в области физики высоких давлений (ВД) актуальны как с точки зрения получения новых знаний в областях физики высокого давления, физики недр Земли, так и физического материаловедения, поскольку являются основой для синтеза новых твёрдых и сверхтвёрдых структур и материалов. Изучение изменения упругих свойств материалов под давлением является актуальной задачей физики твёрдого тела. Так, при воздействии ВД в материалах наблюдается рост упругих модулей. В исследовательской практике широко применяют камеры высокого давления с алмазными наковальнями (КВДАН). Основными методами измерения давления в камерах с алмазными наковальнями являются рубиновая шкала, которая позволяет измерять давление с точностью до долей ГПа (в случае "идеальных" условий гидростатического сжатия) [153], и метод пьезоспектроскопии, который позволяет измерять давление в КВДАН с точностью $\pm 0,5$ ГПа непосредственно в ходе эксперимента с помощью классического метода по напряженно-индуцированным сдвигам линий в спектре КРС от алмазной наковальни [154]. Однако, как обсуждалась в работе [154], рубиновая шкала плохо работает в негидростатических напряженных состояниях.

Метод пьезоспектроскопии имеет относительно низкое разрешение, что особенно критично при измерении давлений в пределах единиц ГПа. Ультразвуковые методы в сочетании с высоким давлением использовались в качестве точных инструментов для измерения упругости ряда твердых и жидких образцов. Методы ультразвуковой интерферометрии для измерения упругости монокристаллов субмиллиметрового размера под высоким давлением доступны путем разработки ТПП с рабочими частотами 0,5–2,0 ГГц [155, 156]. Таким образом, акустические длины волн в твердых телах уменьшаются до единиц микрон, и такие ТПП подходят для сопряжения с КВДАН. Первые ультразвуковые эксперименты с использованием продольной ОАВ в КВДАН были проведены на монокристаллическом льду и MgO [157, 158]. Как правило, для ввода ультразвукового сигнала использовали пьезоэлектрический преобразователь из ниобата лития, приклеенный к сапфировому буферному звукопроводу. Дальнейшее развитие данного метода заключалось в генерации сдвиговой объемной акустической волны (S-OAB) на частотах порядка единиц ГГц путем преобразования продольной волны в сдвиговую. В работе [159] предложена новая ячейка с алмазными наковальнями, предназначенная для одновременного исследования образцов MgO методами ультразвуковой интерферометрии и рентгеновской дифрактометрии. Полный обзор методов ГГц-интерферометрии в сочетании с КВДАН и их приложений можно найти в обзоре [160]. Ультразвуковая интерферометрия на частотах 0,8–1,2 ГГц использовалась для изучения фазовых переходов "жидкость – стекло" при давлениях до 20 ГПа [161]. В этом случае в качестве операционной моды использовали сдвиговую волну. Переотражения сдвиговых волн в слоях 4:1 метанол-этанол в соотношении 4:1 и метанол-этанол-вода (16:3:1) наблюдались выше 9,2 и 10,5 ГПа, соответственно, в результате начала фазовых переходов "жидкость – стекло", поскольку сдвиговые ОАВ практически не распространяются в жидкости. В работе [162] сообщается о применении лазерного ультразвука для оценки упругих свойств непрозрачных материалов в КВДАН при высоких давлениях. Измерение скоростей как продольных, так и поперечных акустических волн в железной фольге было

выполнено при давлениях до 23 ГПа. Упругие свойства празеодима Pr были исследованы при давлении до 12 ГПа при комнатной температуре с использованием метода ультразвуковой интерферометрии [163]. Аномалии упругих свойств Pr при сжатии наблюдались примерно при 2,5; 6,5 и 10,5 ГПа, что интерпретировано как влияние последовательности структурных фазовых переходов. Статьи [164, 165] посвящены изучению термоупругости поликристаллических металлов Nb и W при высоком давлении до 11 ГПа методом ультразвуковой интерферометрии. Для одновременной генерации и приема акустических сигналов использовался двухрежимный пьезоэлектрический преобразователь из LiNbO_3 (резонансная частота 50 МГц для продольных ОАВ и 30 МГц для сдвиговых ОАВ). Аналогичным ультразвуковым методом была исследована упругость высокоплотного алмазного порошка в многопуансонном прессе при воздействии давления до 12,1 ГПа [166]. Но на сегодняшний день нет результатов об СВЧ акустических резонансных методах, интегрированных в КВДАН.

Основная цель исследований, описанных в данном разделе, связана с калибровкой интегрированной измерительной системы (ИИС) "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" и её применением для исследования изменений акустических свойств поликристаллических пластин металлов: Mo, W, Zr и порошка Si под действием высокого давления.

4.5.1 Подготовка образцов и калибровка ИИС КВДАН методами сдвига линии КРС в алмазе и линии люминесценции R1 рубина

Устройство ИИС включает в себя камеру высокого давления на алмазных наковальнях с размещением на свободном от деформаций торце одной из наковален композитного ОАВ-резонатора с сэндвич-структурой "Al/ASN/Mo/(100) алмаз". В данном эксперименте была синтезирована плёнка состава $\text{Al}_{0,72}\text{Sc}_{0,28}\text{N}$ с преимущественной ориентацией кристаллитов (0002) и значением полной ширины рефлекса на половине высоты (ПШПВ), равным $0,227^\circ$, что указывает на хорошо ориентированные кристаллиты. Поперечный

размер композитного ОАВ-резонатора составлял ~ 162 мкм, толщины плёнок в структуре Al/ASN/Mo имели значения 110/1550/140 нм. В качестве материала наковален, одна из которых служила звукопроводом для резонатора, использовали синтетический монокристаллический алмаз Па типа с ориентацией (100), выращенный методом температурного градиента при высоких температуре и давлении в ФГБНУ ТИСНУМ [121]. Толщина алмазной наковальни и поперечный размер её рабочей поверхности были равны 1,581 и 0,5 мм соответственно. Поверхности наковален были подготовлены с отклонением менее $5'$ от направления кристаллизации [100] и были отполированы для получения шероховатости R_a лучше 10 нм, контролируемой методом атомно-силовой микроскопии с помощью установки Integra Prima (NT-MDT). Для экспериментов при высоких давлениях использовалась как базовая разработанная ранее сдвиговая камера с алмазными наковальнями (СКАН) (см. рис. 2.5).

СКАН предназначена для создания контролируемых нормальных или сдвиговых деформаций в образце. В последнем случае применяют вращение одной из наковален вокруг оси симметрии [167]. Конструкция камеры обеспечивает плоскопараллельность между наковальнями при любых углах поворота в пределах 0-360 градусов, что даёт стабильность распределения нагрузок в образце не хуже $\pm 5\%$. Нормальное давление изменялось путём сжатия рабочей пружины поворотом резьбовой крышки и затем измерялось по смещению линии $1332,5 \text{ см}^{-1}$ КРС алмаза в зависимости от напряженного состояния на рабочей площадке нижней наковальни, вдоль оптической оси которой был направлен лазерный луч ($\lambda = 532 \text{ нм}$). Для измерений сдвига линии КРС использовался спектрометр Renishaw in Via Raman microscope. Поскольку оптическая мода в алмазе в центре зоны Бриллюэна для направления [100] является трижды вырожденной, то при сжатии вдоль [100] линия КРС расщепляется на дуплет и синглет. Давление P_s по смещению синглетного s пика измерялось в соответствии с формулой $\omega_s = 1332,5 + 2,24(\pm 0,05)P_s \text{ (см}^{-1}\text{)}$ [154].

Данный метод, однако, не обеспечивает высокой точности в диапазоне 0–2 ГПа. Точность измерения при более высоких давлениях составляет 10%.

Частотные зависимости акустических свойств образцов под давлением измерялись в однопортовом режиме с помощью ВАЦ Agilent E5071C ENA. Рабочий диапазон операционных частот композитного ОАВ-резонатора лежал в пределах от 0,9 до 9 ГГц, однако, как следует из рис. 4.29, наиболее эффективным было возбуждение обертонов в окрестности 1,5 и 3,5 ГГц. Диапазон изменения давления в данной конструкции КВДАН составлял 0 ... 16 ГПа. При сжатии образца между наковальнями происходил сдвиг частоты резонансов обертоновых пиков, и изменялась их добротность. В некоторых случаях происходило проникновение акустического сигнала через образец с последующим отражением от нижней плоскости нижней наковальни. В процессе исследований, нагружая образец с шагом $\sim 0,25$ ГПа, в каждой точке измерялось давление методом сдвига линии КРС в алмазе, затем для избранных обертоновых пиков с помощью ВАЦ производилось измерение таких параметров СВЧ ОАВ-резонатора, как изменение коэффициента отражения S_{11} сигнала, интенсивность пиков ReZ_{11e} , их добротность Q , время релаксации обертона τ .

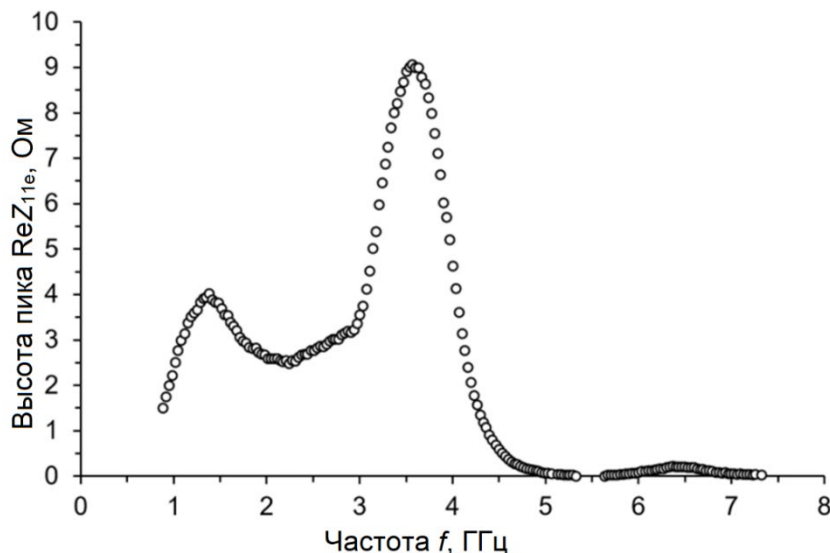


Рис. 4.29. Обзорная амплитудно-частотная характеристика композитного ОАВ-резонатора со структурой "Al/ASN/Mo/(100) алмаз", использованного в системе ИИС КВДАН.

4.5.2 Исследование изменений акустических параметров ИИС КВДАН в процессе действия высокого давления на примере W, Zr, Si, Mo

Первым образцом в наборе экспериментов акустического изучения воздействия высокого давления стала вольфрамовая пластина. Изначальная толщина пластины – 190 мкм, конечная – 74 мкм. В ходе эксперимента давление в камере достигало 10 ГПа. Измерения проводились на частотах до 9 ГГц (рис. 4.30, а), но, так как относительный сдвиг частоты $\Delta f/f$ не зависит от частоты, а АЧХ сконструированной ИИС КВДАН имеет наилучшее соотношение сигнал/шум частотах 3,3 – 4,5 ГГц (рис. 4.29), то дальнейшие измерения велись именно в этой области.

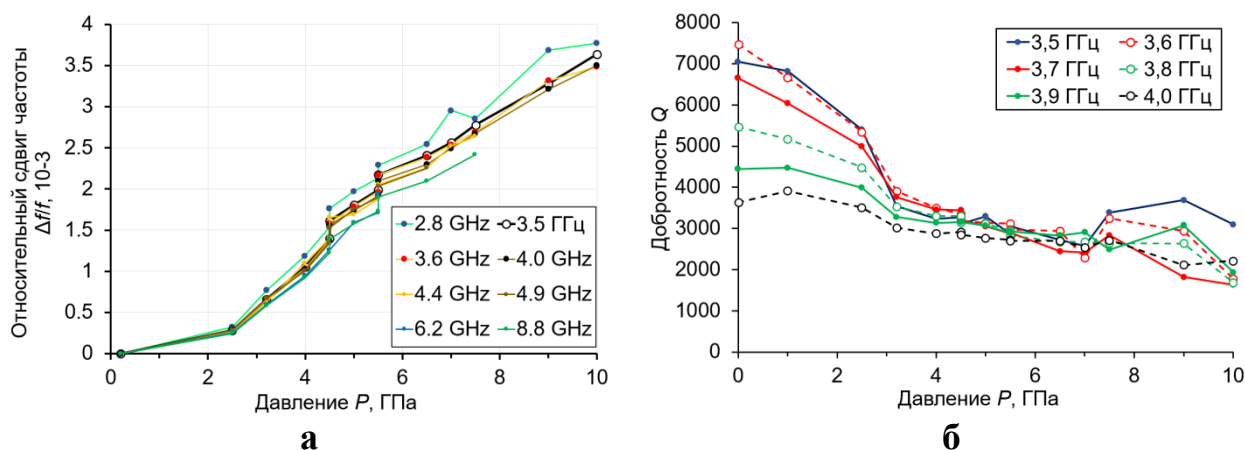


Рис. 4.30. Относительный сдвиг частоты (а) и добротность (б) в ИИС КВДАН при нагружении камеры с образцом W.

На приведённых графиках заметен переход от упругой к пластической деформации, но наиболее ярко он виден на графике, отражающем временную динамику (рис. 4.31). Изменение частоты обертона, связанное с повышением давления, имеет вид ступеньки на графике, т.к. происходило в течение 10 – 30 секунд. После каждого повышения давления камера оставлялась для релаксации на 15 минут. До давлений $\sim 4\text{--}4,5$ ГПа за эти 15 минут изменение частоты контрольных обертонов не происходило, и ступенька оставалась горизонтальной. При переходе к пластической деформации в камере становится заметной релаксация, и сдвиг частоты обертона в течении 15 минут может уменьшиться вплоть до $2/3$ от начального значения. Также заметно, что при достижении 7,5

ГПа образец начал разрушаться, и сдвиги частоты трёх соседних обертонов начали сильно различаться. При достижении 10,5 ГПа образец полностью разрушился, и частота обертонов начала хаотично изменяться, при этом было крайне затруднительно отличить обертон от другого.

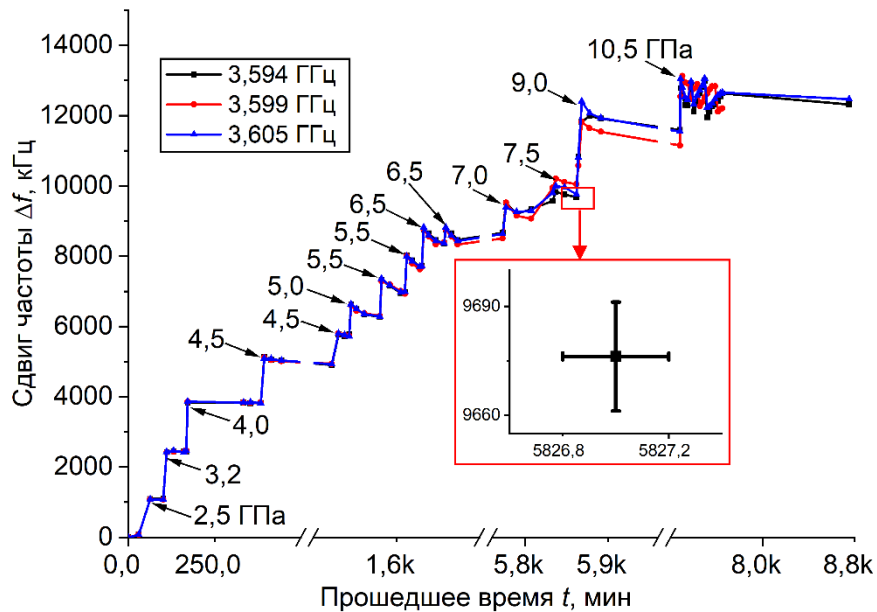
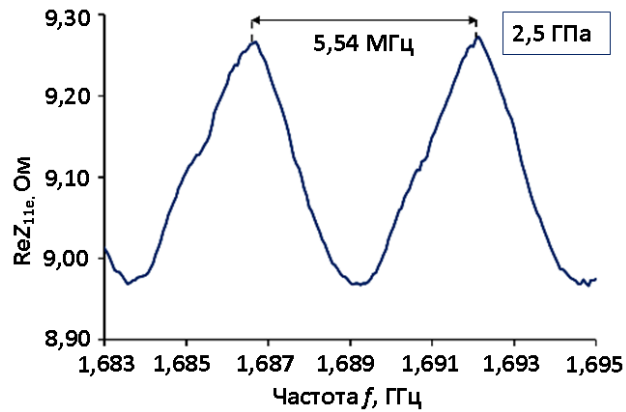


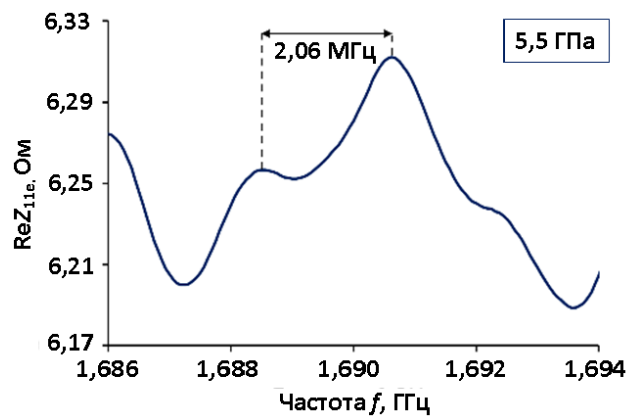
Рис. 4.31. Временная зависимость сдвига частоты ИИС КВДАН при повышении давления для трёх соседних обертонов на примере W пластины. Повышение нагрузки в камере и соответствующие давления отмечены стрелками с подписями.

При повышении давления было зафиксировано увеличение числа обертонов (рис. 4.32), связанное с прохождением акустического сигнала из первой наковальни через образец во вторую наковальню. Изначально стоячая волна возникает, когда продольная ОАВ отражается от поверхности раздела между W пластиной и нижней гранью верхней алмазной наковальни. При давлении $\sim 2,5$ ГПа расстояние между обертонами равно $\sim 5,54$ МГц. Оценка фазовой скорости продольной ОАВ позволяет нам получить значение 17 296 м/с, что немного ниже истинного значения для алмаза в направлении [100] (17 542 м/с). Далее небольшая часть энергии волны, проходящей через W пластину, распространяется в нижней алмазной наковальне и затем отражается от ее нижней грани, возвращаясь обратно. В результате стоячая волна при $P \sim 5,5$ ГПа возникает лишь частично. Наконец, при $P \sim 7,5$ ГПа возникает почти полная картина стоячей волны, когда

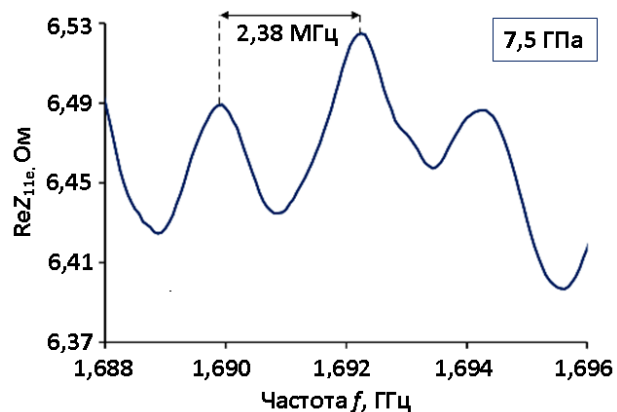
волна почти полностью проходит через слой вольфрама и отражается от нижней поверхности нижней наковальни. Расстояние между обертонами теперь равно $\sim 2,38$ МГц, поскольку длина пути волны увеличилась более чем в два раза, учитывая также деформированный слой вольфрама.



а



б



в

Рис. 4.32. Изменение вида АЧХ ИИС КВДАН на локальном участке при повышении давления.

Следующим объектом исследования стала Zr пластина, изначально имевшая толщину 800 мкм и по итогу сжатая в КВДАН до 15 ± 5 мкм. На рис. 4.33 представлены графики результатов воздействия давления на пластину из поликристаллического циркония. Исследования проводились на контрольных обертонах с частотами 3,6, 3,8 и 4,0 ГГц с изменением давления от 0 до 10 ГПа. Вблизи $P = 2,2$ ГПа в зависимости $\Delta f(P)$ произошел скачок (рис. 4.33, а). Наклон этих кривых в областях ниже и выше $P = 2,2$ ГПа также изменяется. Такую аномалию можно объяснить фазовым переходом $\alpha \rightarrow \alpha + \omega$, происходящим в цирконии [168]. Добротность резонансных пиков Q претерпевает более слабое, но заметное изменение (рис. 4.33, б). Излом в зависимости падения коэффициента отражения от давления $\Delta S_{11}(P)$ виден довольно отчетливо (рис. 4.33, в). При достижении давления 9 – 10 ГПа образец был полностью разрушен – целостность пластины нарушилась и остались лишь отдельные фрагменты пластины металла, что можно заметить на графике (рис. 4.33, а).

Следующим объектом стала Mo пластина, начальная толщина которой составляла 300 мкм, а конечная – 20 мкм. В отличие от вольфрама, молибден крайне пластичен и мягок, имеет акустический импеданс Z в нормальных условиях, близкий к алмазному, что должно способствовать проникновению волны в Mo пластину и во вторую наковальню. На рис. 4.34 представлены зависимости относительного сдвига частоты $\Delta f/f$ и добротности Q для различных операционных частот обертонов в процессе сжатия образца поликристаллического молибдена Mo.

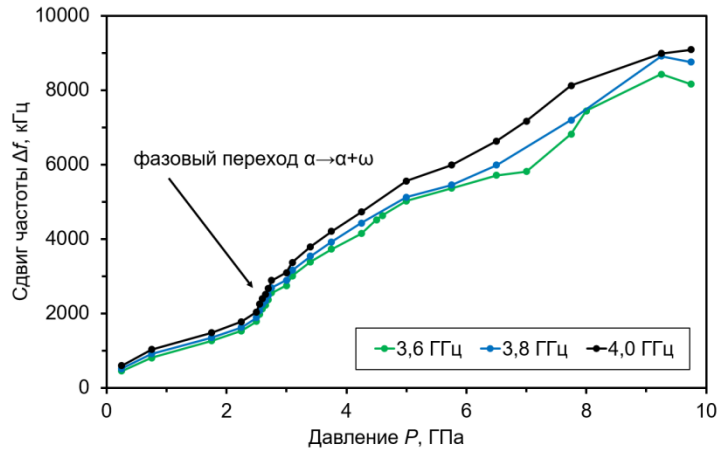
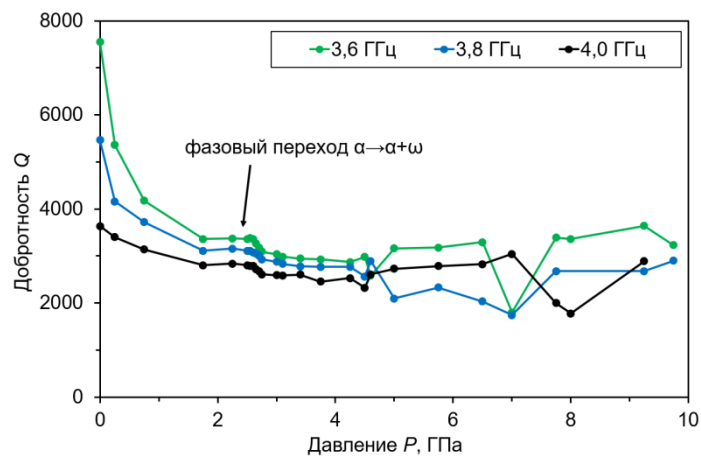
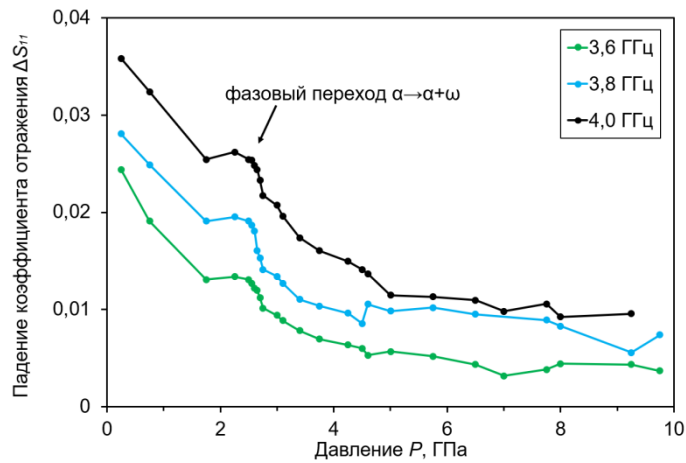
**а****б****в**

Рис. 4.33. Сдвиг частоты (а), добротность (б) и падение коэффициента отражения ΔS_{11} (в) в системе при нагружении камеры с образцом Zr.

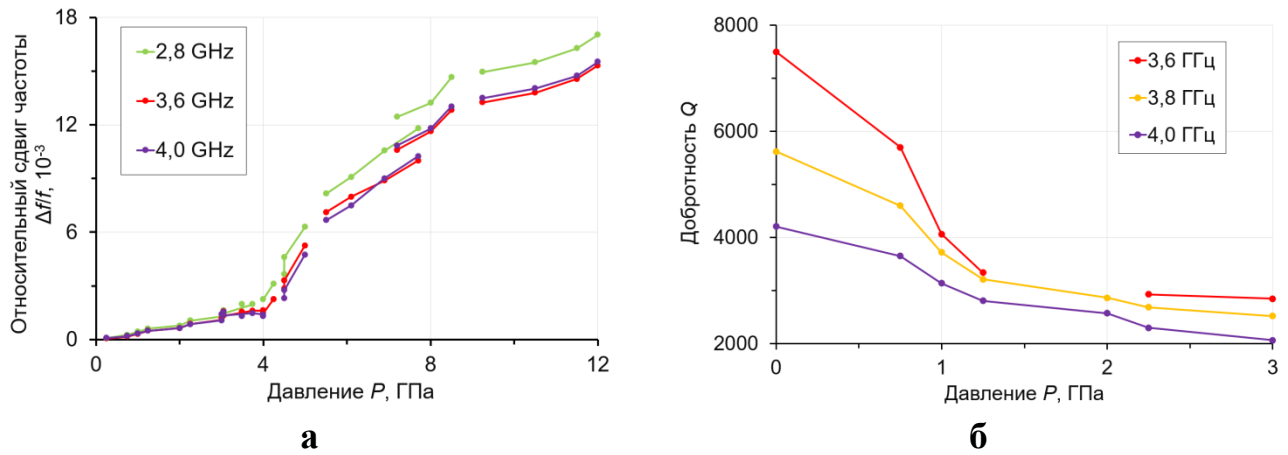


Рис. 4.34. Зависимость относительного сдвига частоты $\Delta f/f(P)$ (а) и добротностей $Q(P)$ (б) в процессе сжатия образца Мо.

Если на начальном участке зависимости $\Delta f/f = f(P)$ вплоть до $P \approx 4$ ГПа (рис. 4.34, а) она имеет линейный характер с наклоном кривой $\alpha = -5,0 \cdot 10^{-4}$ ГПа $^{-1}$, то при более высоких давлениях характер зависимости становится немонотонным, величина α существенно увеличивается, и точность установления частот обертонов падает. На рис. 4.34, б представлены зависимости добротностей обертонов от давления. Значения Q монотонно снижаются в пределах от ~ 8000 до $\sim 2500 - 3000$ при давлении ~ 3 ГПа, которое ниже максимального, применённого в данном эксперименте. Стоит отметить, что при дальнейшем повышении давления измерения Q дают невоспроизводимые результаты, прежде всего, связанные с релаксационными явлениями в образце Мо.

Заметные релаксационные явления, когда после некоторого временного перерыва значение $\Delta f/f$, измеренное при данном давлении, существенно изменяется. На рис. 4.35 показана временная зависимость частотного сдвига $\Delta f = f(t)$ для различных операционных частот обертонов, исследованная при постоянном давлении 12 ГПа.

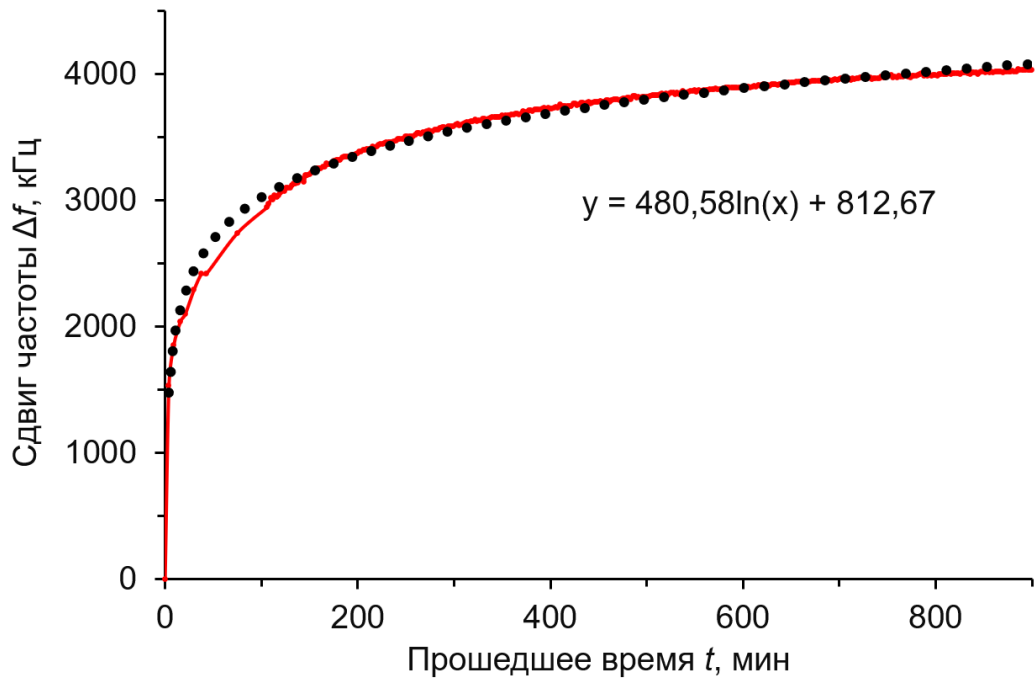


Рис. 4.35. Временная зависимость частотного сдвига Δf при давлении в камере ~ 12 ГПа на частоте 3,6 ГГц, полученная для образца Мо (сплошная линия – экспериментальные данные; точечное построение – аппроксимация релаксации уравнением $\Delta f = 480,58 \ln(t) + 812,67$).

Изначальный сдвиг частоты обертона 3,6 ГГц составил 1500 кГц при повышении давления с 11,5 до 12,0 ГПа. За последующие 900 мин происходит изменение Δf примерно в 2,5 раза. Такое поведение, качественно отличное от наблюдаемого в образцах W и Zr, помимо пластичности, может быть связано с ползучестью в данном материале. Релаксационный процесс установления Δf хорошо описывается логарифмической зависимостью. Такую релаксацию необходимо учитывать для корректного исполнения экспериментов при действии ВД в относительно пластичных материалах.

Эффект прохождения акустического сигнала во вторую наковальню оказался сопоставим с таким же эффектом в W (рис. 4.36). На данный момент методика эксперимента и конструкция КВД не позволяют оценить толщины пластин в процессе их сжатия при различных давлениях.

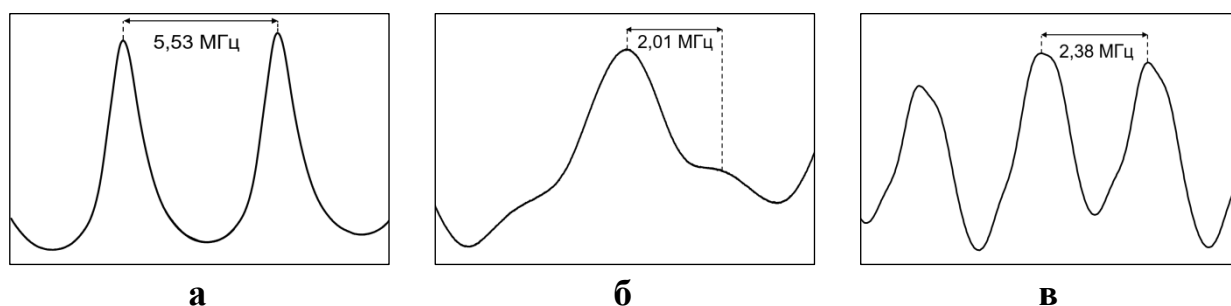


Рис. 4.36. Изменение АЧХ сигнала вследствие эффекта сквозного прохождения L-OAB через образец Мо в процессе его сжатия при различных давлениях: (а) 1 ГПа; (б) 3 ГПа; (в) 8,5 ГПа.

Для того, чтобы исключить проникновение сигнала в образец и во вторую наковальню, а также изучения образца с отсутствием пластической деформации, был проведён эксперимент с порошком Si, полученным дроблением монокристаллической пластины. На рис. 4.37 представлены результаты этого эксперимента в виде графиков $\Delta f(P)$ и $Q(P)$. Зависимость сдвига частоты близка к линейной. Добротность резонансных пиков изменилась с ~ 8000 до ~ 2500 (рис. 4.37, б). Давление в ходе эксперимента достигло 15,5 ГПа.

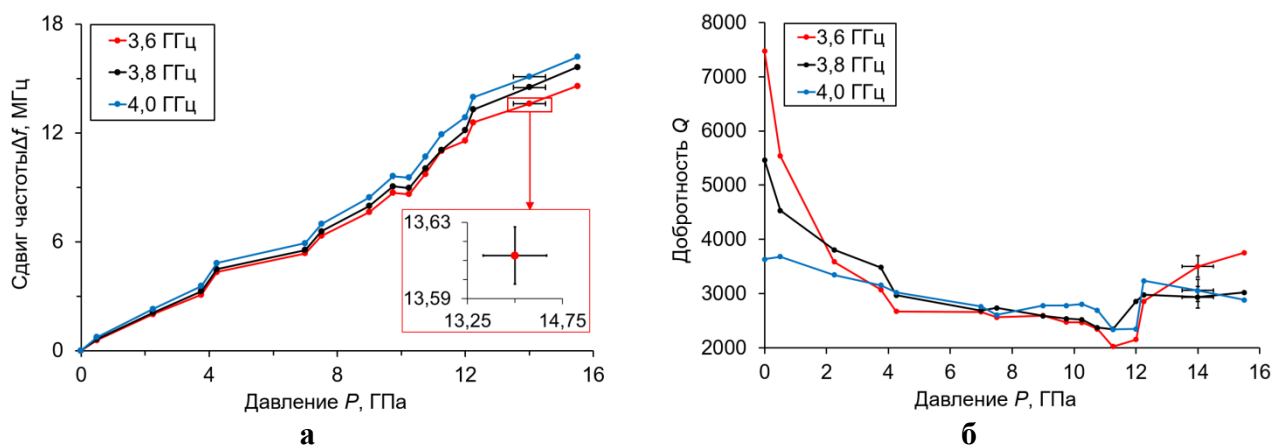


Рис. 4.37. Влияние давления на акустические свойства образца порошка кремния: (а) сдвиг резонансных частот обертонов OAB-резонатора; (б) изменение добротности.

На рис. 4.38 для данного образца на графике $\Delta f(P, t)$ представлена временная зависимость сдвига частоты соседних резонансных частот 3,594, 3,599 и 3,604 ГГц при изменении давления до 15,5 ГПа.

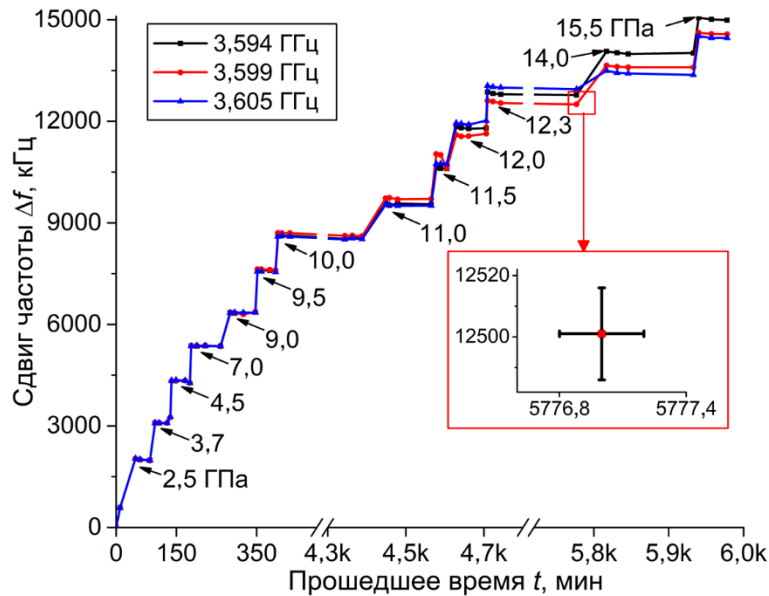


Рис. 4.38. Временная зависимость сдвига частоты при повышении давления для трёх соседних обертонов, полученная для образца порошка кремния. Повышение нагрузки в камере и соответствующие давления отмечены стрелками с подписями.

Следует отметить качественную разницу между результатами, представленными на рис. 4.31 и 4.38 соответственно. В металлическом образце W при переходе в область пластичности выше 4,5 ГПа наблюдается заметная релаксация. Напротив, в образце кремния таких процессов нет вплоть до максимального давления ~ 16 ГПа. При значении $P \sim 16$ ГПа этот образец был разрушен. Указанная разница может быть объяснена наличием короткодействующих ковалентных и дальнедействующих химических связей в полупроводниковых и металлических твердых телах соответственно. Изменение формы АЧХ и удвоение числа пиков не происходили, следует только отметить снижение интенсивности пиков, связанное с повышенным акустическим затуханием.

4.5.3 Измерение давления до 30 ГПа методом сдвига характеристических частот обертонов композитного ОАВ-резонатора

Помимо чувствительности к фазовым переходам и пластическим деформациям, исследования ИИС КВДАН показали близкую к линейной связи давления в камере и сдвига частоты обертонов напылённого композитного ОАВ-

резонатора $f(P)$ в отсутствие образца. Используя данное обстоятельство, предположили, что можно установить корреляцию $P(\Delta f)$, с помощью которой по известному сдвигу частот для образца будет рассчитано текущее давление в камере.

Для рассмотрения особенностей применения композитного ОАВ-резонатора в качестве сенсора высокого давления была разработана вторая версия ИИС КВДАН с операционными частотами в диапазоне от 1,3 до 3,7 ГГц. Для калибровки композитного ОАВ-резонатора как встроенного сенсора давления в качестве внешних средств измерения давления были использованы два независимых метода контроля давления: (1) вызванный напряжением сдвиг линии КРС алмаза и (2) сдвиг линии люминесценции R1 ионов Cr^{3+} в рубиновой матрице. Вызванный напряжением сдвиг линии КРС, полученный для алмазной наковальни, является хорошо зарекомендовавшим себя методом измерения высокого давления [167]. Второй способ измерения давления основан на рубиновой люминесцентной шкале с точностью до десятых долей ГПа при наличии условий “идеального” гидростатического сжатия [153]. Чтобы получить и изучить сдвиг линии люминесценции R1 ионов Cr^{3+} в рубине под воздействием давления, необходимо создать условия квазигидростатического сжатия, для чего частицы рубина должны быть (по крайней мере, частично) окружены средой, передающей такой тип механического напряжения. Фактически, необходимо приложить к уплотнительному материалу гаскеты напряжение, превышающее его предел текучести.

Сначала W пластина были зажата между алмазными наковальнями для получения гаскеты. Исходные размеры пластины составили: $4 \times 4 \times 0,184$ мм. Затем в канавку гаскеты помещалась суспензия тонко измельченного рубинового порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$. Частицы рубина были внедрены в поверхность гаскеты под действием давления в КВДАН (рис. 4.39).

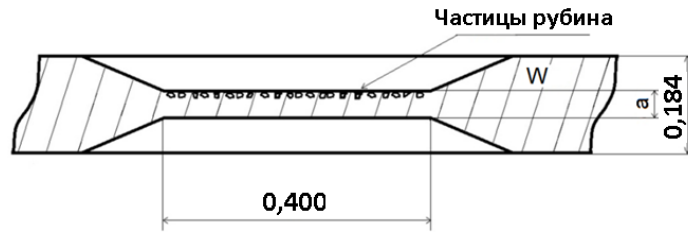


Рис. 4.39 Вольфрамовая прокладка с внедрёнными частицами рубина. Толщина гasketы **a** зависит от величины давления.

Затем вольфрамовая гasketа с частицами рубина помещалась между алмазными наковальнями, и давление постепенно изменялось путем сжатия рабочей пружины, поворачивающей нагружающий элемент (см. рис. 2.5, а). С помощью отраженного лазерного луча ($\lambda = 532$ нм), направленного вдоль оптической оси алмазной наковальни, были измерены сдвиги линии комбинационного рассеяния света алмаза на $1332,5$ см^{-1} и линии люминесценции R1 ионов хрома Cr^{3+} в рубиновой матрице шаг за шагом при фиксированном давлении. Величина давления по сдвигу линии R1 была рассчитана в соответствии с формулой $P = 1860\Delta(1 + 5,9\Delta)$, где $\Delta = \lambda/\lambda_0 - 1$ – относительное изменение длины волны [153]. Изменение положения линии R1 при изменении давления до 31 ГПа показано на рис. 4.40.

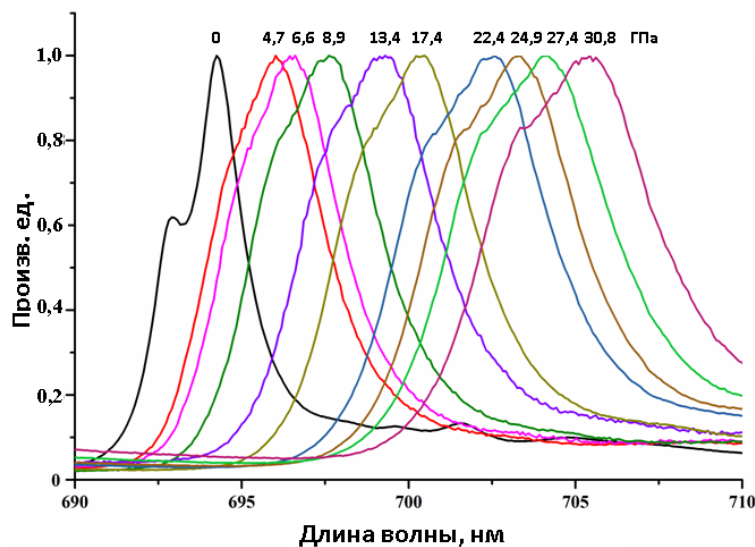


Рис. 4.40. Изменения в положении линии R1 при разных давлениях в КВД с загрузкой рубиновых частиц в гasketу. Соответствующие значения давления указаны над пиками.

В ходе эксперимента в тех же точках фиксированного давления, помимо определения давления методами (1) и (2), были измерены сдвиги частоты контрольного акустического обертона, вызванные последовательным изменением давления (рис. 4.41). На рис. 4.41, а показано изменение частотной характеристики рабочих акустических обертонов при промежуточных давлениях 12,5 и 14,7 ГПа. Наблюдается удвоение акустических обертонов из-за того, что при высоких давлениях акустический сигнал проходит через W гasketу и отражается от нижней стороны противоположной алмазной наковальни. Это явление было описано в разделе 4.5.2. Для сравнения на рис. 4.41, б показана начальная и конечная АЧХ одного и того же контрольного акустического обертона 1,36 ГГц, полученная при 0 и 30 ГПа соответственно. Уровень сигнала изменился примерно наполовину, в то время как общий сдвиг пика при давлении $\sim 19,5$ МГц оказался в несколько раз больше, чем расстояние между обертонами $\text{SPRF} = 5,66$ МГц.

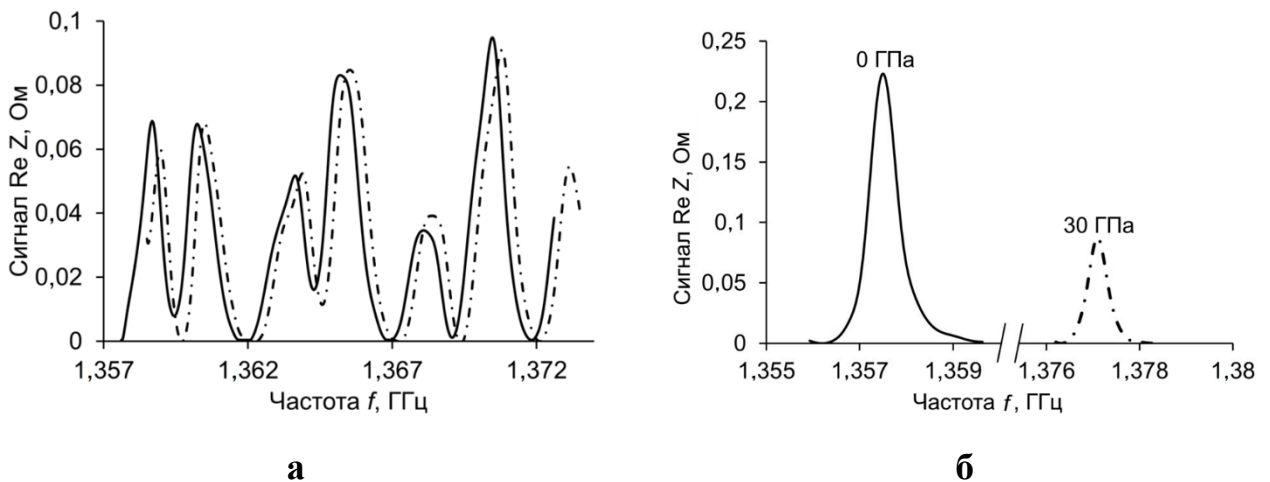


Рис. 4.41. Сдвиг пиков АЧХ контрольных обертонов, полученных при давлениях 12,5 ГПа (сплошная линия) и 14,7 ГПа (пунктирная линия) (а); начальное и конечное положение контрольного обертона при 0 ГПа (сплошная линия) и 30 ГПа (пунктирная линия), соответственно (б).

Относительный сдвиг частоты $\Delta f/f$ контрольного обертона 1,36 ГГц в зависимости от величины давления, контролируемой как методом КРС, так и рубиновой люминесценции, показан на рис. 4.42. Погрешность методов КРС и рубиновой люминесценции была оценена в ± 1 ГПа, а погрешность измерения сдвига частоты составила $\Delta f/f = 0,04$. Используя данные метода КРС, изменение

$\Delta f/f$ как функции давления было аппроксимировано линейной функцией $\Delta f/f \approx 4,8 \cdot 10^{-4} \cdot P$, где P измеряется в ГПа, с хорошим коэффициентом качества аппроксимации $R^2 = 0,98$. Близкие результаты получены и при использовании метода рубиновой люминесценции.

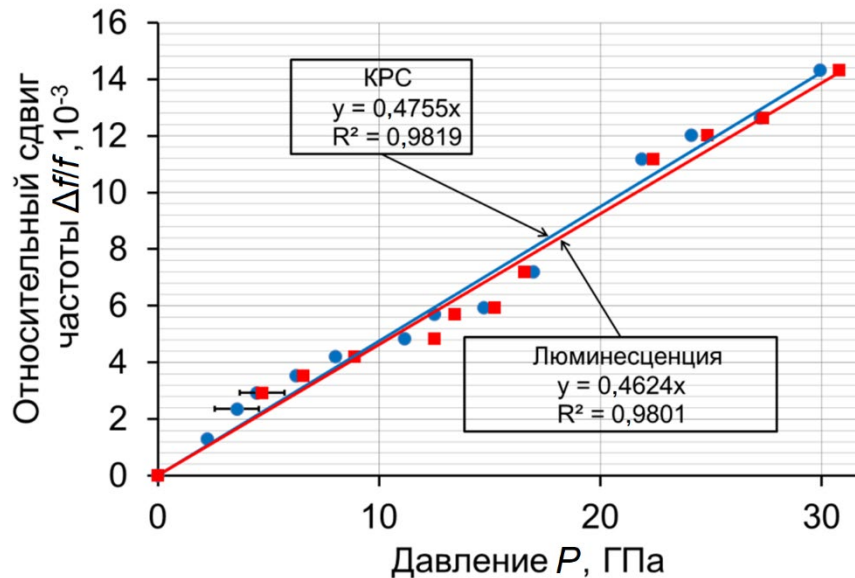


Рис. 4.42. Относительный сдвиг частоты $\Delta f/f$ контрольного обертона 1,36 ГГц в зависимости от давления в КВДАН. Синие кружки и красные квадраты соответствуют данным методов КРС и рубиновой люминесценции соответственно.

При изменении давления от 9 до ~23 ГПа наблюдались более сложные формы линии R1 люминесцентных сигналов (см. рис. 4.40). Это привело к значительным погрешностям, превышающим стандартную погрешность. Можно предположить, что эта проблема могла быть связана с процессом значительного деформирования W гаскеты, в результате чего нарушается условие гидростатичности сжатия рубиновых частиц. Чтобы доказать это предположение, можно в будущем взять другой, более твёрдый материал гаскеты, например рений.

На основании рис. 4.42 было установлено, что чувствительность исследуемого сенсора к изменению давления равна $\left| \frac{1}{\Delta P} \frac{\Delta f}{f} \right| = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ ГПа}^{-1}$. В случае относительной погрешности измерения добротности Q в 5% минимальный

абсолютный обнаруживаемый сдвиг частоты акустического обертона на частоте $f = 1,36$ ГГц составит $\Delta f_{\min} \approx 50$ кГц при $Q = 2000$ и $\Delta f_{\min} \approx 100$ кГц при $Q = 1000$. Используя $\left| \frac{1}{\Delta P} \frac{\Delta f}{f} \right| = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ ГПа}^{-1}$ и $\Delta P = 1$ или $0,5$ ГПа, можно оценить получаемые при таких изменениях давления сдвиги частот как $\Delta f = 650$ или 320 кГц соответственно. Эти значения значительно превышают Δf_{\min} . Следовательно, имеется возможность обнаруживать сдвиги частоты и при более малых изменениях давления. На данный момент оценка погрешности измерения давления методом композитного ОАВ-резонатора составляет $\sim 0,2$ ГПа с перспективой улучшения.

Таким образом, можно установить, что в пределах до 30 ГПа сохраняется линейная зависимость $\Delta f(P)$. Этот результат был подтвержден методами комбинационного рассеяния света в алмазе и рубиновой люминесценции.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Исследована температурная стабильность материалов для композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках. Показано, что применение Pt в качестве электродов реально ограничено 500 °С. Электроды из Al показали значительно более высокую стойкость – до 650 °С. Пьезоэлектрические плёнки ASN и алмазные подложки не деградировали во всём интервале температур до 660 °С.

Исследованы зависимости характеристических частот и добротностей обертонов композитных ОАВ-резонаторов от толщины металлических плёнок Al, Mo, Pt, Sc в широкой области операционных частот $0,8 \dots 20$ ГГц. Толщинная чувствительность при нанесении Pt оценена как $\pm 0,5$ нм.

При исследовании пленки Mo, напыленной на свободную поверхность алмаза в композитном ОАВ-резонаторе, получены частотные зависимости $\alpha \sim f^2$ (закон затухания Ахиезера).

Исследованное методом композитного ОАВ-резонатора для продольных волн в X-, Y- и Z-срезах монокристалла CTGS следует квадратичной зависимости от частоты, которая характерна для механизма затухания Ахиезера

Разработана и исследована камера высокого давления на алмазных наковальнях с сенсором давления на основе ТПП Al/ASN/Mo. Такая камера была использована для исследования изменения свойств материалов W, Zr, Si, Mo под высоким давлением. Значение давления в 30 ГПа, полученное в данном эксперименте, может быть легко превышено после модификации КВДАН. Микроволновый акустический сенсор давления имеет миниатюрные размеры, что удобно при его размещении на свободной поверхности алмазной наковальни. При рассмотрении диапазона от 0 до 5 ГПа предлагаемый сенсор обладает лучшими характеристиками и чувствительностью по сравнению с известными методами измерения давления. Перспективными направлениями будущих исследований с использованием ИИС КВДАН являются достижение более высокого диапазона давлений до 35 – 40 ГПа и изучение изменения акустических свойств при фазовых переходах в твердых материалах под воздействием ВД. ИИС КВДАН может быть последовательно применена для изучения пластических деформаций в ряде материалов, взятых в микрообъемах.

Основные результаты, описанные в Главе 4, опубликованы в статьях [63, 83, 84, 87, 90–93].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 "Многообертоновый 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.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ И СОКРАЩЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В РАБОТЕ

АЧХ – амплитудно-частотная характеристика

ВАЦ – векторный анализатор цепей

ВГБ – волна Гуляева-Блюстейна

ВД – высокое давление

ВШП – встречно-штыревой преобразователь

ИАГ – иттрий-алюминиевый гранат

ИИС КВДАН – интегрированная измерительная система "Многообертонный СВЧ

ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях"

Композитный ОАВ-резонатор – композитный многообертонный резонатор на объемных акустических волнах

КРС – комбинационное рассеяние света

КЭМС – коэффициент электромеханической связи

МПС – мультислойная пьезоэлектрическая структура

ОАВ – объёмная акустическая волна

ПАВ – поверхностная акустическая волна

ПГ – параметр Грюнайзена

ППВ, SH_n – поверхностно-поперечная волна

ПР – пьезоэлектрический резонатор

ПСС – пьезоэлектрическая слоистая структура

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СКАН – сдвиговая камера с алмазными наковальнями

ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения

ТПП – тонкоплёночный пьезоэлектрический преобразователь

ASN – нитрид алюминия-скандия

CVD – Chemical Vapor Deposition

EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

FBAR – Film Bulk Acoustic Resonator, тонкоплёночный (мембранный) ОАВ-резонатор

G-S – Ground-Signal, земля-сигнал

G-S-G – Ground-Signal- Ground, земля-сигнал-земля

HBAR – High-overtone Bulk Acoustic Resonator, композитный ОАВ-резонатор

HPHT – High Pressure High Temperature

QCM – Quartz Crystal Microbalance, кварцевые микровесы

SPRF – Space between Parallel Resonance Frequencies, промежуток между
антирезонансными частотами

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров К. С., Сорокин Б. П., Бурков С. И. Эффективные пьезоэлектрические кристаллы для акустоэлектроники, пьезотехники и сенсоров / С.Г. Овчинников. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения Российской академии наук, 2007. – Т. 1, 351 с.
2. Lakin K.M. Thin film resonator technology // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2003. V. 52, No 5. P. 707–716.
3. <http://www.tisnum.ru>
4. <http://www.ndtcompany.com>
5. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Kvashnin G.M., Scherbakov D.A., Terentiev S.A., Blank V.D. Toward 40 GHz excitation of diamond-based HBAR // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 083501.
6. Campbell J.J., Jones W.R. A method for estimating optimal crystal cuts and propagation directions for excitation of piezoelectric surface waves // IEEE Trans. Son. Ultrason. 1968. V. 15, No 4. P. 209–218.
7. King P.J, Sheard F.W. Viscosity tensor approach to the damping of Rayleigh waves // J. Appl. Phys. 1969. V. 40, No 12. P. 5189–5190.
8. Гуляев Ю.В. Поверхностные электрорезонансные волны в твердых телах // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т.9, №1. С. 63–65.
9. Bleustein J.L. A new surface wave in piezoelectric materials // Appl. Phys. Lett. 1968. V. 13, No 12. P. 412–413.
10. Hickernell F.S. Shear horizontal BG surface acoustic waves on piezoelectrics: A historical note // IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2005. V. 52, No 5. P. 809–811.
11. White R.M., Voltmer F.W. Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 17, No 12. P. 314–316.
12. Викторов И.А. Физические основы применения ультразвуковых волн Рэлея и Лэмба в технике. – М.: Наука, 1966. – 169 с.

13. Odagawa H., Meguro T., Yamanouchi K. GHz-range low-loss wide band filters using new narrow-gap floating electrode type unidirectional transducers // Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp. Honolulu, USA. 1996. P. 188–193.
14. Yamanouchi K., Wagatsuma Y., Aoki K., Tsuji T. 10 GHz-range surface acoustic wave inter-digital transducers and low loss filters using anodic oxidization technology // Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp. Honolulu, USA. 1996. P. 261–265.
15. Johnson J.C., Thompson R.B., Jamieson E.E. Determination of Rayleigh and Lamb wave velocities in diamond films using an acoustic microscope // Review of Progress in Quantative Nondestructive Evaluation. Ed by. D.O. Thompson and D.E. Chimenti. Plenum Press: New York. 1995. V. 14. P. 1805–1812.
16. Whitfield M.D., Audic B., Flannery C.M., et al. Characterization of acoustic Lamb wave propagation in polycrystalline diamond films by laser ultrasonics // J. Appl. Phys. 2000. V. 88, No 5. P. 2984–2993.
17. Кузнецова И.Е., Зайцев Б.Д., Теплых А.А., Бородина И.А. Особенности «гибридизации» акустических волн в пьезоэлектрических пластинах // Акустический журнал. 2007. Т. 53, № 1. С. 73–79.
18. Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Borodina I.A., et al. Investigation of acoustic waves of higher order propagating in plates of lithium niobate // Ultrasonics. 2004. V. 42. P. 179–182.
19. Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Joshi S.G., Borodina I.A. Investigation of acoustic waves in thin plates of lithium niobate and lithium tantalite // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2001. V. 48, No 1. P. 322–328.
20. Naumenko N.F. Dispersion of Lamb waves under a periodic metal grating in aluminum nitride plates // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2014. V. 61, No. 9. P. 1525–1532.
21. Kaitila J., Fattinger G.G. Spurious resonance free bulk acoustic wave resonators // Proc. of IEEE Ultrasonics Symposium. Vancouver, Canada. 2006. P. 84–87.

22. Chen Y.Y. Theoretical study on Lamb wave characteristics of composite plates including a diamond layer // Proc. IEEE Int. Freq. Control Symp. Newport Beach, USA. 2010. P. 401–404.
23. Chen Y.Y. Lamb wave characteristics of composite plates including a diamond layer with distinct electrode arrangements // Jap. J. Appl. Phys. 2013. V. 52, No 7S. P. 07HB04.
24. Anisimkin V.I., Verona E., Kuznetsova A.S., Osipenko V.A. Acoustic wave propagation along piezoelectric plate coated with piezoelectric films // Acoustical Physics. 2019. V. 65, No 2. P. 171–177.
25. Анисимкин В.И., Воронова Н.В. Особенности генерации нормальных акустических волн // Акуст. журн. 2020. Т. 66, № 1. С. 3–7.
26. Burkov S.I., Zolotova O.P., Sorokin B.P., et al. Features of acoustic wave propagation in the Me/ZnO/Me/diamond waveguide structure // J. Acoust. Soc. Am. 2018. V. 143. P. 16–22.
27. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Telichko A.V., Novoselov A.S., Burkov S.I. Lamb waves dispersion curves for diamond based piezoelectric layered structure // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 113501.
28. Kvashnin G., Sorokin B., Burkov S. Peculiarities of microwave Lamb wave excitation in composite SAW resonator based on diamond substrate // 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. 36.
29. Квашнин Г.М., Сорокин Б.П., Бурков С.И. Возбуждение поверхностных акустических волн и волн Лэмба на СВЧ в пьезоэлектрической слоистой структуре на основе алмаза // Акуст. журн. 2021. Т. 67, № 1. С. 45–54.
30. Nakahata H., Higaki K., Fujii S., et al. SAW devices on diamond // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Seattle, USA. 1995. V. 1. P. 361–370.
31. Nakahata H., Hachigo A., Itakura K., et al. SAW resonators of SiO₂/ZnO/diamond structure in GHz range // Proc. IEEE/EIA Int. Freq. Contr. Symp. @ Exhibition. Kansas-City, USA. 2000. P. 315–320.

32. Мостяев В.А., Дюжиков В.И. Технология пьезо- и акустоэлектронных устройств. – М.: Ягуар. 1993. – 279 с.
33. White R.M. A sensor classification scheme // IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Contr. 1987. V. 34, No 2. P. 124–126.
34. Driscoll M.M., Jelen R.A., and Matthews N. Extremely low phase noise UHF oscillators utilizing high-overtone, bulk-acoustic resonators // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 1992. V. 39, No 6. P. 774–779.
35. Reinhardt A., Delaye M.T., Abergel J., et al. Ultra-high $Q \cdot f$ product laterally-coupled AlN/Silicon and AlN/Sapphire high overtone bulk acoustic wave resonators // Proc. 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symp. Prague, Czech Republic. P. 1922–1925.
36. Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Теличко А.В. и др. Исследования многочастотных СВЧ акустических резонаторов на основе слоистой пьезоэлектрической структуры “Me1/AlN/Me2/(100) алмаз // Акуст. журн. 2015. Т. 61, № 4. С. 464–476.
37. Сорокин Б.П., Теличко А.В., Квашнин Г.М., Бормашов В.С., Бланк В.Д. и др. Исследования СВЧ акустического затухания в многочастотном резонаторе на объемных акустических волнах на основе синтетического монокристалла алмаза // Акуст. журн. 2015. Т. 61, № 6. С. 705–717.
38. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Novoselov A.S., Bormashov V.S., et al. Excitation of hypersonic acoustic waves in diamond based piezoelectric layered structure on the microwave frequencies up to 20 GHz // Ultrasonics. 2017. V. 78. P. 162–165.
39. Сорокин Б.П., Новоселов А.С., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Асафьев Н.О., Шипилов А.Б., Аксёненко В.В. Разработка и исследование композитных акустических резонаторов со структурой “Al/(Al,Sc)N/Mo/алмаз” с высокой добротностью на СВЧ // Акуст. журн. 2019. Т. 65, № 3. С. 325–331.
40. Ганопольский Е.М., Киселев Р.В., Чернец А.Н. Возбуждение гиперзвука в миллиметровом радиодиапазоне // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191, № 5. С. 1015–1017.

41. Ilukor J., Jacobsen E.N. Generation and detection of coherent elastic waves at 114,000 Mc/sec // *Science*. 1966. V. 153, No 3740. P. 1113–1114.
42. McBride S.L., Maris H.J., Truell R. Ultrasonic attenuation at microwave frequencies in aluminum oxide and ruby // *JASA*. 1969. V. 45, No 6. P. 1385–1392.
43. De Klerk J. Behavior of coherent microwave phonons at low temperatures in Al₂O₃ using vapor-deposited thin-film piezoelectric transducers // *Phys. Rev.* 1965. V. 139, No 5A. P. 1635–1639.
44. Иванов С.Н., Котелянский И.М., Медведь В.В. Фонон-примесная релаксация и поглощение акустических волн в кристаллах иттрий-алюминиевых гранатов с примесями // *ФТТ*. 1984. Т. 26, №3. С. 641–647.
45. Ivanov S.N. Low loss materials for high frequencies acoustic devices // *Proc. 2001 IEEE Ultrasonics Symp.* Atlanta, GA, USA. 2001. P. 447–449.
46. Yamanouchi K., Sakurai N., Satoh T. SAW propagation, characteristics and fabrication technology of piezoelectric thin film diamond structures // *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* Montreal, Canada. 1989. P. 351–354.
47. Benetti M., Cannatá D., Pietrantonio F.Di, Verona E. Growth of AlN piezoelectric film on diamond for high frequency surface acoustic wave devices // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Control*. 2005. V. 52, No 10. P. 1806–1811.
48. Bénédic F., Assouar M.B., Mohasseb F., et al. Surface acoustic wave devices based on nanocrystalline diamond and aluminium nitride // *Diam. and Rel. Mat.* 2004. V. 13. P. 347–353.
49. Higaki K, Nakahata H, Kitabayashi H, et al. High power durability of diamond surface acoustic wave filter // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 1997. V. 44, No 6. P. 1395–1400.
50. Nakahata H., Hachigo A., Itakura K., Shikata S. Fabrication of high frequency SAW filters from 5 to 10 GHz using SiO₂/ZnO/diamond structure // *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* San Juan, Puerto Rico. 2000. P. 349–352.

51. Nakahata H., Kitabayashi H., Fujii S., et al. Fabrication of 2.5 GHz SAW retiming filter with SiO₂/ZnO/diamond structure // Proc. IEEE Ultrason. Symp. San Antonio, TX, USA. 1996. P. 285–288.
52. Hachigo A., Nakahata H., Itakura K., et al. 10 GHz narrow band SAW filters using diamond // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Caesars Tahoe, NV, USA. 1999. P. 325–328.
53. Fujii S., Kawano S., Umeda T., et al. Development of a 6 GHz resonator by using an AlN diamond structure // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Beijing, China. 2008. P. 1916–1919.
54. Benetti M., Cannatà D., Di Pietrantonio F., et al. Surface acoustic wave devices on AlN/single-crystal diamond for high frequency and high performances operation // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Beijing, China. 2008. P. 1924–1927.
55. Fujii S., Odawara T., Omori T., et al. Low propagation loss in a one-port resonator fabricated on single-crystal diamond // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Orlando, FL, USA. 2011. P. 555–558.
56. Shikata S., Umezawa H., Fujii S., et al. New opportunities for diamond based frequency control devices // Abstr. of the Sixth Int. New Diamond and Nano Carbons Conf. San Juan, Puerto Rico. 2012. P. 1.
57. Gokhale V.J., Downey B.P., Katrer D.S., et al. Epitaxial bulk acoustic wave resonators as highly coherent multi-phonon sources for quantum acoustodynamics // Nat. Comm. 2020. V. 11. P. 2334.
58. Kharel P. et al. Ultra-high-Q phononic resonators on-chip at cryogenic temperatures // APL Photonics. 2018. V. 3. P. 066101.
59. Arrangoiz-Arriola P., Wollack E.A., Pechal M., et al. Microwave quantum acoustic processor // Proc. IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Boston, MA, USA. 2019. P. 255–258.
60. Sorokin B.P., Bormashov V.S., Korostilev Eu.V., Novoselov A.S., Doronin M.A., Kravchuk K.S., Blank V.D. Usage of electron back scattering diffraction for

- investigation of buried damage layer underneath a single crystalline diamond surface // *J. of Mater. Sci.: Materials in Electronics*. 2017. V. 28, No 18. P. 13464–13471.
61. Alekseev S.G., Kotelyanskii I.M., Mansfeld G.D., Polzikova N.I. Energy trapping in HBARs based on cubic crystals // *Proc. 2006 IEEE Ultrasonics Symp. Vancouver, Canada*. 2006. P. 1478–1480.
62. Алексеев С.Г., Мансфельд Г.Д., Ползикова Н.И., Котелянский И.М. Особенности затухания и захват энергии колебаний в составных акустических СВЧ резонаторах на основе монокристаллов ИАГ // *Акуст. журн.* 2007. Т. 53, № 4. С. 533–539.
63. Kvashnin G.M., Sorokin B.P., Novoselov A.S. Peculiarities of energy trapping of the UHF elastic waves in diamond-based piezoelectric layered structure. I. Waveguide criterion. // *Ultrasonics*. 2018. V. 84. P. 101–106.
64. Kvashnin G.M., Sorokin B.P. Peculiarities of energy trapping of the UHF elastic waves in diamond-based piezoelectric layered structure. II. Lateral energy flow // *Ultrasonics*. 2021. V. 111. P. 106311.
65. Kvashnin G.M., Sorokin B.P., Telichko A.V. Resonant transformation of acoustic waves observed for the diamond based HBAR. // *Proc. 2015 Joint Conf. IEEE Int. Freq. Symp. & Europ. Freq. Time Forum. Denver, USA*. 2015. P. 396–401.
66. Johnson L., Gupta A.K., Ghafoor A., Akin D., Bashir R. Characterization of vaccinia virus particles using microscale silicon cantilever resonators and atomic force microscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006. V. 115. P. 189–197.
67. Ekinci K.L., Huang X.M.H., Roukes M.L. Ultrasensitive nanoelectromechanical mass detection. *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 4469–4471.
68. Plessky V., Yandrapalli S., Turner P.J., et al. 5 GHz laterally-excited bulk-wave resonators (XBARs) based on thin platelets of lithium niobate // *Electron. Lett.* 2019. V. 55, No 2. P. 98–100.
69. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung // *Z. Physik*. 1959. Bd. 155. Z. 206–222.

70. Lu C.S., Lewis O. Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load // *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. P. 4385–4390.
71. Muratsugu M., Ohta F., Miya Y., et al. Quartz crystal microbalance for the detection of microgram quantities of human serum albumin: Relationship between the frequency change and the mass of protein adsorbed // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. P. 2933–2937.
72. Ballantine D.S., White R.M., Martin S.J., Ricco A.J., Zellers E.T., Frye G.C., Wohltjem H. *Acoustic wave sensors. Theory, design, and physico-chemical applications.* – Academic Press. San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto. – 1997.
73. Qiao X., Zhang X., Tian Yu, Meng Y. Progresses on the theory and application of quartz crystal microbalance // *Appl. Phys. Rev.* 2016. V. 3. P. 031106.
74. Lin Re-Ching, Chen Ying-Chung, Chang Wei-Tsai, et al. Highly sensitive mass sensor using film bulk acoustic resonator // *Sensors and Actuators A: Physical.* 2008. V. 147. P. 425–429.
75. Wen W., Shitang H., Shunzhou L., Minghua L., Yong, P. Enhanced sensitivity of SAW gas sensor coated molecularly imprinted polymer incorporating high frequency stability oscillator // *Sensors and Actuators B. Chem.* 2007. V. 125. P. 422–427.
76. Zhang H., Kim E.S. Micromachined acoustic resonant mass sensor // *J. of Microelectromechanical Systems.* 2005. V. 14. P. 699–706.
77. Крутов Б.Н., Мансфельд Г.Д., Фрейк А.Д. Определение акустических параметров тонких слоев пленок и по электрическим характеристикам составного резонатора // *Акуст. журн.* 1994. Т. 40, № 4. С. 633–639.
78. Mansfeld G.D., Alekseev S.G., Kotelyansky I.M. Acoustic HBAR spectroscopy of metal (W, Ti, Mo, Al) thin films // *Proc. of the 2001 IEEE Ultrasonics Symp.* Atlanta, USA. 2001. V. 1. P. 415–418.
79. Ballandras S., Baron T., Lebrasseur E., et al. High overtone Bulk Acoustic Resonators built on single crystal stacks for sensors applications // *Proc. IEEE Sensors Conf.* Limerick, Ireland. 2011. P. 516–519.

80. Rey-Mermet S., Lanz R., Muralt P. Bulk acoustic wave resonator operating at 8 GHz for gravimetric sensing of organic films // *Sensors and Actuators B*. 2006. V. 114. P. 681–686.
81. Wingqvist G., Bjurström J., Liljeholm L., Yantchev V., Katardjiev I. Shear mode AlN thin film electro-acoustic resonant sensor operation in viscous media // *Sensors and Actuators B*. 2007. V. 123. P. 466–473.
82. Rabus D., Friedt J.M., Ballandras S., Baron T. et al. High-overtone bulk-acoustic resonator gravimetric sensitivity: Towards wideband acoustic spectroscopy // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. P. 114505.
83. Sorokin B., Kvashnin G., Asafiev N., Kravchuk K., Luparev N., Sotnikov A. Microwave diamond-based HBAR as ultrathin film sensor. Pt deposition // *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. 55.
84. Sotnikov A., Sorokin B., Asafiev N., Scherbakov D., Kvashnin G., Suhak Yu., Fritze H., Weihnacht M., Schmidt H. Microwave Acoustic Attenuation in CTGS Single Crystals // *IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2021. V. 68, No 11. P. 3423–3429.
85. Kvashnin G., Sorokin B., Asafiev N., Prokhorov V., Sotnikov A. 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. 11, No 2. P. 176 (11).
86. Yanez J., Uranga A., Barniol N. Fluid compressional properties sensing at microscale using a longitudinal bulk acoustic wave transducer operated in a pulse-echo scheme // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2022. V. 334. P. 113334.
87. Sorokin B., Asafiev N., Yashin D., Luparev N., Golovanov A., Kravchuk K. 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.

88. Cheng J., Peng Z., Zhang W., et al. Metal-free High-Overtone Bulk Acoustic Resonators with outstanding acoustic match and thermal stability // *IEEE Electron Device Lett.* 2023. V. 44, iss. 11. P. 1877–1880.
89. Gokhale V.J., Hardy M.T., Katzer D.S. et al. X-Ka band epitaxial ScAlN/AlN/NbN/SiC High-Overtone Bulk Acoustic Resonators // *IEEE Electron Device Letters.* 2023. V. 44, iss. 4. P. 674–677.
90. 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. Том 66, вып. 10. С. 75–83.
91. Сорокин Б.П., Асафьев Н.О., Овсянников Д.А., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Голованов А.В., Попов М.Ю., Аксененков В.В., Бланк В.Д. Метод СВЧ акустического исследования материалов под высоким давлением // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65, вып. 11. С. 49–58.
92. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyannikov D.A., et al. Microwave acoustic studies of materials in diamond anvil cell under high pressure // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 194102.
93. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Yashin D.V., Luparev N.V., Blank V.D. Diamond-based HBAR as a high-pressure sensor // *Ultrasonics.* 2024. V. 142. P. 107380.
94. Akiyama, M., Kamohara, T., Kano, K., Teshigahara, A., Takeuchi, Y., & Kawahara, N. (2008). Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering // *Advanced Materials.* 2009. V. 21, No 5. P. 593–596.
95. Auld B.A. *Acoustic fields and waves in solids.* – N.Y.: John Wiley. 1973. – V. I, II.
96. Fitzgerald T.M., Silverman B.D. Ultrasonic attenuation in Al₂O₃ at ultrahigh frequencies and low temperatures // *Phys. Lett. A.* 1967. V. 25, No 3. P. 245–247.

97. Wen G.P., Mayo R.F. Acoustic attenuation of a single-domain lithium niobate crystal at microwave frequencies // *Appl. Phys. Lett.* 1966. V. 9. P. 135–136.
98. Кухлинг Х. Справочник по физике. Пер. с нем. – М.: Мир, 1982. – С. 475.
99. Teshigahara A., Hashimoto K.Y., Akiyama M. Scandium aluminum nitride: Highly piezoelectric thin film for RF SAW devices in multi GHz range // *Proc. of 2012 IEEE Int. Ultrason. Symp. Dresden, Germany. October 7-10, 2012.* P. 1–5.
100. Сорокин Б.П., Бурков С.И. Моделирование процессов резонансной акустической спектроскопии в многослойных структурах (программа для ЭВМ) // Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2017660543 (Реестр программ для ЭВМ от 22.09.2017 г.).
101. Дьелесан Э., Руайе Д. Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов. Пер. с франц. – М.: 1982. – 424 с.
102. Lee Y.C., Kim J.O., Achenbach J.D. Acoustic microscopy measurement of elastic constants and mass density // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Contr.* 1995. V. 42, No 2. P. 253–264.
103. Smith D.R., Fickett F.R. Low-temperature properties of silver // *J. Res. Nat. Inst. Stand. Techn.* 1995. V. 100, No 2. P. 119–171.
104. Samuelsson M., Lundin D., Jensen J., Raadu M.A., Gudmundsson J.T., Helmersson U. On the film density using high power impulse magnetron sputtering // *Surf. Coat. Techn.* 2010. V. 205, No 2. P. 591–596.
105. Chen Q., Wang Q.M. Characterization of mechanical and piezoelectric properties of the AlN thin film in a composite resonator structure // *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp. Miami, USA. 2006.* P. 104–110.
106. Davey W.P. The lattice parameter and density of pure tungsten // *Phys. Rev.* 1925. V. 26. P. 736–738.
107. Kielczynski P., Szalewski M. Determination of the elastic properties of thin layers and graded materials using generalized Love waves // *Proc. IEICE Techn. Comm. Ultrason. Conf. Osaka, Japan. 2010.* V. 109. P. 117–122.

108. Diebold A.C. Handbook of silicon semiconductor me-trology. – CRC Press.: 2001. – 896 p.
109. Kim K.Y., Sachse W., Every A.G. On the determination of sound speeds in cubic crystals and isotropic media using a broadband ultrasonic point-source / Point-receiver method // J. Acoust. Soc. Am. 1993. V. 93. P. 1393–1406.
110. Simmons G., Wang H. Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties: A Handbook. – The MIT Press: Cambridge, MA. – 1971.
111. Mayrhofer P. M., Euchner H., Bittner A., Schmid U. Circular test structure for the determination of piezoelectric constants of $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ thin films applying laser Doppler vibrometry and FEM simulations // Sens. Actuators Phys. 2015. V. 222. P. 301–308.
112. Tasnádi F., Alling B., Höglund C., Wingqvist G., Birch J., Hultman L., Abrikosov I.A. Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104, No 13. P. 137601.
113. Caro M.A., Zhang S., Ylilammi M., Riekkinen T., Moram M.A., Lopez-Acevedo O., Molarius J., Laurila T. Piezoelectric coefficients and spontaneous polarization of ScAlN // J. Phys. Condens. Matter. 2015. V. 27, No 24. P. 245901.
114. Matloub R., Artieda A., Sandu C., Milyutin E., Muralt P. Electromechanical properties of $\text{Al}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{N}$ thin films evaluated at 2.5 GHz film bulk acoustic resonators // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99, No 9. P. 092903.
115. Zhang S., Fu W.Y., Holec D., Humphreys C.J., Moram M.A. Elastic constants and critical thicknesses of ScGaN and ScAlN // J. Appl. Phys. 2013. V. 114, No 24. P. 243516.
116. Yanagitani T., Suzuki M. Electromechanical coupling and gigahertz elastic properties of ScAlN films near phase boundary // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105, No 12. P. 122907.
117. Sauerbrey G. Use of quartz vibration for weighing thin films on a microbalance // J. Phys. 1959. V. 155. P. 206–212.

118. Shih-Yung Pao, Min-Chiang Chao, Zuoqing Wang, et al. // Proc. 2002 IEEE Int. Freq. Cont. Symp. and PDA Exhibition. New Orleans, Louisiana, USA, 29-31 May 2002. P. 27.
119. Chang Y.-C., Chen Y.-C., Li B.-R., Shih W.-C., Lin J.-M., Chang W.-T., Cheng C.-C. Effects of thermal annealing on the characteristics of high frequency FBAR devices // Coatings. 2021. V. 11, No 4. P. 397.
120. Courjon E., François B., Martin G., Daniau W., Baron T., Loschonsky M., Friedt J.-M., Belgacem B., Reindl L., Ballandras S. High overtone Bulk Acoustic Resonators for high temperature sensing applications // Proc. 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium. Prague, Czech Republic. 21-25 July, 2013. P. 992–995.
121. Shvyd'ko Y., Stoupin S., Blank V., et al. Near-100% Bragg reflectivity of X-rays. Nature Photon. 2011. V. 5. P. 539–542.
122. Rothschild W.G., Yao H.C., Plummer H.K., Jr. Surface interaction in the Pt/ γ - Al_2O_3 system. V. Effects of atmosphere and fractal topology on the sintering of Pt // Langmuir. 1986. V. 2. P. 588–593.
123. Dai Y., Lu P., Cao Z., Campbell C.T., Xia Y. The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts // Chemical Society Reviews. 2018. V. 47. P. 4314–4331.
124. Tiggelaar R.M. Sanders R.G.P., Groenland A.W., Gardeniers J.G.E. Stability of thin platinum films implemented in high-temperature microdevices // Sensors and Actuators A: Physical. 2009. V. 152, No 1. P. 39–47.
125. Hansen T.W., DeLaRiva A.T., Challa S.R., Datye A.K. Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or Ostwald ripening? // Accounts of Chemical Research. 2013. V. 46. P. 1720–1730.
126. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат. 1976. – 1008 с.
127. Simnad M., Spilners A. Kinetics and mechanism of the oxidation of molybdenum // JOM. 1955. V. 7. P. 1011–1016.

128. Li Z., He Y., Gao W. Use of a solid-state oxygen pump to study oxidation kinetics of Cr and Mo // *Oxidation of Metals*. 2000. V. 53. P. 577–596.
129. Lathe C., Guse W., Saalfeld H., Freimann S., Rahman S.H. Interpretation of σ - Al_2O_3 real structure by means of X-ray investigations and the videographic method // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*. 1999. Bd. 174, Heft 3. Z. 293–304.
130. Santos P. Souza, Santos H. Souza, Toledo S.P. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies // *Materials Research*. 2000. V. 3, No 4. P. 104–114.
131. Буранова Ю.С., Пережогин И.А., Кульницкий Б.А., Иванов Л.А., Бланк В.Д. Электронно-микроскопическое исследование нанотрубок состава бор-углерод-азот с Al_2O_3 в качестве наполнителя // *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2013. Т. 56, вып. 7. С. 112–115.
132. Blank V.D., Buranova Yu.S., Faykov P.P., Ivanov L.A., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Perfilov S.A., Polyakov E.V. Synthesis and TEM studies of Al_2O_3 -filled BNC tubules // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2014. V. 22, No 9. P. 809–819.
133. Blank V., Ivanov L., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Polyakov E., Semenov A. Structure of twisted BNC nanotubes with polygonal cross-section // *Acta Cryst*. 2012. V. B68. P. 543–548.
134. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Telichko A.V., Burkov S.I., Blank V.D. Piezoelectric layered structure based on the synthetic diamond // In: *Piezoelectric Materials*, chap. 8. Ed. T. Ogawa. – Rijeka, Croatia: Intech Open. 2016. – P. 161-199.
135. Raj Baldev, Rajendran V., Palanichamy P. *Science and technology of ultrasonics*. – New Delhi: Narosa Publishing House. 2003.
136. Vig J.R.; Walls F.L. A review of sensor sensitivity and stability // *Proc. of the 2000 IEEE/EIA Int. Frequency Control Symp. and Exhibition*. Kansas City, MO, USA. 9 June 2000. P. 30–33.
137. Campanella H., Esteve J., Montserrat J., Uranga A., Abadal G., Barniol N., Romano-Rodríguez A. Localized and distributed mass detectors with high sensitivity based on thin-film bulk acoustic resonators // *Appl. Phys. Lett*. 2006. V. 89. P. 033507.

138. Wenzel S.W., White R.M. Analytic comparison of the sensitivities of bulk-wave, surface-wave and flexural plate-wave ultrasonic gravimetric sensors // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. P. 1976–1978.
139. Truell R., Elbaum C., Chick B.B. *Ultrasonic methods in solid state physics.* – Academic Press: New York, USA; London, UK. 1969. – 360 p.
140. Zhang S., Zheng Y., Kong H., Xin J., Frantz E., ShROUT T.R. Characterization of high temperature piezoelectric crystals with an ordered langasite structure // *J. Appl. Phys.* 2009, V. 105, no. 11. P. 114107.
141. Roshchupkin D., Ortega L., Plotitsyna O., Erko A., Zizak I., Irzhak D., Fahrtdinov R., Buzanov O. Advanced piezoelectric crystal $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: growth, crystal structure perfection, and acoustic properties // *Appl. Phys. A.* 2014. V. 114, no. 4. P. 1105–1112.
142. Suhak Yu., Schulz M., Wulfmeier H., Johnson W.L., Sotnikov A., Schmidt H., Ganschow S., Klimm D., Fritze H. Langasite-type resonant sensors for harsh environments // *MRS Advances.* 2016. V. 1, no. 21. P. 1513–1518.
143. Sotnikov A., Schmidt H., Weihnacht M., Buzanov O., Sakharov S. Material parameters of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal revisited // *Proc. 2013 IEEE Int. Ultrasonics Symp.* Prague, Czech Republic. 2013. P. 1688–1691.
144. Sotnikov A., Schmidt H., Haghghi M.H., Gorev M., Suhak Yu., Fritze H., Sakharov S. Material parameters of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS) piezoelectric single crystal at extreme temperatures // *Proc. 2017 Joint Conf. Eur. Freq. and Time Forum and IEEE Int. Freq. Control Symp. (EFTF/IFCS).* Besancon, France. 2017. P. 193–197.
145. Suhak Yu., Schulz M., Johnson W.L., Sotnikov A., Schmidt H., Fritze H. Electromechanical properties and charge transport of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS) single crystals at elevated temperatures // *Solid State Ionics.* 2018. V. 317. P. 221–228.
146. Hirschle C., Schreuer R. High-temperature ultrasound attenuation in langasite and langatate // *IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectrics and Frequency Control.* 2018. V. 65, No. 7. P. 1250–1257.
147. Zu H., Lin Q., Wu H., Zheng Y., Wang Q.M. Characterization of the dielectric, piezoelectric, and elastic coefficients of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals up to 800 °C //

- IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectrics and Frequency Control. 2016. V. 63, No. 5. P. 764–777.
148. Mansfeld G.D., Bezdelnik V.V., Freik A.D., and Kucheryavaya E.C. Acoustic attenuation in langasite single crystal (in Russian) // Phys. Solid State. 1995. V. 37, No. 4. P. 1097–1103.
149. Sergeev F.O., Alekseev S.G., Kotelyanskii I.M., Mansfeld G.D., Polzikova N.I. Viscosity tensor components of the langatate and langasite // Proc. 2008 IEEE Ultrasonics Symp. Beijing, China. 2008. P. 745–748.
150. Sotnikov A.V., Schmidt H., Weihnacht M., Smirnova E.P., Chemekova T.Yu., Makarov Yu.N. Elastic and piezoelectric properties of AlN and LiAlO₂ single crystals // IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectrics and Frequency Control. 2010. V. 57, No. 4. P. 808–811.
151. Kunal K., Aluru N.R. Akhiezer damping in nanostructures // Phys. Rev. B. 2011. V. 84, No. 24. P. 245450.
152. Akhiezer A. On the absorption of sound in solids // J. Phys. (Moscow). 1939. V. 1, No. 1. P. 277–287.
153. Syassen K. Ruby under pressure // High Pressure Research. 2008. V. 28, No 2. P. 75–126.
154. Popov M. Pressure measurements from Raman spectra of stressed diamond anvils // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5509–5514.
155. Spetzler H.A., Chen G., Whitehead S., Getting I.C. A new ultrasonic interferometer for the determination of equation of state parameters of submillimeter single crystals // Pure and Applied Geophysics. 1993. V. 141. P. 341–377.
156. Li B., Liebermann R.C. Study of the Earth's interior using measurements of sound velocities in minerals by ultrasonic interferometry // Phys. Earth Planet Inter. 2014. V. 233. P. 135–153.
157. Spetzler H.A., Chen A., Chen G., Herrmannsdoerfer G., Schulze H., Weigel R. Ultrasonic measurements in a diamond anvil cell // Phys. Earth Planet Inter. 1996. V. 98. P. 93–99.

158. Bassett W.A., Reichmann H.J., Angel R.J., Spetzler H., Smyth J.R. New diamond anvil cells for gigahertz ultrasonic interferometry and X-ray diffraction // *Am. Mineral.* 2000. V. 85. P. 283–287.
159. Reichmann H.J., Angel R.J., Spetzler H., Bassett W.A. Ultrasonic interferometry and X-ray measurements on MgO in a new diamond anvil cell // *Am. Mineral.* 1998. V. 83. P. 1357–1360.
160. Jacobsen S.J., Reichmann H.J., Kantor A., Spetzler H.A. // In: *Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications*. Eds J. Chen, Y. Wang, T. S. Duffy, G. Shen, and L. F. Dobrzhinetskaya. – Elsevier: 2005. – P. 25–48.
161. Angel R.J., Bujak M., Zhao J., Gatta D., Jacobsen S.D. Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies // *J. Appl. Crystallogr.* 2007. V. 40. P. 26–32.
162. Chigarev N., Zinin P., Ming Li-Chung, Amulele G., Bulou A., Gusev V. Laser generation and detection of longitudinal and shear acoustic waves in a diamond anvil cell // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 181905.
163. Cai N., Chen T., Qi X., Li B. Elastic anomalies across phase transitions of praseodymium to 12 GPa // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. P. 185901.
164. Zou Y., Li Y., Chen H., Welch D., Zhao Y., Li B. Thermoelasticity and anomalies in the pressure dependence of phonon velocities in niobium // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. P. 011901.
165. Qi X., Cai N., Wang S., Li B. Thermoelastic properties of tungsten at simultaneous high pressure and temperature // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128. P. 105105.
166. Hu Q., Li B., Gao X., Bi Y., Su L., Mao Ho-kwang. Ultrasound elasticity of diamond at gigapascal pressures // *PNAS.* 2021. V. 118. P. 2118490118.
167. Blank V., Popov M., Buga S. et al. Is C60 fullerite harder than diamond? // *Physics Letters A.* 1994. V. 188. P. 281–286.
168. Jayaraman A., Klement W., Jr., Kennedy G.C. Solid-solid transitions in titanium and zirconium at high pressures // *Phys. Rev.* 1963. V. 131. P. 644