

МЕТОД СВЧ АКУСТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

**Б.П. Сорокин, Н.О. Асафьев, Д.А. Овсянников, Г.М. Квашнин,
Н.В. Лупарев, А.В. Голованов, М.Ю. Попов, В.В. Аксененков, В.Д. Бланк**

Борис Павлович Сорокин (ORCID 0000-0002-6538-459X)*, Никита Олегович Асафьев (ORCID 0000-0002-7040-3636), Данила Алексеевич Овсянников (ORCID 0000-0003-3668-1373), Геннадий Михайлович Квашнин (ORCID 0000-0002-8203-5316), Николай Викторович Лупарев (ORCID 0000-0002-2450-9771), Антон Владимирович Голованов (ORCID 0000-0002-4409-9589), Михаил Юрьевич Попов (ORCID 0000-0001-9913-3062), Виктор Владимирович Аксененков (ORCID 0000-0003-4174-8253), Владимир Давыдович Бланк (ORCID 0000-0002-6070-4080)

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

E-mail: bpsorokin1953@yandex.ru*, asafev.no@phystech.edu, dao@tisnum.ru, genmih@yandex.ru, luparev@gmail.com, anton.golovanov2012@gmail.com, mikhail.yu.popov@mail.ru, vvaks@rambler.ru, vblank@tisnum.ru

В статье рассмотрено устройство новой интегрированной измерительной системы (ИИС) "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" и ее применение для исследования изменений акустических свойств образцов бумаги и поликристаллического молибдена под действием высокого давления. При создании ИИС для синтеза пьезоэлектрических пленок нитрида алюминия-скандия использовали метод магнетронного осаждения. Контроль качества и толщины пленок осуществляли методами рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии. Впервые показано, что ОАВ-резонатор в составе ИИС имеет хорошие операционные характеристики в области СВЧ вплоть до 8,8 ГГц при воздействии на образцы высокого давления. Уменьшение добротности ОАВ-резонатора как чувствительного элемента с ростом давления до 16 ГПа происходило до значений ~2500 – 3000, что вполне достаточно для точных измерений частот акустических обертонов. Продемонстрированы возможности применения ИИС для исследований особенностей поведения твердых тел при высоких давлениях и регистрации пластических деформаций в металлах. Было получено, что зависимость относительного сдвига частот обертонов от давления при сжатии образца бумаги имеет линейный характер. Благодаря этому выполнена калибровка камеры высокого давления на алмазных наковальнях, используя метод комбинационного рассеяния света. Получено, что сдвиг частот обертонов позволяет более точно определять напряжения в алмазной наковальне до 5 ГПа. При сжатии образца поликристаллического молибдена обнаружены явления пластической деформации и ползучести, а также сквозного прохождения акустической волны через образец, начиная с давления 3 ГПа. Полученные результаты будут полезны для исследователей, студентов и аспирантов в области физики высоких давлений и физической акустики.

Ключевые слова: интегрированная измерительная система, монокристаллический алмаз, нитрид алюминия-скандия, многообертоновый акустический резонатор, микроволновый диапазон, высокое давление, акустические свойства, молибден, пластическая деформация, релаксация

Для цитирования:

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. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.

For citation:

Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyannikov D.A., Kvashnin G.M., Popov M.Yu., Luparev N.V., Golovanov A.V., Aksenenkov V.V., Blank V.D. Method of microwave acoustic research of materials under the high pressure. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 49–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.

METHOD OF MICROWAVE ACOUSTIC RESEARCH OF MATERIALS UNDER THE HIGH PRESSURE

**B.P. Sorokin, N.O. Asafiev, D.A. Ovsyannikov, G.M. Kvashnin,
M.Yu. Popov, N.V. Luparev, A.V. Golovanov, V.V. Aksenenkov, V.D. Blank**

Boris P. Sorokin (ORCID 0000-0002-6538-459X)*, Nikita O. Asafiev (ORCID 0000-0002-7040-3636), Danila A. Ovsyannikov (ORCID 0000-0003-3668-1373), Gennady M. Kvashnin (ORCID 0000-0002-8203-5316), Mikhail Yu. Popov (ORCID 0000-0001-9913-3062), Nikolay V. Luparev (ORCID 0000-0002-2450-9771), Anton V. Golovanov (ORCID 0000-0002-4409-9589), Victor V. Aksenenkov (ORCID 0000-0003-4174-8253), Vladimir D. Blank (ORCID 0000-0002-6070-4080)

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

E-mail: bpsorokin1953@yandex.ru*, asafev.no@phystech.edu, dao@tisnum.ru, genmih@yandex.ru, luparev@gmail.com, anton.golovanov2012@gmail.com, mikhail.yu.popov@mail.ru, vvaks@rambler.ru, vblank@tisnum.ru

The arrangement of a new integrated measuring system (IMS) "HBAR + DAC" and its application to study changes in the acoustic properties of a paper and polycrystalline molybdenum samples under the influence of high pressure are discussed. When creating an IMS for the synthesis of piezoelectric films of aluminum-scandium nitride, the magnetron deposition method was used. The quality and thickness of the films were controlled by X-ray diffraction analysis and atomic force microscopy. For the first time, it is shown that the HBAR in the IMS content has good operational characteristics in the microwave band up to 8.8 GHz under the high-pressure impact on the samples. A decrease in the Q-factor of an HBAR as a sensitive element occurred to values of ~2500 – 3000 at the upper pressure limit, which is quite sufficient for accurate measurements of the resonant frequencies of acoustic overtones. The possibilities of IMS for studying the features in the behavior of solids under the high-pressure impact and the registration of plastic deformations in metals are demonstrated. It is found that the pressure dependence of the relative frequency shift of overtones during compression of a paper sample has a linear character. Thanks to this, the calibration of the high-pressure chamber on diamond anvils was performed using the RAMAN method. It is found that the frequency shift of overtones allows more accurately determining the stresses in the diamond anvil up to 5 GPa. When compressing a sample of polycrystalline molybdenum, the phenomena of plastic deformation and creep, as well as the transit flight of an acoustic wave through the sample, starting from a pressure of 3 GPa, were detected. The results obtained will be useful for researchers, students and postgraduates in the fields of high pressure physics and physical acoustics.

Key words: integrated measuring system, single crystal diamond, aluminum-scandium nitride, HBAR, microwave band, high pressure, acoustic properties, molybdenum, plastic deformation, relaxation

ВВЕДЕНИЕ

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 твердых и сверхтвердых структур и материалов. Изучение изменения упругих свойств материалов под давлением является актуальной задачей физики твердого тела. Так, при воздействии ВД в материалах наблюдается рост упругих модулей. В исследовательской практике ши-

роко 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) [1], 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 [2]. Однако, как обсуждалось в работе [2], 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 широко используются 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 тонкопленочных пьезоэлектрических преобразователей (ТПП) с рабочими частотами 0,5-2,0 ГГц [3, 4]. Таким образом, акустические длины волн в твердых телах уменьшаются до 5-10 мкм, и такие ТПП подходят для сопряжения с КВДАН. Первые ультразвуковые эксперименты с использованием продольной (L) объемной акустической волны (L-OAB) в КВДАН были проведены на монокристаллическом льду и MgO [5, 6]. 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 1-2 ГГц путем преобразования продольной волны в сдвиговую. В работе [7] 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 [8]. Ультразвуковая интерферометрия на частотах 0,8-1,2 ГГц использовалась для изучения фазовых переходов "жидкость – стекло" при давлениях до 20 ГПа [9]. 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 S-волны практически не распространяются в жидкости. В работе [10] 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 [11]. 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 [12, 13] 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 LiNbO₃ (резонансная частота 50 МГц для L-OAB и 30 МГц для S-OAB). Аналогичным ультразвуковым методом была исследована упругость высокоплотного алмазного порошка в многопуансонном прессе при воздействии давления до 12,1 ГПа [14]. Но на сегодняшний день нет результатов об СВЧ акустических резонансных методах, интегрированных в КВДАН.

Основная цель данной работы связана с калибровкой интегрированной измерительной системы (ИИС) "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" и ее применение для исследования изменений акустических свойств поликристаллического молибдена Mo под действием высокого давления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Устройство ИИС включает в себя камеру высокого давления на алмазных наковальнях и многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор. В качестве ОАВ-резонатора использовали сэндвич-структуру "Al/ASN/Mo/(100) алмаз", напыленную на свободную от деформаций поверхность алмазной наковальни (ASN – пьезоэлектрик нитрид алюминия-скандия Al_{1-x}Sc_xN). 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 применяли совместное магнетронное напыление с двух мишеней Al и Sc. Управление концентрацией скандия в пленке осуществляли с помощью контроля мощности мишеней. Более подробное описание технологии изготовления указанных структур

приведено в нашей работе [15]. В данном эксперименте была получена пленка состава $Al_{0,72}Sc_{0,28}N$ со значением полной ширины рефлекса (00-2) на половине высоты (ПШПВ), равным $0,227^\circ$, что указывает на хорошо ориентированные кристаллиты (рис. 1). В основном наблюдался рефлекс (00-2), указывающий на требуемую ориентацию кристаллитов. Такая ориентация должна обеспечивать максимальное значение пьезоэлектрической постоянной e_{33} , ответственной за возбуждение L-OAB. Также были обнаружены более слабые пики (100) и (101). Параметры решетки имели значения $c = 0,49854$ нм и $a = 0,31982$ нм ($c/a = 1,56$). Содержание Sc было определено с использованием измеренных рентгеновских данных и ранее опубликованных в статье [16] результатов. Ранее нами было показано, что применение пленки ASN в составе OAB-резонатора со структурой "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" оказалось эффективным для возбуждения L-OAB с операционными частотами вплоть до 40 ГГц [17]. Для формирования контактов и пьезоэлектрического слоя заданной топологии использовался метод взрывной фотолитографии (lift-off photolithography) с использованием установки прямой лазерной литографии Heidelberg mPG-101, особенности применения которого описаны в работе [18].

Поперечный размер OAB-резонатора составлял ~ 162 мкм, толщины пленок в его структуре Al/ASN/Mo имели значения 110/1550/140 нм. Для экспериментов при высоких давлениях как базовую использовали разработанную ранее сдвиговую камеру с алмазными наковальнями (СКАН) (рис. 2).

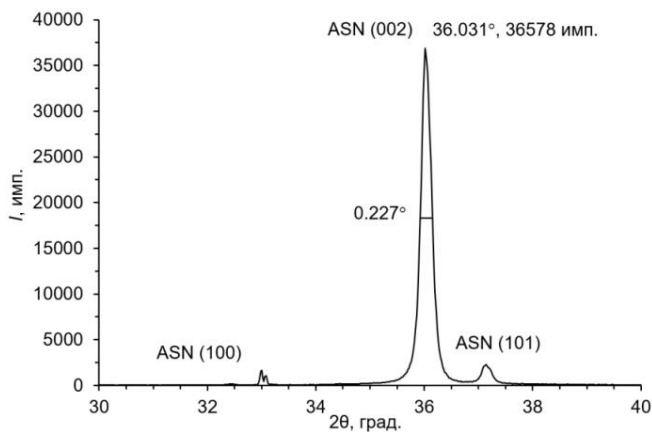


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма тестового образца $Al_{0,72}Sc_{0,28}N/Mo/Si$. Измерения выполнены на установке Empyrean (Panalytic), используя излучение $CuK\alpha$
 Fig. 1. X-ray data of the $Al_{0,72}Sc_{0,28}N/Mo/Si$ test sample. Measurements were performed on the Empyrean (Panalytical) equipment using the $CuK\alpha$ radiation

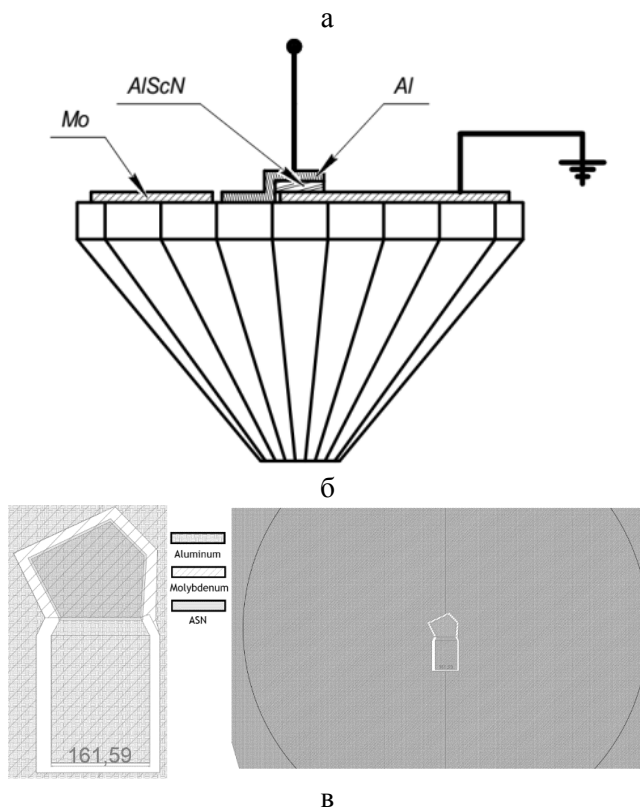
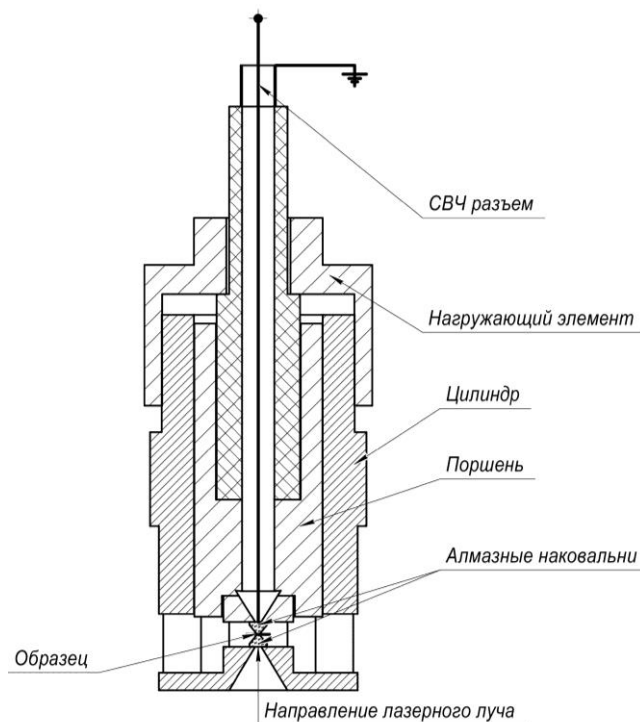


Рис. 2. Поперечный разрез СКАН с выводом СВЧ-сигнала (а); расположение OAB-резонатора на свободной от напряжений поверхности верхней наковальни (б); вид сверху на сэндвич-структуру (в)

Fig. 2. Cross section of the DAC with the output of the microwave signal (a); the HBAR location on the stress-free surface of an upper anvil (б); top view of the sandwich structure (в)

В качестве материала наковален использовали синтетический монокристаллический алмаз Па типа с ориентацией (100), выращенный методом температурного градиента при высоких температуре и давлении в ФГБНУ ТИСНУМ [19]. 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). Толщина наковальни и поперечный размер рабочей поверхности были равны 1,581 и 0,5 мм соответственно. СКАН предназначена для создания контролируемых нормальных или сдвиговых деформаций в образце. В последнем случае применяют вращение одной из наковален вокруг оси симметрии [20]. Конструкция камеры обеспечивает плоскопараллельность между наковальнями при любых углах поворота в пределах 0-360 градусов, что дает стабильность распределения нагрузок в образце не хуже $\pm 5\%$. Нормальное давление изменяли путем сжатия рабочей пружины поворотом резьбовой крышки и затем измеряли по смещению алмазной КРС линии 1333 см^{-1} 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 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 $\omega_s = 1333 + 2,24(\pm 0,05)P_s \text{ (см}^{-1}\text{)}$. 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 векторного анализатора цепей Agilent E5071C ENA (рис. 3).

С помощью пьезоэлектрической слоистой структуры Al/ASN/Mo СВЧ электромагнитный сигнал преобразовывался в продольную акустическую волну, и при изменении частоты в алмазной наковальне возбуждалась система резонансных акустических обертонов в широкой полосе. Рабо-

чий диапазон операционных частот ОАВ-резонатора лежал в пределах от 0,9 до 7,5 ГГц, однако, как следует из рис. 3б, наиболее эффективным будет возбуждение обертонов в окрестности 1,5 и 3,5 ГГц. Диапазон изменения давления в данной конструкции СКАН 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 $\sim 0,25 \text{ ГПа}$, 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 и добротность их резонансных пиков. Более подробно методика СВЧ измерений акустических параметров ОАВ-резонаторов описана в работе [21].

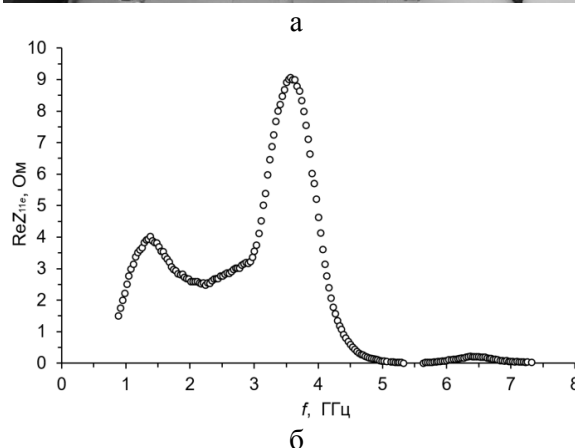


Рис. 3. Измерительная СВЧ установка с использованием векторного анализатора цепей Agilent E5071C ENA (300 кГц - 20 ГГц) (а); обзорная амплитудно-частотная характеристика ОАВ-резонатора "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" (б)

Fig. 3. Measuring microwave equipment using the Agilent E5071C ENA vector circuit analyzer (300 kHz - 20 GHz) (a); overview frequency response of the diamond-based HBAR "Al/ASN/Mo/(100) diamond" (b)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Калибровку ИИС производили с целью использовать в последующем зависимость относительного сдвига частоты обертонов от давления $\Delta f/f = \alpha \Delta P$ как метод более точного, чем дает метод КРС, и непрерывного определения величины механического напряжения на операционной площадке алмазной наковальни с ОАВ-резонатором. В качестве образца использовали бумагу. Данный выбор обусловлен необходимостью избежать прямого смыкания алмазных наковален в процессе нагружения и сквозного прохождения акустической волны в нижнюю наковальню. Последнее, до определенной величины давления, было обеспечено неравенством акустических сопротивлений $Z = \rho V$ алмаза и бумаги: $Z_{алм} \gg Z_{бум}$ (ρ и V – плотность и фазовая скорость акустической волны материала соответственно). При таком условии акустическая энергия L-ОАВ будет почти полностью возвращаться в наковальню после отражений и переломлений от операционной площадки, образуя систему резонансных обертонов только в верхней алмазной наковальне. На рис. 4 показаны зависимости относительного сдвига частоты обертонов для различных операционных частот обертонов, возбуждаемых в верхней алмазной наковальне, и их добротностей от давления.

Как следует из рис. 4а, зависимость относительного сдвига частоты от давления в пределах 0 ... 12,5 ГПа имеет практически линейно пропорциональный характер, при этом значение коэффициента $\alpha = \frac{\Delta f}{f \Delta P}$ составило $-2,8 \cdot 10^{-4}$ 1/ГПа (учтено, что давление сжатия принимают отрицательным). Используя α и измеряя $\Delta f/f$, нетрудно вычислить значение давления на операционной площадке наковальни. Анализируя рис. 4б, можно видеть, что добротность обертонов монотонно снижается от значения ~ 6200 до $\sim 2500-3000$ на верхнем пределе давления, что вполне достаточно для точных измерений резонансных частот.

Начиная с $P > 5,5$ ГПа, на амплитудно-частотных характеристиках возникают особенности, связанные с прямым прохождением акустического сигнала через уплотненный образец и отражением от нижней площадки нижней наковальни. Происходит увеличение длины пути распространения более чем вдвое, и частотный интервал между обертонами также уменьшается. В этом случае расчет давления уже некорректен.

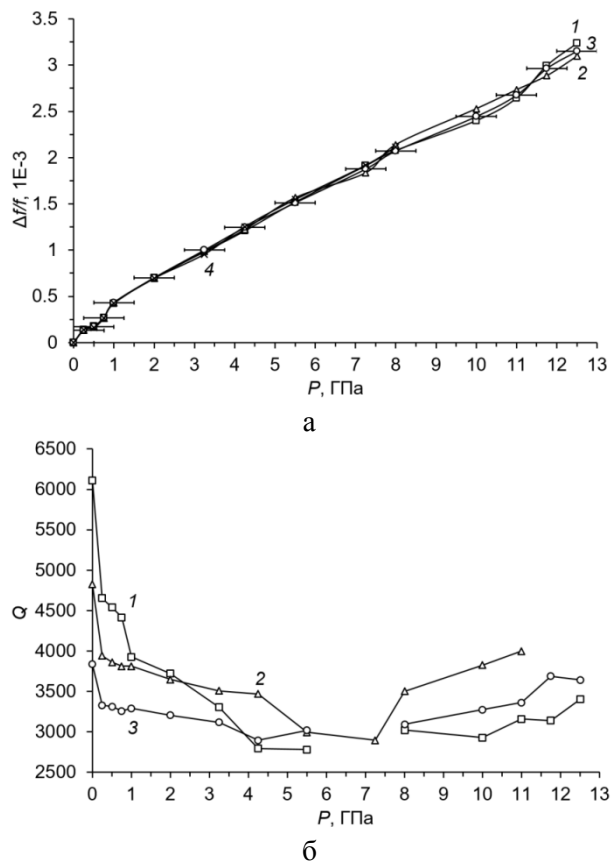


Рис. 4. Зависимость относительного сдвига частоты $\Delta f/f$ (а) и добротностей Q (б) от давления для различных операционных частот обертонов, возбуждаемых в верхней алмазной наковальне. 1 – 3,6 ГГц; 2 – 3,8 ГГц; 3 – 4,0 ГГц; 4 – 8,8 ГГц
 Fig. 4. Pressure dependence of the relative frequency shift $\Delta f/f$ (a) and Q -factors (б) for different operating frequencies of the overtones excited in the upper diamond anvil. 1 – 3.6 GHz; 2 – 3.8 GHz; 3 – 4.0 GHz; 4 – 8.8 GHz.

На рис. 5 представлены зависимости относительного сдвига частоты $\Delta f/f$, добротностей и временной зависимости $\Delta f/f$ (при постоянном давлении 12 ГПа) для различных операционных частот обертонов в процессе сжатия образца поликристаллического молибдена Мо с начальной толщиной 300 мкм. Если на начальном участке зависимости $\Delta f/f = f(P)$ вплоть до $P \approx 4$ ГПа (рис. 5а) она имеет линейный характер с наклоном кривой $\alpha = -5,0 \cdot 10^{-4}$ 1/ГПа, то при более высоких давлениях характер зависимости становится немонотонным, величина α существенно увеличивается, и точность установления частот обертонов падает. Следует отметить заметные релаксационные явления, когда после некоторого временного перерыва значение $\Delta f/f$, измеренное при данном давлении, существенно изменяется. На рис. 5б представлены зависимости добротностей обертонов от давления. Значения Q монотонно снижаются в пределах от ~ 8000 до $\sim 2500-3000$ на верхнем пределе давления ~ 3 ГПа,

который ниже максимального, примененного в данном эксперименте. Отметим, что при повышении давления измерения Q дают невоспроизводимые результаты, прежде всего, связанные с релаксационными явлениями в образце Мо. На рис. 5в показана временная зависимость частотного сдвига $\Delta f = f(t)$ для различных операционных частот обертонов, исследованная при постоянном давлении 12 ГПа. Изначальный сдвиг частоты обертона составил 1500 кГц при повышении давления с 11,5 до 12,0 ГПа. За последующие ~ 1000 мин происходит изменение Δf в 2,5 раза. Такое поведение, качественно отличное от наблюдаемого непосредственно в алмазной наковальне, 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.

На рис. 6 показано изменение амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) сигнала при сжатии Мо образца. Так, при давлении 1 ГПа частотное расстояние между обертонами в окрестности 2,8 ГГц составляет 5,53 МГц (рис. 6а). Зная толщину алмазной наковальни и в предположении, что акустическая волна отражается от нижней плоскости верхней алмазной наковальни, можно оценить фазовую скорость продольной волны 17486 м/с, что близко к известному значению для направления распространения [100] алмаза, равному 17542 м/с [22]. При давлении 3 ГПа АЧХ заметно искажается (рис. 6б). Наконец, при давлении 8,5 ГПа АЧХ содержит почти удвоенное количество пиков с частотным расстоянием между обертонами $\sim 2,38$ МГц (рис. 6в). Данное обстоятельство указывает на то, что возникает сквозное прохождение акустического сигнала через образец Мо с последующим отражением от нижней площадки нижней наковальни. Как и в случае образца из бумаги при $P > 5,5$ ГПа, происходит увеличение длины пути распространения более чем вдвое, и частотный интервал между обертонами также уменьшается. Однако в случае Мо такой эффект возникает при гораздо более низких давлениях ~ 3 ГПа. Следует также указать, что сквозное прохождение облегчено тем, что акустические импедансы алмаза и Мо близки: $Z_{\text{алм}} = 61,6$ и $Z_{\text{Мо}} = 63,0$ (10^6 кг/м²·с). При таких условиях объемная акустическая волна будет, в основном, проникать из верхней алмазной наковальни в пластинку Мо и далее в нижнюю алмазную наковальню без заметных отражений на границах Мо/алмаз.

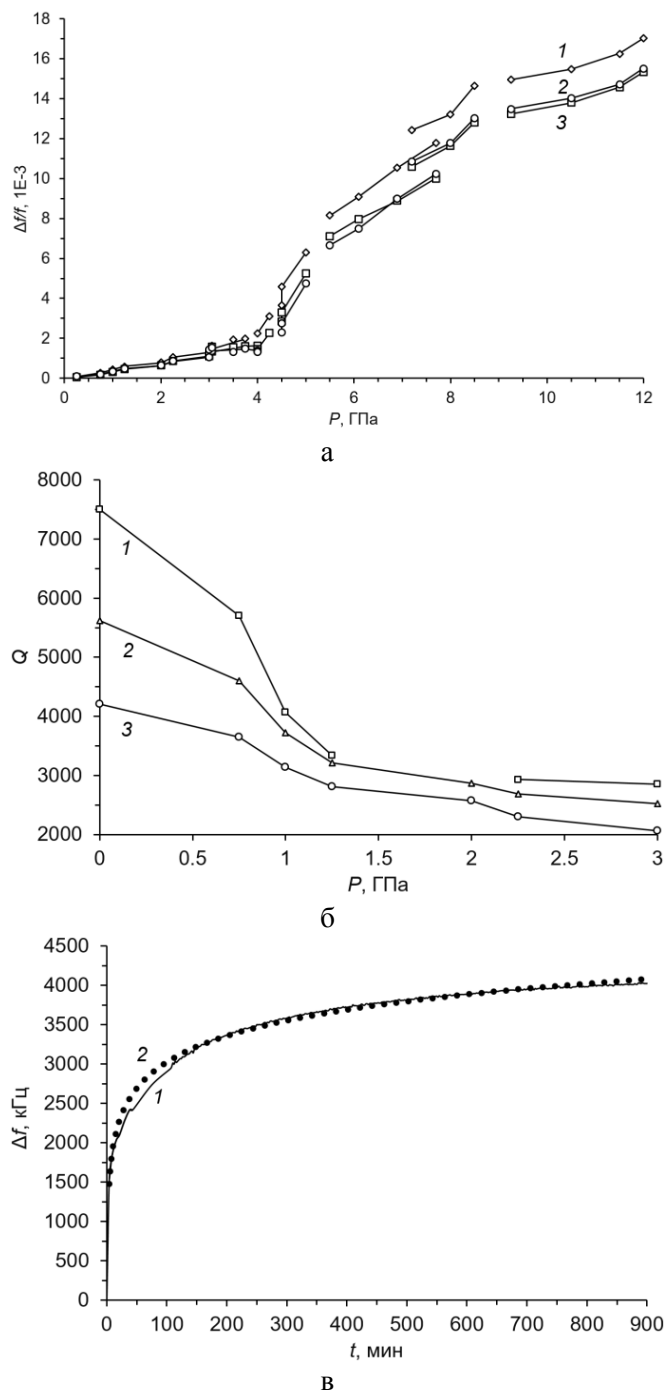


Рис. 5. Зависимости в процессе сжатия образца Мо для относительного сдвига частоты $\Delta f/f$ (1 – 2,8 ГГц; 2 – 3,6 ГГц; 3 – 4,0 ГГц) (а), добротностей Q (1 – 3,6 ГГц; 2 – 3,8 ГГц; 3 – 4,0 ГГц) (б) и временной зависимости частотного сдвига Δf при давлении 12 ГПа на частоте 3,6 ГГц (1 – эксперимент; 2 – аппроксимация релаксации уравнением $\Delta f = 480,58 \ln(t) + 812,67$) (в)

Fig. 5. Dependencies of the relative frequency shift $\Delta f/f$ (1 – 2.8 GHz; 2 – 3.6 GHz; 3 – 4.0 GHz) (а), Q-factors (1 – 3.6 GHz; 2 – 3.8 GHz; 3 – 4.0 GHz) (б) and the time dependence of the frequency shift Δf taken at a pressure of 12 GPa and resonant frequency 3,6 GHz (1 – experiment; 2 – relaxation approximation by the equation $\Delta f = 480,58 \ln(t) + 812,67$) (в) in the process of the Mo sample compression

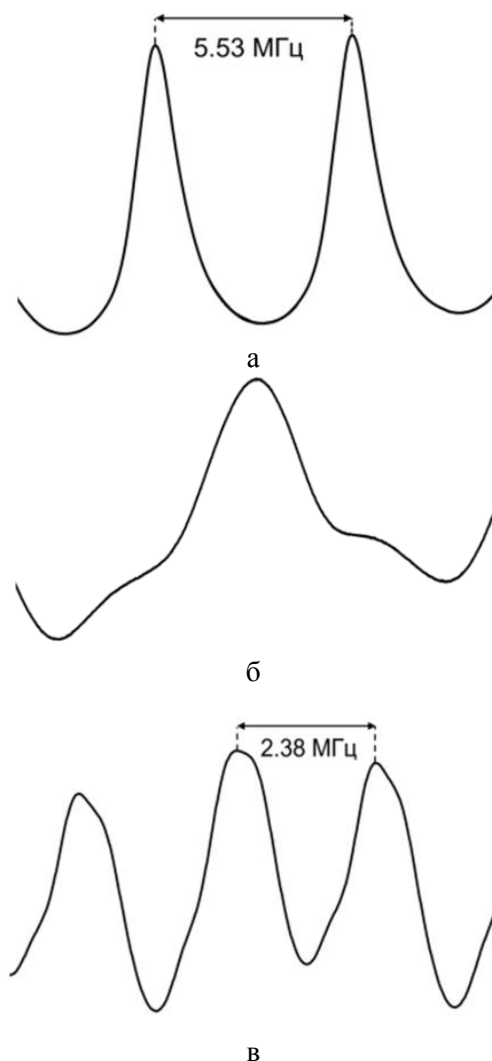


Рис. 6. Изменение АЧХ сигнала вследствие эффекта сквозного прохождения L-OAB через образец Mo в процессе его сжатия при различных давлениях: (а) 1 ГПа; (б) 3 ГПа; (в) 8,5 ГПа
 Fig. 6. Change in the frequency response of a signal due to the effect of a transit flight of L-BAW through the Mo sample during its compression at different pressures: (a) 1 GPa; (б) 3 GPa; (в) 8.5 GPa

ВЫВОДЫ

Обсуждается устройство новой интегрированной измерительной системы "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" и ее применение для исследования изменений акустических свойств образцов бумаги и поликристаллического молибдена под действием высокого давления. Впервые показано, что ОАВ-резонатор в составе ИИС имеет хорошие операционные характеристики в области СВЧ при воздействии на образцы высокого давления. Уменьшение добротности ОАВ-резонатора

как чувствительного элемента на верхнем пределе давлений происходило до значений $\sim 2500-3000$, что вполне достаточно для точных измерений частот акустических обертонов. Продемонстрированы возможности ИИС к исследованиям особенностей поведения твердых тел при ВД и регистрации пластических деформаций в металлах. Было получено, что зависимость от давления относительного сдвига частот обертонов при сжатии образца бумаги имеет линейный характер. Благодаря этому выполнена калибровка камеры высокого давления на алмазных наковальнях, используя метод КРС. Получено, что сдвиг частот обертонов позволяет более точно определять напряжения в алмазной наковальне до 5 ГПа. При сжатии образца поликристаллического молибдена обнаружены явления пластической деформации и ползучести, а также сквозного прохождения акустической волны через образец, начиная с давления 3 ГПа.

По нашему мнению, новая интегрированная измерительная система продемонстрировала важные преимущества по сравнению с известными ультразвуковыми системами, встроенными в КВДАН:

(1) возможность применения более высокого диапазона рабочих частот СВЧ, что приводит к соответствующему увеличению чувствительности измерительной системы. Например, это особенно важно при изучении фазовых переходов;

(2) возможность измерения изменений добротности под давлением, которые могут быть связаны с внутренним трением в материалах;

(3) чувствительный элемент (СВЧ ОАВ-резонатор) имеет миниатюрные боковые размеры по сравнению с обычными ультразвуковыми системами. Это особенно удобно для размещения чувствительного элемента на свободной от деформации поверхности алмазной наковальни.

Полученные результаты будут полезны для исследователей, студентов и аспирантов в области физики высоких давлений и физической акустики.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

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

The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the FGBNU TISNUM.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Syassen K.** Ruby under pressure. *High Pressure Res.* 2008. V. 28. N 2. P. 75–126. DOI: 10.1080/08957950802235640.
2. **Popov M.** Pressure measurements from Raman spectra of stressed diamond anvils. *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 5509-5514. DOI: 10.1063/1.1712018.
3. **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 Appl. Geophys.* 1993. V. 141. P. 341-377. DOI: 10.1007/978-3-0348-5108-4_8.
4. **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. DOI: 10.1016/j.pepi.2014.05.006.
5. **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. DOI: 10.1016/S0031-9201(96)03171-8.
6. **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. DOI: 10.2138/am-2000-2-303.
7. **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. DOI: 10.2138/am-1998-11-1226.
8. **Jacobsen S.J., Reichmann H.J., Kantor A., Spetzler H.A.** In: *Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications.* Elsevier. 2005. P. 25–48. DOI: 10.1016/B978-044451979-5.50004-1.
9. **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. DOI: 10.1107/S0021889806045523.
10. **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. DOI: 10.1063/1.3013587.
11. **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. DOI: 10.1063/1.5046311.
12. **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. DOI: 10.1063/1.5009617.
13. **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. DOI: 10.1063/5.0022536.
14. **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. DOI: 10.1073/pnas.2118490118.
15. **Лупарев Н.В., Сорокин Б.П., Аксененков В.В.** Получение и исследование тонких пленок нитрида алюминия-скандия в составе пьезоэлектрических слоистых структур с подложками из синтетического монокристалла алмаза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 77-84. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6312.
16. **Akiyama M., Kamohara T., Kano K., Teshigahara A., Takeuchi Y., Kawahara N.** Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 593-596. DOI: 10.1002/adma.200802611.

REFERENCES

1. **Syassen K.** Ruby under pressure. *High Pressure Res.* 2008. V. 28. N 2. P. 75–126. DOI: 10.1080/08957950802235640.
2. **Popov M.** Pressure measurements from Raman spectra of stressed diamond anvils. *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 5509-5514. DOI: 10.1063/1.1712018.
3. **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 Appl. Geophys.* 1993. V. 141. P. 341-377. DOI: 10.1007/978-3-0348-5108-4_8.
4. **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. DOI: 10.1016/j.pepi.2014.05.006.
5. **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. DOI: 10.1016/S0031-9201(96)03171-8.
6. **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. DOI: 10.2138/am-2000-2-303.
7. **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. DOI: 10.2138/am-1998-11-1226.
8. **Jacobsen S.J., Reichmann H.J., Kantor A., Spetzler H.A.** In: *Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications.* Elsevier. 2005. P. 25–48. DOI: 10.1016/B978-044451979-5.50004-1.
9. **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. DOI: 10.1107/S0021889806045523.
10. **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. DOI: 10.1063/1.3013587.
11. **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. DOI: 10.1063/1.5046311.
12. **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. DOI: 10.1063/1.5009617.
13. **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. DOI: 10.1063/5.0022536.
14. **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. DOI: 10.1073/pnas.2118490118.
15. **Luparev N.V., Sorokin B.P., Akseenkov V.V.** Synthesis and research of aluminum-scandium nitride thin films as a part of piezoelectric layered structures based on the synthetic diamond single crystalline substrates. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 12. P. 77-84 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6312.
16. **Akiyama M., Kamohara T., Kano K., Teshigahara A., Takeuchi Y., Kawahara N.** Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 593-596. DOI: 10.1002/adma.200802611.

17. 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. DOI: 10.1063/5.0038867.
18. Голованов А.В., Лупарев Н.В., Сорокин Б.П. Модификация алмазной поверхности при фотолитографии, плазмохимической чистке и магнетронном осаждении. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 49-56. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6232.
19. Shvyd'ko Yu., Stoupin S., Blank V., Terentyev S. Near-100% Bragg reflectivity of X-rays. *Nature Photonics.* 2011. V. 5. P. 539–542. DOI: 10.1038/NPHOTON.2011.197.
20. Blank V., Popov M., Buga S. Is C60 fullerite harder than diamond? *Phys. Lett. A.* 1994. V. 188. P. 281-286. DOI: 10.1016/0375-9601(94)90451-0.
21. Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Теличко А.В., Гордеев Г.И., Бурков С.И., Бланк В.Д. Исследования многочастотных СВЧ акустических резонаторов на основе слоистой пьезоэлектрической структуры “Me1/AlN/Me2/(100) алмаз”. *Акуст. журн.* 2015. Т. 61. № 4. С. 464–476. DOI: 10.7868/S0320791915030168.
22. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Kuznetsov M.S., Telichko A.V., Burkov S.I. Experimental investigation of the linear and nonlinear elastic properties of synthetic diamond single crystal. *J. Siber. Fed. Univ. Math. Phys.* 2013. V. 6. N 1. P. 120–126.
17. 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. DOI: 10.1063/5.0038867.
18. Golovanov A.V., Luparev N.V., Sorokin B.P. Modification of diamond surface during photolithography, plasma-chemical cleaning, and magnetron deposition. *ChemChemTech [Изв. Высш. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 11. P. 49-56 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6232.
19. Shvyd'ko Yu., Stoupin S., Blank V., Terentyev S. Near-100% Bragg reflectivity of X-rays. *Nature Photonics.* 2011. V. 5. P. 539–542. DOI: 10.1038/NPHOTON.2011.197.
20. Blank V., Popov M., Buga S. Is C60 fullerite harder than diamond? *Phys. Lett. A.* 1994. V. 188. P. 281-286. DOI: 10.1016/0375-9601(94)90451-0.
21. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Telichko A.V., Gordeev G.I., Burkov S.I., Blank V.D. Study of high-overtone bulk acoustic resonators based on the Me1/AlN/Me2/(100) diamond piezoelectric layered structure. *Acoust. Phys.* 2015. V. 61. P. 422-433. DOI: 10.1134/S106377101503015X.
22. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Kuznetsov M.S., Telichko A.V., Burkov S.I. Experimental investigation of the linear and nonlinear elastic properties of synthetic diamond single crystal. *J. Siber. Fed. Univ. Math. Phys.* 2013. V. 6. N 1. P. 120–126.

Поступила в редакцию 30.06.2022

Принята к опубликованию 27.09.2022

Received 30.06.2022

Accepted 27.09.2022