

ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ СВЧ АКУСТИЧЕСКИХ РЕЗОНАТОРОВ И СЕНСОРОВ НА АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖКАХ**Б.П. Сорокин, Н.О. Асафьев, Д.В. Яшин, Б.А. Кульницкий, В.В. Аксененков, Н.И. Батова**

Борис Павлович Сорокин *, Никита Олегович Асафьев*, Дмитрий Вадимович Яшин*

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., Российская Федерация, 141701

E-mail: bpsorokin1953@yandex.ru*, asafev.no@phystech.edu, iashin.dv@phystech.edu

Борис Арнольдович Кульницкий, Виктор Владимирович Аксененков, Наталья Ивановна Батова

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: boris@tisnum.ru, vvaks@rambler.ru, n.batova@tisnum.ru

В статье рассмотрено влияние отжига при 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. Помимо оптических исследований использовали просвечивающую и растровую микроскопию высокого разрешения, рентгеновский дифракционный анализ, а также изучали изменения функциональных свойств акустических резонаторов на СВЧ, происходящие в результате последовательности отжигов. Исследована деградация Mo, Pt и Al электродов, а также температурная стойкость пьезоэлектрической пленки нитрида алюминия-скандия (ASN). Показано, что пленка Mo на алмазе заметно окисляется при температурах выше 400 °С, а при 500 °С улетучивается. Однако Mo, изолированный от воздействия кислорода воздуха пленкой ASN, 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 пленкой ASN. В последнем случае также происходило локальное разрушение пленки ASN. 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 ч. Применение Al в качестве верхнего электрода на пленке ASN и токоведущих дорожек, напыленных на алмаз, показало, что резонатор на основе структуры "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" сохраняет свои функциональные акустические и электромеханические свойства при 600 °С.

Ключевые слова: высокотемпературный отжиг, монокристаллический алмаз, нитрид алюминия-скандия, молибден, платина, алюминий, композитный СВЧ акустический резонатор, акустические свойства

TEMPERATURE STABILITY OF MATERIALS FOR COMPOSITE MICROWAVE ACOUSTIC RESONATORS AND SENSORS ON DIAMOND SUBSTRATES**B.P. Sorokin, N.O. Asafiev, D.V. Yashin, B.A. Kulnitskiy, V.V. Aksenonkov, N.I. Batova**

Boris P. Sorokin*, Nikita O. Asafiev, Dmitriy V. Yashin

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow Reg., 141701, Russia

E-mail: bpsorokin1953@yandex.ru *, asafev.no@phystech.edu, iashin.dv@phystech.edu

The article is dedicated studying the effect of annealing at high temperatures up to 650 °C on the performance of diamond-based High overtone Bulk Acoustic Resonators (HBAR) with the Al/ASN/Mo/(100) diamond and Pt/ASN/Pt/(100) diamond structures. In addition to optical studies, high-resolution transmission and scanning microscopy, X-ray diffraction analysis are used, and changes in the functional properties of HBARs, occurring as a result of a sequence of annealing, are studied. The degradation of Mo, Pt and Al electrodes, as well as the temperature stability of the piezoelectric film of aluminum-scandium nitride (ASN) is investigated. It is shown that the Mo film on diamond is noticeably oxidized at temperatures above 400 °C, and evaporates at 500 °C. However, Mo, isolated from the effects of air oxygen by an ASN film, retains sufficient conductivity for the HBAR up to 600 °C. The Pt electrodes in the HBAR turned out to be the least stable. So, at 600 °C, a complete degradation occurs with the formation of large cavities both for the case of Pt on diamond and when Pt is coated with an ASN film. In the latter, local destruction of the ASN film also occurred. Aluminum-scandium nitride proved to be operable as part of the "Al/ASN/Mo/(100) diamond" HBAR even at 600 °C and withstood annealing 650 °C for 1 h without changes. The use of Al as an upper electrode on the ASN film and current-carrying tracks deposited on the diamond shows that the HBAR based on the "Al/ASN/Mo/(100) diamond" structure retains its functional acoustic and electromechanical properties at 600 °C.

Key words: high temperature annealing, single-crystalline diamond, aluminum-scandium nitride, molybdenum, platinum, aluminum, high overtone bulk acoustic resonator, acoustic properties

Для цитирования:

Сорокин Б.П., Асафьев Н.О., Яшин Д.В., Кульницкий Б.А., Аксenenков В.В., Батова Н.И. Температурная стабильность материалов для композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.8y.

For citation:

Sorokin B.P., Asafiev N.O., Yashin D.V., Kulnitskiy B.A., Aksenenkov V.V., Batova N.I. Temperature stability of materials for composite microwave acoustic resonators and sensors on diamond substrates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.8y.

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 2000-х, в акустоэлектронике активно развивается направление разработки композитных устройств, в том числе многобертонных резонаторов на объемных акустических волнах (далее – ОАВ-резонатор; в англоязычной литературе – High overtone Bulk Acoustic Resonator, HBAR), базирующихся на мультислойных пьезоэлектрических структурах (МПС), состоящих из тонкопленочного пьезоэлектрического преобразователя (например, нитрида алюминия AlN, нитрида алюминия-скандия Al_{1-x}Sc_xN (ASN) или оксида цинка ZnO), нанесенного на подложку из материала с низкими СВЧ акустическими потерями [1, 2]. Как правило, на одной МПС можно разместить несколько ОАВ-резонаторов с различной топологией. Исследования ОАВ-резонаторов актуальны как с точки зрения разработки микроакустических

устройств с операционными частотами в десятки ГГц, так и развития платформы многофункциональных сенсоров различного назначения. Так, ранее нами на основе МПС Al/ASN/Mo/(100) алмаз были получены и исследованы ОАВ-резонаторы, возбужденные на рекордных операционных частотах до 40 ГГц с сохранением добротности $Q \sim 10000$ [3]. В работах [4, 5] рассмотрено применение ОАВ-резонаторов на алмазных подложках как сенсоров напыления тонких и сверхтонких металлических пленок. Показано, что толщинная чувствительность при напылении пленки Pt составила $\pm 0,5$ нм. Исследованные ОАВ-резонаторы с применением пленок ASN могут возбуждаться в широком диапазоне частот от 0,2 до 40 ГГц, что важно с точки зрения увеличения чувствительности сенсоров, которая пропорциональна операционной частоте. Включение ОАВ-резонатора в состав камеры высокого давления (ВД) на алмазных наковальнях поз-

волило исследовать фазовые переходы, процессы пластической деформации и релаксации в металлах при действии ВД [6, 7]. Сенсор давлений на основе ОАВ-резонатора с подложкой из кремния описан в работе [8]. Влияние отжига на тонкопленочный пьезоэлектрический резонатор со структурой $Al/ZnO/Pt/Ti/SiN_x/Si$ исследовано авторами [9]. Предельно использованная температура составила $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и не привела к деградации устройства. В работе [10] рассмотрено влияние температуры на свойства ОАВ-резонатора со структурой $Pt/AlN/Pt/Si$ и $Pt/AlN/Pt/сапфир$. К сожалению, авторы [10] не анализировали природу возникших изменений. Поведение и стабильность ОАВ-резонаторов и сенсоров на алмазных подложках в условиях воздействия высоких температур (ВТ) до сих пор изучены недостаточно. Данное обстоятельство затрудняет определение реальных условий их практических применений.

Основная цель данной работы связана с исследованием температурной стабильности композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках, включая высокотемпературный отжиг устройств и использованных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве тестовых устройств использовали ОАВ-резонаторы на основе МПС "Pt/ASN/Pt/(100) алмаз" (МПС-А) и "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" (МПС-Б). Типичная структура такого резонатора показана на рис. 1. При подключении СВЧ-сигнала к тонкопленочным пьезоэлектрическим преобразователям Pt/ASN/Pt или Al/ASN/Mo в алмазной подложке возбуждались обертоны продольной (L) объемной акустической волны. Подключение СВЧ-сигнала к тестовому устройству осуществляли посредством зондовой станции M150 и в однопортовом режиме регистрировали изменение реальной части "очищенного" электрического импеданса ReZ_{11e} и добротности обертоновых пиков с помощью векторного анализатора цепей Agilent E5071C ENA в широком частотном диапазоне. Методика СВЧ измерений таких акустических параметров ОАВ-резонаторов, как коэффициент отражения S_{11} , "очищенный" электрический импеданс Z_{11e} , резонансные частоты и добротность обертоновых пиков, подробно описана в работе [2]. Анализировались изменения акустических параметров тестовых устройств, происходящие в результате последовательных отжигов при различных температурах.

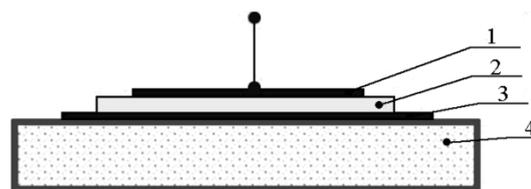


Рис. 1. Структура ОАВ-резонатора: 1 – верхний S-электрод; 2 – пьезоэлектрическая пленка нитрида алюминия-скандия $Al_{1-x}Sc_xN$; 3 – нижний G-электрод; 4 – подложка из синтетического алмаза Па типа

Fig. 1. NBAR structure: 1 – top S-electrode; 2 – $Al_{1-x}Sc_xN$ piezoelectric film; 3 – bottom G-electrode; 4 – Па type diamond substrate

На качество ОАВ-резонаторов влияет, в первую очередь, выбор подложки из структурно совершенного материала с низким СВЧ акустическим затуханием и качественной подготовкой поверхностей. Во-вторых, следует использовать электроды с минимальной толщиной. Необходимо также принимать во внимание следующие критерии: (1) хорошая (Al) или удовлетворительная (Mo, Pt) проводимость; (2) низкая плотность для верхнего (S) электрода (Al); (3) близкое к алмазной подложке значение акустического импеданса $Z = \rho V$ (ρ – плотность, V – скорость объемной акустической волны в материале) нижнего (G) электрода; (4) стойкость при ВТ воздействии на воздухе. Существует возможность использовать в качестве верхнего электрода ОАВ-резонатора углеродные нанотрубки (УНТ) или графен. Так, в работе [11] рассмотрен синтез УНТ с помощью СВЧ, обоснована технология и проведено исследование свойства и структуры УНТ. В качестве материала для подложек использовали выращенный в ГНЦ ТИСНУМ методом температурного градиента при высоких температуре и давлении алмаз Па типа (низкое содержание азота 0,2-2,0 ppm, диэлектрик 10^{12} Ом·см) [12]. Подложки представляли собой пластинки 4×4 мм с двусторонней полировкой $R_a \sim 10$ нм/100 мкм и ориентацией (100). На поверхности алмазных подложек, наряду с ОАВ-резонаторами, наносили тестовые полоски Al/алмаз, Mo/алмаз, ASN/алмаз, а также Pt/алмаз. Изготовление МПС выполняли методом магнетронного напыления 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 применяли совместное магнетронное напыление с двух мишеней Al и Sc с напуском в вакуумную камеру азота. Управление

концентрацией скандия в пленке ASN осуществляли с помощью контроля мощности распыления мишеней. Проверка заданной концентрации Sc осуществлялась методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью дифрактометра Empyrean (Panalytic) на излучении $\text{CuK}\alpha$, используя известные из литературы концентрационные зависимости параметров решетки c и a [13, 14]. Более подробное описание технологий изготовления указанных структур приведено в наших работах [15, 16]. Основные параметры ОАВ-резонаторов приведены в таблице. При изготовлении МПС-А в качестве S- и G-электродов использовали платину как потенциально стойкий к воздействию высоких температур материал. Особенностью изготовления МПС-Б было то, что для защиты вывода G-электрода из Mo, расположенного под пленкой ASN, на контактную площадку и край пленки ASN дополнительно наносили слой Al. Площади активных зон (апертуры) S-электродов обоих устройств были одинаковыми.

В процессе эксперимента был выполнен ряд последовательных отжигаов обоих тестовых устройств на воздухе при различных температурах: 300 °C×1 ч; 350 °C×1 ч; 400 °C×1 ч; 450 °C×1 ч; 500 °C×1 ч; 550 °C×1 ч; 600 °C×1 ч; 650 °C×1 ч. Максимальная температура отжига была выбрана несколько менее температуры плавления Al.

Таблица

Основные параметры тестируемых ОАВ-резонаторов на алмазных подложках
Table. Main parameters of tested BAW resonators on diamond substrates

Параметры ОАВ-резонаторов	МПС-А	МПС-Б
	Pt/ASN/Pt/(100) алмаз	Al/ASN/Mo/(100) алмаз
S-электрод/толщина, нм	Pt/122	Al/114
G-электрод/толщина, нм	Pt/105	Mo/105
Пьезоэлектрик/толщина, нм	ASN/1013	ASN/1000
Процент содержания Sc в $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$, %	13	25
Толщина подложки из (100) алмаза, мкм	629	330
Апертура ОАВ-резонатора, мкм ²	10 000	10 000

Примечание: S-сигнал, G-земля
Note: S - signal, and G - ground

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны изменения, происходящие в Pt электродах (МПС-А) в процессе отжигаов

в воздушной атмосфере. Фотографии сделаны с помощью микроскопа Olimpus.

В результате отжига 400 °C×1 ч на G-электроде, расположенном непосредственно на алмазе, наблюдаются трещина и образование каверн в пленке Pt (рис. 2а). Каверны возникают как в Pt, напыленной на пленку ASN (S-электрод), как и в Pt под ASN (светлые точки). Значительно и необратимо уменьшились амплитуда СВЧ сигнала и добротность резонансных пиков. На рис. 1б показано, что после отжига 600 °C×1 ч на G-электроде возникли крупные отслоения, которые привели к потере адгезии с алмазом и к механическому разрушению Pt-электрода. Кроме этого, в результате механических напряжений в Pt пленке под ASN произошло раскалывание и отслоение пленки ASN по границе нижнего G-электрода и, в конечном счете, выход из строя ОАВ-резонатора на МПС-А.

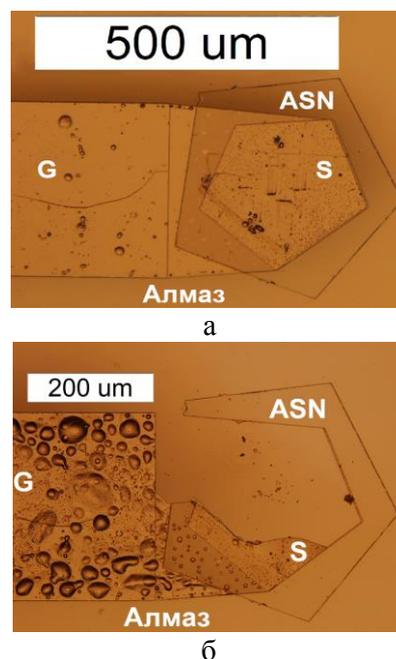


Рис. 2. Вид МПС-А "Pt/Al_{0,87}Sc_{0,13}N/Pt/(100) алмаз" после отжига на воздухе в течение 1 ч при 400 °C (а) и 600 °C (б). S- и G-электроды изготовлены из платины
Fig. 2. The view of the "Pt/Al_{0,87}Sc_{0,13}N/Pt/(100) diamond" MPS-A after the air annealing during 1 h at 400 °C (a), and 600 °C (б). The both S and G electrodes are the Pt-electrodes

Как было показано в работе [17], основной вклад в изменение морфологии Pt пленок на инертной подложке при отжиге на воздухе вносят два механизма переноса материи. Первый механизм – прямая диффузия. Температуры отжигаов в данной работе были выше температуры Хьюттинга 339 °C [18], соответствующей примерно началу подвижности адатомов металла и равной 0,3T_{плав} (для платины T_{плав} = 1768 °C). В работе [19] 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 [19]. Из сравнения фотографий Pt пленок на рис. 2 и приведенных в работе [19] эта гипотеза подтверждается, так как пленки Pt на алмазе имеют более выраженную агломерацию, к тому же начинающуюся при меньших температурах, чем, например, у пленок Pt/Si. Вторым механизмом переноса атомов Pt – это перенос металла посредством газовой фазы, начинающий значительно проявляться при температуре выше 500°C . При высоких температурах отжига на воздухе начинается образование нестойкого диоксида платины PtO_2 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 [20]. Этот механизм вносит наибольшую разницу между агломерацией пленок Pt и Al, так как оксид алюминия крайне стоек и нелетуч при использованных температурах отжига, поэтому он не может участвовать в переоконденсации, оставляя Al пленке лишь один механизм коагуляции – диффузию. В конечном счете, образование крупных агломераций частиц Pt при отжиге на воздухе приводит к необратимому повреждению Pt электродов и выходу из строя и даже разрушению ОАВ-резонаторов с такими электродами при сравнительно невысоких температурах (значительно менее 600°C).

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°C [21], однако от полного окисления металл защищен образованием тонкой оксидной пленки. Напротив, хотя температура плавления молибдена высока (2620°C), начало окисления Mo на воздухе наблюдается уже при 400°C . Начиная с 600°C , металл быстро окисляется с образованием летучего оксида MoO_3 [22, 23]. На рис. 3 показаны изменения в тестовых полосках Mo/алмаз в результате последовательных отжигов вплоть до практически полного исчезновения при 500°C (рис. 3г).

Снижение температуры улетучивания по сравнению с 600°C [21], вероятно, связано с тем, что мы использовали тонкие пленки Mo.

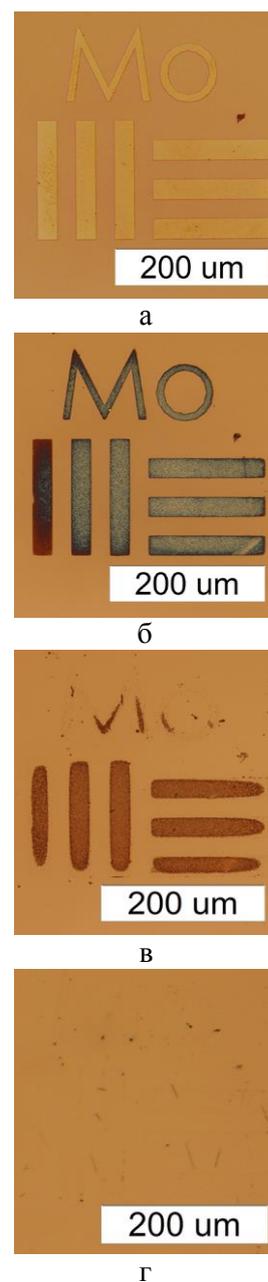


Рис. 3. Вид тестовых полосок Mo/алмаз после отжига на воздухе в течение 1 ч при 300°C (а), 400°C (б), 450°C (в), 500°C (г)
Fig. 3. The view of the Mo/diamond strips after the air annealing during 1 h at 300°C (a), 400°C (б), 450°C (в), and 500°C (г)

Однако вид G-электрода из молибдена, защищенного напылением Al на край пленки ASN и находящегося под ней, не изменился (рис. 4а). Видимые механические повреждения S-электрода из алюминия связаны с "приземлением" измерительного зонда. После отжига при 600°C в пленке Mo под ASN возникли трещины, которые приобрели развитие при 650°C (рис. 4г). Вплоть до $500\text{--}550^\circ\text{C}$ МПС-Б не претерпевает существенных изменений, включая удовлетворительные результаты измере-

ний СВЧ-сигнала (рис. 5). Так уменьшение добротности ОАВ-резонатора становится заметным при $T > 550$ °С, а при $T = 600$ °С добротность в области ~ 1 ГГц сохраняет высокое значение и существенно падает на операционных частотах 4-6 ГГц

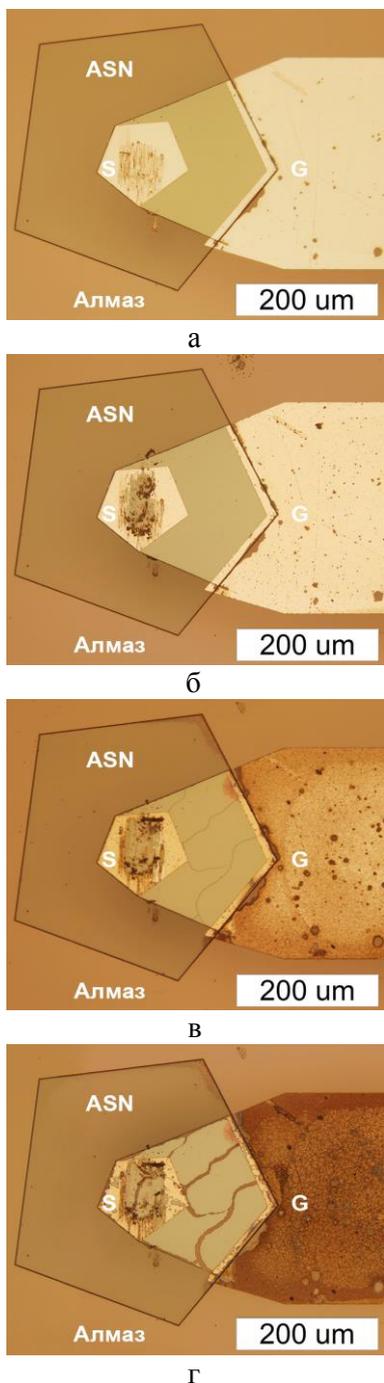


Рис. 4. Вид МПС-Б "Al/Al_{0,75}Sc_{0,25}N/Mo/(100) алмаз" после отжига на воздухе в течение 1 ч при 300 °С (а), 500 °С (б); 600 °С (в); 650 °С (г). S-электрод изготовлен из алюминия, G-электрод имеет структуру Al/Mo

Fig. 4. The view of the "Al/Al_{0,75}Sc_{0,25}N/Mo/(100) diamond" MPS-B after the air annealing during 1 h at 300 °С (a), 500 °С (б); 600 °С (в); 650 °С (г). S-electrode is produced of aluminum and G-electrode has the Al/Mo structure

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

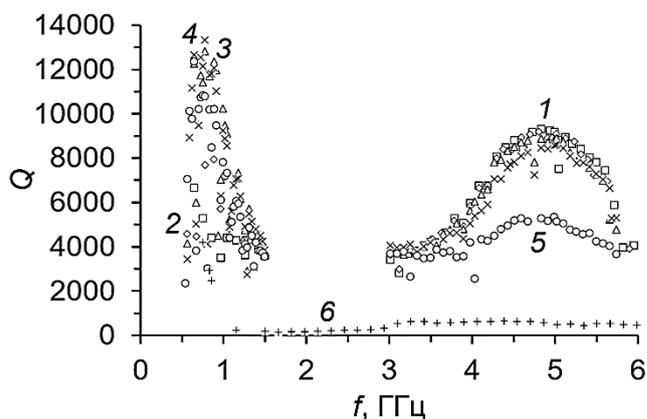


Рис. 5. Зависимость добротности Q ОАВ-резонатора в составе МПС-Б "Al/Al_{0,75}Sc_{0,25}N/Mo/(100) алмаз" от частоты для различных температур отжига. 1 (квадрат) - 350 °С; 2 (ромб) - 400 °С; 3 (треугольник) - 450 °С; 4 (знак умножения) - 500 °С; 5 (кружок) - 550 °С; 6 (крестик) - 600 °С

Fig. 5. The frequency dependence of a Q-factor for an HBAR based on the MPS-B "Al/Al_{0,75}Sc_{0,25}N/Mo/(100) diamond" at different annealing temperatures. 1 (quadrat) - 350 °С; 2 (rhomb) - 400 °С; 3 (triangle) - 450 °С; 4 (multiplication sign) - 500 °С; 5 (circle) - 550 °С; 6 (cross) - 600 °С

На рис. 6 приведены данные ПЭМ-исследования кристаллических фаз в составе тестового образца Al/Si, отожженного при 650 °С. В соответствии с химическим анализом (рис. 6в), 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 Al₂O₃ [24, 25]. σ -фаза Al₂O₃ с кубической решеткой со структурой шпинели и параметром ячейки 0,7944 нм была обнаружена авторами [24]. Также σ -фаза Al₂O₃ была найдена при исследовании нанотрубок состава бор-углерод-азот, где Al₂O₃ использовали в качестве наполнителя [26-28]. Другие фазы Al₂O₃ в составе исследованных нами образцов и в принятых условиях отжига не были обнаружены ни методами электронной микроскопии, ни рентгеновской дифракции.

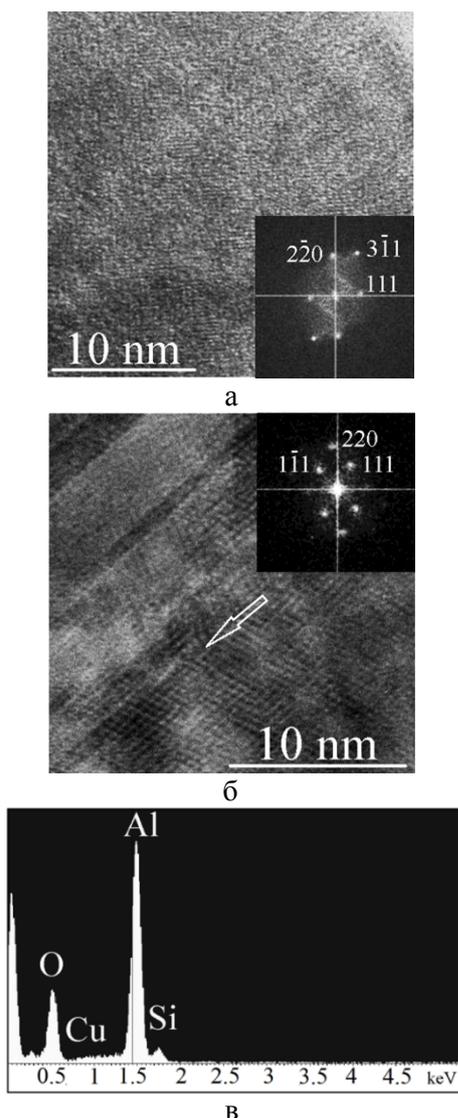


Рис. 6. (а) Фрагмент σ -фазы Al_2O_3 в составе тестового образца Al/Si, отожжённого при 650°C . На вставке приведен результат быстрого преобразования Фурье (FFT). (б) Двойники в σ -фазе Al_2O_3 . След плоскости двойникования (1-11) показан стрелкой. На вставке приведен результат быстрого преобразования Фурье от одной части двойниковой структуры. (в) EDS спектр частицы Al_2O_3

Fig. 6. (a) A fragment of the σ -phase of Al_2O_3 as a part of an Al/Si test sample annealed at 650°C . The inset shows the result of the fast Fourier transformation (FFT). (б) Twinning in the σ -phase of Al_2O_3 . The trace of the twinning plane as (1-11) is shown by an arrow. The inset shows the FFT result obtained from one part of the twinning structure. (в) EDS spectrum of an Al_2O_3 particle

На рис. 7 приведены данные РЭМ-исследования отожженных пленок Pt и Al, находившихся в составе электродов МПС-А и МПС-Б соответственно. На рис. 7а заметны трещины и механическое разрушение пленки Pt, в то время как микроструктура Al пленки, отожженной при более высокой температуре, не пострадала (рис. 7б., см. также рис. 2б).

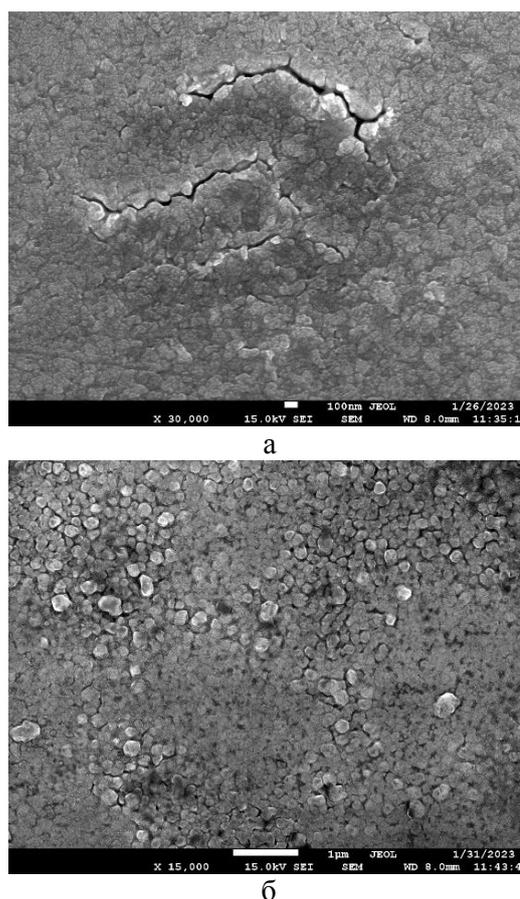


Рис. 7. (а) РЭМ-фотография морфологии пленки Pt, находившейся в составе электродов МПС-А, отожженной при 600°C . (б) РЭМ-фотография морфологии пленки Al, находившейся в составе электродов МПС-Б, отожженной при 650°C

Fig. 7. (a) SEM photograph of the morphology of Pt film. The last was a part of the MPS-A electrodes, annealed at 600°C . (б) SEM photograph of the morphology of Al film. The last was a part of the MPS-B electrodes, annealed at 650°C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние отжига на высоких температурах вплоть до 650°C 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 пленка Mo на алмазе заметно окисляется при температурах выше 400°C , а при 500°C улетучивается. Однако Mo, изолированный от воздействия кислорода воздуха пленкой нитрида алюминия-скандия, сохраняет достаточную для работы композитного СВЧ акустического резонатора проводимость вплоть до 600°C . Pt электроды в составе акустического резонатора оказались наименее стойкими: при 600°C происходит полная деградация с образованием крупных каверн как для случая Pt на алмазе, так и при покрытии Pt пленкой

ASN. В последнем случае также происходило локальное разрушение пленки ASN. Данный эффект объясняется образованием крупных агломераций частиц Pt вследствие укрупнения зерен. 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 пленке ASN и токоведущих дорожек, напыленных 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, отожженного 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 материа-

лов электродов для композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках показали, что выбор *a priori* платины в этих устройствах не является оптимальным.

Результаты будут полезны для исследователей, студентов и аспирантов в области физической акустики, химии и технологий тонких пленок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 20-12-00097-П от 12 мая 2023 г.). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation in the framework of the scientific project No. 20-12-00097-P from May 12, 2023. The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the Federal State Budgetary Scientific Institution TISNUM.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang H., Pang W., Yu H., Kim E.S. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 124911. DOI: 10.1063/1.2209029.
2. Сорокин Б.П., Новоселов А.С., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Асафьев Н.О., Шпилов А.Б., Аксёненко В.В. // *Акуст. журн.* 2019. Т. 65. Вып. 3. С. 325–331. DOI: 10.1134/S0320791919030080.
3. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Kvashnin G.M., Scherbakov D.A., Terentiev S.A., Blank V.D. // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 118. P. 083501. DOI: 10.1063/5.0038867.
4. Kvashnin G., Sorokin B., Asafiev N., Prokhorov V., Sotnikov A. // *Electronics.* 2022. V. 11. P. 176. DOI: 10.3390/electronics11020176.
5. Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Асафьев Н.О., Щербakov Д.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 63–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.10y.
6. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyanikov D.A., Kvashnin G.M., Popov M.Yu., Luparev N.V., Golovanov A.V., Blank V.D. // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 194102. DOI: 10.1063/5.0129651.
7. Сорокин Б.П., Асафьев Н.О., Овсянников Д.А., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Голованов А.В., Попов М.Ю., Аксёненко В.В., Бланк В.Д. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 49–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.
8. Baron T., Gachon D., Romand J.P., Alzuaga S., Ballandras S., Masson J., Catherinot L., Chatras M. A pressure sensor based on a HBAR micromachined structure. In: Proc. 2010 IEEE International Frequency Control Symp. Newport Beach, CA, USA. 2010. P. 361-364. DOI: 10.1109/FREQ.2010.5556312.

REFERENCES

1. Zhang H., Pang W., Yu H., Kim E.S. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 124911. DOI: 10.1063/1.2209029.
2. Sorokin B.P., Novoselov A.S., Kvashnin G.M., Luparev N.V., Asafiev N. O., Shipilov A. B., Aksenenkov V.V. // *Akust. Zhurn.* 2019. V. 65. N 3. P. 263–268. DOI: 10.1134/S1063771019030072.
3. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Kvashnin G.M., Scherbakov D.A., Terentiev S.A., Blank V.D. // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 118. P. 083501. DOI: 10.1063/5.0038867.
4. Kvashnin G., Sorokin B., Asafiev N., Prokhorov V., Sotnikov A. // *Electronics.* 2022. V. 11. P. 176. DOI: 10.3390/electronics11020176.
5. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Luparev N.V., Asafiev N.O., Scherbakov D.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 12. P. 63-70 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.10y.
6. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyanikov D.A., Kvashnin G.M., Popov M.Yu., Luparev N.V., Golovanov A.V., Blank V.D. // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 194102. DOI: 10.1063/5.0129651.
7. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyanikov D.A., Kvashnin G.M., Popov M.Yu., Luparev N.V., Golovanov A.V., Aksenenkov V.V., Blank V.D. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2022. V. 65. N 11. P. 49–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.
8. Baron T., Gachon D., Romand J.P., Alzuaga S., Ballandras S., Masson J., Catherinot L., Chatras M. A pressure sensor based on a HBAR micromachined structure. In: Proc. 2010 IEEE International Frequency Control Symp. Newport Beach, CA, USA. 2010. P. 361-364. DOI: 10.1109/FREQ.2010.5556312.

9. Chang Y.-C., Chen Y.-C., Li, B.-R., Shih W.-C., Lin J.-M., Chang W.-T., Cheng C.-C. // *Coatings*. 2021. V. 11. N 4. P. 397. DOI: 10.3390/coatings11040397.
10. 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. In: Proc. 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium. Prague, Czech Republic. 21-25 July, 2013. P. 992 – 995. DOI: 10.1109/EFTF-IFC.2013.6702287.
11. Щеголков А.В., Щеголков А.В. // *Росс. хим. журн.* 2021. Т. 4. № 4. С. 56-60. DOI: 10.6060/rcj.2021654.9.
12. Shvyd'ko Yu., Stoupin S., Blank V., Terentyev S. // *Nature Photonics*. 2011. V. 5. P. 539–542. DOI: 10.1038/NPHOTON.2011.197.
13. Akiyama M., Kamohara T., Kano K., Teshigahara A., Takeuchi Y., Kawahara N. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 593–596. DOI: 10.1002/adma.200802611.
14. Жуков В.В., Щербаков Д.А., Сорокин П.Б., Сорокин Б.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 6. С. 95-103. DOI: 10.6060/ivkkt.20216406.6384.
15. Лупарев Н.В., Сорокин Б.П., Аксененков В.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 77–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6312.
16. Голованов А.В., Лупарев Н.В., Сорокин Б.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 49–56. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6232.
17. Rothschild W.G., Yao H.C., Plummer H.K., Jr. // *Langmuir*. 1986. V. 2. P. 588–593. DOI: 10.1021/la00071a010.
18. Dai Y., Lu P., Cao Z., Campbell C. T., Xia Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 4314–4331. DOI: 10.1039/C7CS00650K.
19. Tiggelaar R.M. Sanders R.G.P., Groenland A.W., Gardniers J.G.E. // *Sensors Actuators A: Phys.* 2009. V. 152. N 1. P. 39-47. DOI: 10.1016/j.sna.2009.03.017.
20. Hansen T.W., DeLaRiva A.T., Challa S.R., Datye A.K. // *Accounts Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 1720-1730. DOI: 10.1021/ar3002427.
21. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976. 1008 с.
22. Simnad M., Spilners A. // *JOM*. 1955. V. 7. P. 1011–1016. DOI: 10.1007/BF03377603.
23. Li Z., He Y., Gao W. // *Oxidation Metals*. 2000. V. 53. P. 577–596. DOI: 10.1023/A:1004641328140.
24. Lathe C., Guse W., Saalfeld H., Freimann S., Rahman S.H. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*. 1999. Bd. 174. Heft 3. Z. 293–304. DOI: 10.1127/njma/174/1999/293.
25. Santos P. Souza, Santos H. Souza, Toledo S.P. // *Mater. Res.* 2000. V. 3. N 4. P. 104–114. DOI: 10.1590/S1516-14392000000400003.
26. Буранова Ю.С., Пережогин И.А., Кульницкий Б.А., Иванов Л.А., Бланк В.Д. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 112–115.
27. Blank V.D., Buranova Yu.S., Faykov P P., Ivanov L.A., Kulnitskiy B A., Perezhogin I.A., Perfilov S.A., Polyakov E.V. // *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2014. V. 22. N 9. P. 809–819. DOI: 10.1080/1536383X.2012.742426.
28. Blank V., Ivanov L., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Polyakov E., Semenov A. // *Acta Cryst.* 2012. V. B68. P. 543–548. DOI: 10.1107/S0108768112034635.
9. Chang Y.-C., Chen Y.-C., Li, B.-R., Shih W.-C., Lin J.-M., Chang W.-T., Cheng C.-C. // *Coatings*. 2021. V. 11. N 4. P. 397. DOI: 10.3390/coatings11040397.
10. 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. In: Proc. 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium. Prague, Czech Republic. 21-25 July, 2013. P. 992 – 995. DOI: 10.1109/EFTF-IFC.2013.6702287.
11. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. // *Ros. Khim. Zhurn.* 2021. V. 65. N 4. P. 56-60 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2021654.9.
12. Shvyd'ko Yu., Stoupin S., Blank V., Terentyev S. // *Nature Photonics*. 2011. V. 5. P. 539–542. DOI: 10.1038/NPHOTON.2011.197.
13. Akiyama M., Kamohara T., Kano K., Teshigahara A., Takeuchi Y., Kawahara N. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 593–596. DOI: 10.1002/adma.200802611.
14. Zhukov V.V., Shcherbakov D.A., Sorokin P.B., Sorokin B.P. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 6. P. 95-103 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216406.6384.
15. Luparev N.V., Sorokin B.P., Akсененков V.V. // *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 12. P. 77-84 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6312.
16. Golovanov A.V., Luparev N.V., Sorokin B.P. // *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 11. P. 49-56 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6232.
17. Rothschild W.G., Yao H.C., Plummer H.K., Jr. // *Langmuir*. 1986. V. 2. P. 588–593. DOI: 10.1021/la00071a010.
18. Dai Y., Lu P., Cao Z., Campbell C. T., Xia Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 4314–4331. DOI: 10.1039/C7CS00650K.
19. Tiggelaar R.M. Sanders R.G.P., Groenland A.W., Gardniers J.G.E. // *Sensors Actuators A: Phys.* 2009. V. 152. N 1. P. 39-47. DOI: 10.1016/j.sna.2009.03.017.
20. Hansen T.W., DeLaRiva A.T., Challa S.R., Datye A.K. // *Accounts Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 1720-1730. DOI: 10.1021/ar3002427.
21. Tables of physical quantities. Guide. Ed. akad. I.K. Kikoin. M.: Atomizdat. 1976. 1008 p. (in Russian).
22. Simnad M., Spilners A. // *JOM*. 1955. V. 7. P. 1011–1016. DOI: 10.1007/BF03377603.
23. Li Z., He Y., Gao W. // *Oxidation Metals*. 2000. V. 53. P. 577–596. DOI: 10.1023/A:1004641328140.
24. Lathe C., Guse W., Saalfeld H., Freimann S., Rahman S.H. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*. 1999. Bd. 174. Heft 3. Z. 293–304. DOI: 10.1127/njma/174/1999/293.
25. Santos P. Souza, Santos H. Souza, Toledo S.P. // *Mater. Res.* 2000. V. 3. N 4. P. 104–114. DOI: 10.1590/S1516-14392000000400003.
26. Buranova Yu.S., Perezhogin I.A., Kulnitskiy B.A., Ivanov L.A., Blank V.D. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 7. P. 112–115 (in Russian).
27. Blank V.D., Buranova Yu.S., Faykov P P., Ivanov L.A., Kulnitskiy B A., Perezhogin I.A., Perfilov S.A., Polyakov E.V. // *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2014. V. 22. N 9. P. 809–819. DOI: 10.1080/1536383X.2012.742426.
28. Blank V., Ivanov L., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Polyakov E., Semenov A. // *Acta Cryst.* 2012. V. B68. P. 543–548. DOI: 10.1107/S0108768112034635.

Поступила в редакцию (Received) 26.05.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 22.06.2023