

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ АКУСТОЭЛЕКТРОННОГО СЕНСОРА НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТВОРОВ И СУСПЕНЗИЙ

Б.П. Сорокин, Д.В. Яшин, Н.О. Асафьев, М.А. Хасков, Н.В. Лупарев

Борис Павлович Сорокин (ORCID 0000-0002-6538-459X)*, Дмитрий Вадимович Яшин (ORCID 0000-0002-5287-2738)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

Московский физико-технический институт (НИУ), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Российская Федерация, 141701

E-mail: bpsorokin1953@yandex.ru*, iashin.dv@phystech.edu

Никита Олегович Асафьев (ORCID 0000-0002-7040-3636), Максим Александрович Хасков (ORCID 0000-0003-1254-6054), Николай Викторович Лупарев (ORCID 0000-0002-2450-9771)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: asafev.no@phystech.edu, khaskov@tisnum.ru, luparev@gmail.com

Впервые для исследования растворов и суспензий применен акустоэлектронный сенсор на алмазной подложке со структурой "Al/Al_{0,72}Sc_{0,28}N/Mo/(100) алмаз" с продольной объемной акустической волной в качестве операционной моды и с частотами СВЧ диапазона вплоть до 9 ГГц. Конструкция сенсора исключала воздействие исследуемых жидкостей на чувствительный элемент - тонкопленочный пьезоэлектрический преобразователь Al/Al_{0,72}Sc_{0,28}N/Mo. Используя акустические обертоны в окрестности частот 4,8, 5,6 и 9,3 ГГц, было исследовано изменение информативных параметров сенсора (амплитуда, добротность, коэффициент отражения) в результате нанесения водных растворов хлорида натрия (вплоть до концентрации насыщенного раствора) или глицерина (0 - 100 масс.%), а также осажденной суспензии с углеродными нанотрубками (УНТ). Обнаружено монотонное уменьшение информативных параметров сенсора с ростом концентрации растворов, а также при переходе от жидкой фракции суспензии к осушенному состоянию. Нагрузка сенсора образцами водных растворов NaCl и глицерина, или суспензии с УНТ не привела к сильному уменьшению добротности СВЧ сигнала. Для данного типа сенсора реальная точность измерения концентрации растворенного вещества на примере водных растворов хлорида натрия или глицерина составила ~1 масс.%. Минимальная проба исследованных растворов, приводящая к изменению информативных параметров сенсора, для воды оказалась равной ~0,8 мг (~8·10⁻⁴ мл). Применение монокристаллического синтетического алмаза Па типа в качестве подложки сенсора обеспечивает высокую химическую и биологическую инертность рабочей поверхности, стойкость к температурным нагрузкам и абразивному износу и возможность многократного применения.

Ключевые слова: акустоэлектронный сенсор жидкости, СВЧ, объемная акустическая волна, водный раствор хлорида натрия, глицерин, суспензия с углеродными нанотрубками

Для цитирования:

Сорокин Б.П., Яшин Д.В., Асафьев Н.О., Хасков М.А., Лупарев Н.В. Применение СВЧ акустоэлектронного сенсора на алмазной подложке для анализа химического состава растворов и суспензий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 12. С. 41–50. DOI: 10.6060/ivkkt.20256812.17y.

For citation:

Sorokin B.P., Yashin D.V., Asafiev N.O., Khaskov M.A., Luparev N.V. Application of a microwave acoustoelectronic sensor on a diamond substrate for the analysis of the chemical composition of solutions and suspensions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 12. P. 41–50. DOI: 10.6060/ivkkt.20256812.17y.

APPLICATION OF A MICROWAVE ACOUSTOELECTRONIC SENSOR ON A DIAMOND SUBSTRATE FOR THE ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF SOLUTIONS AND SUSPENSIONS

B.P. Sorokin, D.V. Yashin, N.O. Asafiev, M.A. Khaskov, N.V. Luparev

Boris P. Sorokin (ORCID 0000-0002-6538-459X)*, Dmitriy V. Yashin (ORCID 0000-0002-5287-2738)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of National Research Centre «Kurchatov Institute», Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

Moscow Institute of Physics and Technology (MIPT), Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, 141701, Russia

E-mail: bpsorokin1953@yandex.ru*, iashin.dv@phystech.edu

Nikita O. Asafiev (ORCID 0000-0002-7040-3636), Maksim A. Khaskov (ORCID 0000-0003-1254-6054), Nikolay V. Luparev (ORCID 0000-0002-2450-9771)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of National Research Centre «Kurchatov Institute», Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: asafev.no@phystech.edu, khaskov@tisnum.ru, luparev@gmail.com

For the first time, an acoustoelectronic sensor on a diamond substrate with the "Al/Al_{0.72}Sc_{0.28}N/Mo/(100) diamond" structure using a longitudinal bulk acoustic wave as an operating mode on microwave frequency band up to 9 GHz has been applied for studying solutions and suspensions. The sensor design excluded the effect of the studied liquids on the sensing element as a thin-film piezoelectric transducer Al/Al_{0.72}Sc_{0.28}N/Mo. Using acoustic overtones in the vicinity of frequencies of 4.8, 5.6 and 9.3 GHz, the change in the informative parameters of the sensor (amplitude, quality factor, reflection coefficient) was investigated as a result of applying aqueous solutions of sodium chloride (up to the concentration of a saturated solution) or glycerin (0 - 100 wt.%), as well as a precipitated suspension with carbon nanotubes (CNTs). A monotonous decrease in the informative parameters of a sensor was found with an increase in the concentration of solutions, as well as during the transition from the liquid fraction of the suspension to the dried one. Loading the sensor with samples of aqueous solutions of NaCl and glycerin, or suspensions with CNT did not lead to a significant decrease in the quality of the microwave signal. For this type of sensor, the actual accuracy of measuring the concentration of solute using aqueous solutions of sodium chloride or glycerin as an example was ~1 wt.%. The minimum sample of the studied solutions, leading to a change in the informative parameters of the sensor, for water turned out to be ~0.8 milligrams (~8·10⁻⁴ ml). The use of type IIa single crystalline synthetic diamond as a sensor substrate ensures high chemical and biological stability of the operation surface, resistance to temperature loads and abrasive wear, and the possibility of repeated use.

Keywords: acoustoelectronic sensor of liquids, microwave band, bulk acoustic wave, aqueous sodium chloride solution, glycerin, suspension with carbon nanotubes

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых методов экспресс-анализа состава растворов с различной концентрацией фракций при минимальном количестве исследуемого вещества представляет интерес для химии и химических производств, где применяются различные технологические жидкости, защиты окружающей

среды и т.п. Основой многих технологических жидкостей, растворов для фармакологии и др. является вода. Свойства воды, растворов на ее основе и условий образования льда исследованы в работах [1-3]. Исследования проводились такими методами, как рамановская спектроскопия [4, 5], рентгеновская абсорбционная спектроскопия [6], дифференциальная сканирующая калориметрия высокого

давления [7] и т.д. Обзор сенсоров проводимости электролитов представлен авторами [8]. Однако при контакте измерительных электродов с исследуемым объектом кондуктометрических [8] или емкостных [9] датчиков для жидкостей возникает деградация таких устройств. Данная проблема особенно актуальна при анализе свойств агрессивных сред или сред, находящихся в экстремальных условиях при высоких давлениях или температурах. От недостатков такого рода, во многом, свободны сенсоры на акустических волнах [10]. Интерес к разработке таких устройств заметно увеличился в последние годы. В работах [11, 12] описаны акустоэлектронные сенсоры бензина с применением различных акустических мод. Авторы [13] исследовали применение сенсора на объемных акустических волнах (ОАВ) для анализа вязкости ньютоновских и неньютоновских жидкостей. В работах [14, 15] описаны акустоэлектронные сенсоры на волнах Лэмба в качестве операционных мод для исследования фазового перехода "вода-лед" и детектирования электрических характеристик проводящих жидкостей. Авторы [16] предложили использовать акустические волны с поляризацией в плоскости пластины для селективного определения вязкости жидкостей. В работе [17] для этой же цели предлагается использовать пьезоэлектрическую слоистую структуру. В описанных в работах [11-17] акустоэлектронных сенсорах использованы акустические волны, возбуждаемые на частотах в несколько МГц, а конструкция сенсоров исключала непосредственное влияние жидкостей на электродные структуры. Можно указать, что применение акустоэлектронных сенсоров позволяет исследовать электрические, диэлектрические и физико-химические свойства полярных и неполярных жидкостей. Подобные сенсоры также используются для исследования наносuspensions [18]. Чем выше операционная частота сенсора, тем потенциально выше его чувствительность. Поэтому интерес к использованию СВЧ акустоэлектронных сенсоров различного назначения только растет [19].

В качестве одного из объектов исследования нами использована суспензия, включающая в себя сверхдлинные углеродные нанотрубки (УНТ). Уникальные свойства УНТ открывают перспективы их использования в биосенсорах, химических источниках тока, солнечных элементах, в качестве наполнителей нанокомпозитов и т.п. [20, 21]. Данный объект перспективен также как прекурсор для синтеза сверхтвердых материалов при высоких давлениях и температурах.

Цель работы: применение СВЧ акустоэлектронного сенсора на алмазной подложке для исследования растворов и суспензий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов для применения тестовых растворов использовали дистиллированную воду, порошок NaCl (х.ч.) и глицерин $C_3H_5(OH)_3$ (ч.д.а.). Изготовлены растворы NaCl с концентрациями 0, 1, 3, 5, 19, 15, 19 масс.% и насыщенный раствор NaCl (> 25 масс.%), растворы глицерина с концентрациями 0, 3, 9, 19, 34, 49, 74, 88 и 100 масс.%. Для исследований растворов и суспензий применяли корпусированный СВЧ акустоэлектронный сенсор со структурой "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" (ASN – пьезоэлектрик нитрид алюминия-скандия $Al_{0,72}Sc_{0,28}N$) (рис. 1а). Для уменьшения рассогласования СВЧ тракта и чувствительного элемента межсоединения внутри корпуса выполняли с помощью SMA разъемов и СВЧ кабеля марки RG405. В качестве подложки чувствительного элемента использовали пластину из синтетического монокристаллического алмаза Па типа с ориентацией (100), выращенного методом температурного градиента при высоких температуре и давлении в ФГБНУ ТИСНУМ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [22]. Чувствительный элемент находился на верхней поверхности корпуса, на нижнюю поверхность алмазной подложки методом магнетронного напыления наносили тонкопленочный пьезоэлектрический преобразователь (ТПП) со структурой Al/ASN/Mo. Магнетронное распыление проводили при помощи установки AJA Orion 8 через фотолитографические масочки. Пленки Al и Mo напыляли в условиях высокого вакуума. Для нанесения пленки ASN использовали две мишени из алюминия и скандия в атмосфере N_2/Ar , давление при осаждении составляло 3 мТорр. Плазмообразующий газ аргон подавался непосредственно в рабочий зазор магнетрона, реактивный газ азот – в область подложкодержателя с образцами. Расход рабочего газа составлял 20 см³/мин, мощность магнетрона для распыления Al – 300 Вт, для распыления Sc требуемой концентрации 28% выбирали мощность магнетрона 116 Вт. Смещение на подложку не подавали. Состав пленки ASN определяли при помощи метода рентгеновской дифракции (установка Empyrean Panalytic). На рентгенограмме наблюдали преимущественный рефлекс (002), а также рефлексы (101) и (102). Последние отвечали за наклонное расположение некоторых кристаллитов.

Были рассчитаны параметры решетки a и c структуры типа вюрцита. Из соотношения c/a , используя результаты работы [23], определяли содержание Sc , которое в данной пленке составило 28%. Толщины пленок измеряли методом атомно-силовой микроскопии (установка Integra Prima (NT-MDT)). Погрешность метода составляет ± 2 нм. Ориентация нарастающих кристаллитов пленки ASN преимущественно перпендикулярна поверхности алмазной подложки, поэтому при воздействии переменного электрического поля в подложке возбуждается продольная акустическая волна (L-OAB), непосредственно взаимодействующая с объектом исследования. Благодаря выбранной конструкции ТПП был полностью защищен от воздействия исследуемой жидкости, которую наносили на свободную верхнюю поверхность алмазной подложки (рис. 1б). Важно подчеркнуть, что алмаз биологически и химически инертен, что позволяет применять сенсор данной конструкции для исследований широкого круга объектов.

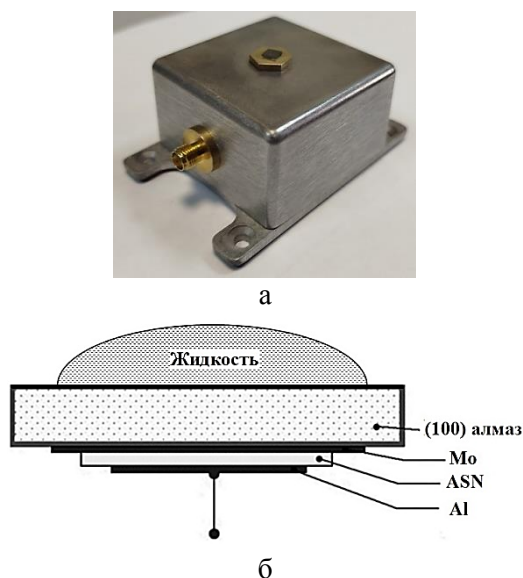


Рис. 1. Корпусированный СВЧ акустоэлектронный сенсор (а) и схема чувствительного элемента (б)

Fig. 1. A view of an enclosed microwave acoustoelectronic sensor (a) and a sketch of a sensitive element (b)

Толщины пленок в структуре Al/ASN/Mo имели значения 177/1900/122 нм, толщина и поперечные размеры алмазной подложки составляли 503 мкм и 4×4 мм² соответственно. Алмазная подложка с напыленным ТПП представляла собой многообертоновый композитный резонатор с операционной модой типа L-OAB, возбуждаемый в широкой СВЧ области, так что число акустических обертонов может достигать сотен и тысяч единиц. Площадь активной зоны (апертура) имела значение

~ 10000 мкм², поэтому площадь исследуемого объекта должна быть больше апертуры.

Исследование амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) проводили с помощью векторного анализатора цепей Agilent E5071C ENA (ВАЦ) в однопортовом режиме. В качестве исходной измеряемой величины служил комплексный коэффициент отражения $S_{11}(f)$, из которого с использованием программного обеспечения ВАЦ определяли $Z_{11}(f)$ – суммарный электрический импеданс. Используя процедуру вычитания фона в окрестности антирезонансной частоты n -го обертона $f_{a,n}$, с помощью соотношения

$$|Z_{11e}(f_{a,n})| = |Z_{11}(f_{a,n}) - Z'_{11}(f'_n)| \quad (1)$$

вычисляли $Z_{11e}(f_{a,n})$ – "очищенный" электрический импеданс, принимаемый за полезный сигнал. Величину $Z'_{11}(f'_n)$ измеряли на частоте f'_n , удаленной от $f_{a,n}$. Полученная частотная зависимость $Z_{11e}(f)$ была использована для определения электрической добротности резонансных пиков стандартным методом расчета, исходя из соотношения

$$Q_{n(-3 \text{ dB})} = \frac{f_{a,n}}{\Delta f_{(-3 \text{ dB})}}, \quad (2)$$

где ширину полосы пропускания $\Delta f_{(-3 \text{ dB})}$ определяли относительно максимума функции $Z_{11e}(f_{a,n})$ на уровне -3 дБ. Также регистрировали изменение коэффициента отражения $\Delta S_{11} = S_{11}^{\text{фон}} - S_{11}^{\text{обертон}}$. Более подробно методика СВЧ измерений акустических параметров ОАВ-резонаторов описана в работах [24–26].

Порядок выполнения экспериментов состоял в следующем: (1) вначале измеряли исходную АЧХ сенсора и выбирали контрольные обертоны. Для данного сенсора наиболее эффективным было возбуждение обертонов в окрестности частот 4,8 и 5,6 ГГц; (2) исследовали изменения АЧХ контрольных обертонов после нанесения дистиллированной воды; (3) исследовали изменения АЧХ контрольных обертонов после нанесения одной или нескольких капель последовательного ряда водных растворов NaCl и глицерина. Все эксперименты проводили при фиксированной температуре $23 \pm 0,5$ °С. Для лучшего смешивания растворы глицерина предварительно обрабатывали в ультразвуковой ванне. Водные растворы NaCl и глицерина использовали для калибровки сенсора. Минимальные и максимальные объемы аналита составляли от $8 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ мл.

Кроме того, изготовили и исследовали образец в виде суспензии с ультрадлинными углеродными нанотрубками [27] и составом, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

Состав суспензии с УНТ

Table 1. Composition of the suspension with CNT

Компонент	Концентрация, масс. %
УНТ	3,36
Лаурилсульфат натрия	3,36
Поливиниловый спирт	8,51
Дистиллированная вода	84,77

В процессе приготовления суспензии подвергалась механическому перемешиванию ультразвуковым зондом SONICS/CV334 с введением суммарной энергии 50 Дж на 1 мг УНТ с целью диспергирования нанотрубок. В ходе эксперимента измеряли показания сенсора сразу после нанесения на него данной суспензии, а также после ее сушки, в результате которой на алмазной поверхности сенсора образовывался упругий слой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Информативными параметрами сенсора являются изменение амплитуды сигнала $\text{Re}Z_{11e}(f)$, его добротности Q и коэффициента отражения ΔS_{11} в результате взаимодействия с исследуемыми объектами. В случае ненагруженного сенсора для обертона на частоте 4,8 ГГц данные параметры составляли значения $\text{Re}Z_{11e} = 2,7$ Ом, $Q = 7600$, $\Delta S_{11} = 0,64$, а для обертона на частоте 5,6 ГГц – $\text{Re}Z_{11e} = 0,17$ Ом, $Q = 11400$, $\Delta S_{11} = 0,56$.

На рис. 2 представлены результаты изменения параметров ОАВ-сенсора на алмазной подложке вследствие нанесения воды и водных растворов NaCl различной концентрации для обертонов, близких к 4,8 и 5,6 ГГц.

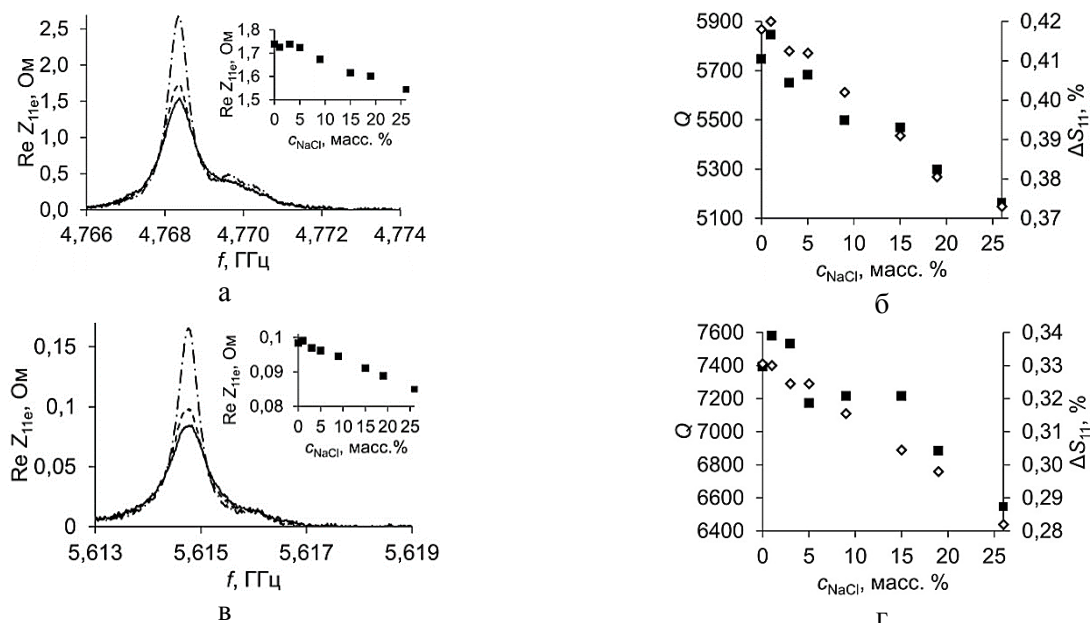


Рис. 2. Изменение параметров сенсора вследствие нанесения водных растворов NaCl различной концентрации (масс.%): изменения амплитуды и формы сигнала от концентрации NaCl для обертонов, близких к 4,8 (а) и 5,6 ГГц (в). Зависимости амплитуды сигнала от концентрации растворов показаны на вставках к рис. 2а и 2в. Штрихпунктирная линия – свободный сенсор, штриховая – сенсор, нагруженный водой, сплошная – сенсор, нагруженный насыщенным раствором NaCl (>25 масс.%); зависимости добротности (черные квадраты) и коэффициента отражения (открытые ромбы) сенсора от концентрации раствора NaCl на частотах 4,8 (б) и 5,6 ГГц (г)

Fig. 2. The changes in sensor parameters due to the application of aqueous NaCl solutions of different concentrations: changes in the amplitude and waveform of a signal from the NaCl concentration (wt.%) for overtones close to 4.8 (a) and 5.6 GHz (b). The dependences of the signal amplitude on the concentration of solutions are shown in inserts of figs 2a and 2b. The dash line corresponds to a free sensor, the dotted one corresponds to a sensor loaded with a pure water, the solid one corresponds to a sensor loaded with saturated NaCl solution (>25 wt.%); the dependences of the Q -factors (black squares) and reflection coefficients (open rhombs) of the sensor on the concentration of NaCl solution at frequencies of 4.8 (б) and 5.6 GHz (г)

Обнаружено, что значения амплитуды сигнала, добротности и коэффициента отражения закономерно уменьшаются с ростом концентрации соли в растворе для обоих обертонов. Аналогичные результаты получены для растворов глицерина

(рис. 3). Результаты, полученные на разных обертонах, качественно и количественно аналогичны, что служит подтверждением надежности данных.

Результаты измерения сенсором суспензии с УНТ представлены на рис. 4 и в табл. 2.

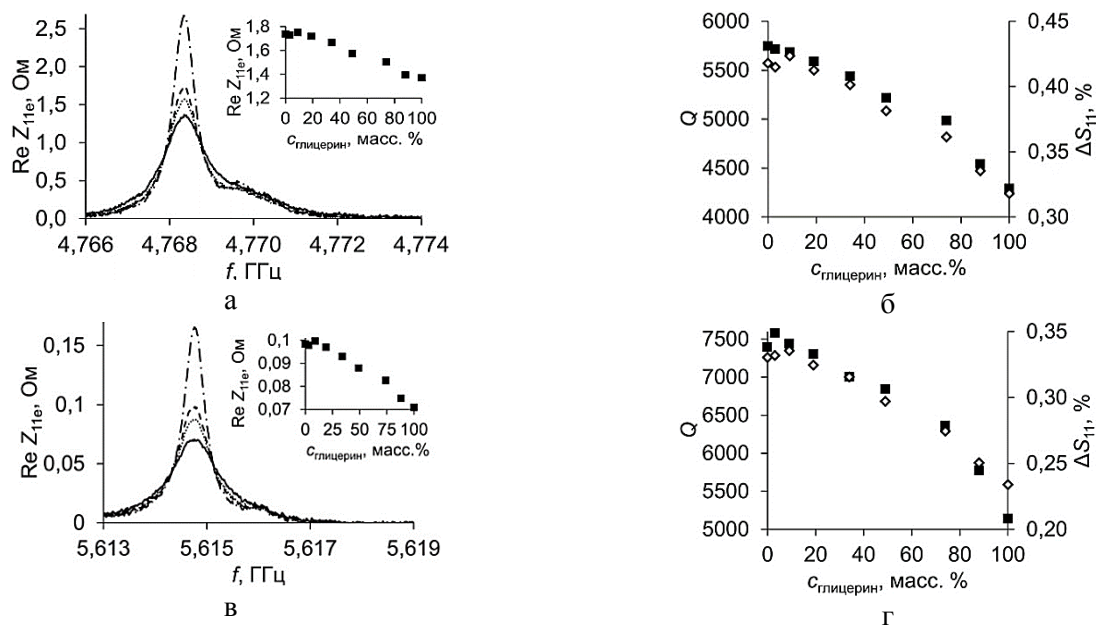


Рис. 3. Изменение параметров сенсора вследствие нанесения водных растворов глицерина различной концентрации (масс.%): изменения амплитуды и формы сигнала от концентрации глицерина для обертонов, близких к 4,8 (а) и 5,6 ГГц (в). Зависимости амплитуды сигнала от концентрации растворов показаны на вставках к рис. 3а и 3в. Штрихпунктирная линия – свободный сенсор; штриховая – сенсор, нагруженный водой; точечная – сенсор, нагруженный раствором с содержанием глицерина 49%, сплошная – сенсор, нагруженный чистым глицерином; зависимости добротности (черные квадраты) и коэффициента отражения (открытые ромбы) сенсора от концентрации раствора глицерина на частотах 4,8 (б) и 5,6 ГГц (г)

Fig. 3. The changes in sensor parameters due to the application of aqueous solutions of glycerin of different concentrations (wt%): changes in the amplitude and waveform of a signal from the concentration of glycerin for overtones close to 4.8 (a) and 5.6 GHz (в). The dependences of the signal amplitude on the concentration of solutions are shown in inserts of figs 3a and 3в. The dash line corresponds to a free sensor, the streak one corresponds to a sensor loaded with a pure water, the dotted one corresponds to a sensor loaded with a solution of 49 wt% glycerin, the solid one corresponds to a sensor loaded with a pure glycerin; dependences of the Q-factor (black squares) and reflection coefficient (open rhombs) of the sensor on the concentration of the glycerin solution at frequencies of 4.8 (б) and 5.6 GHz (г)

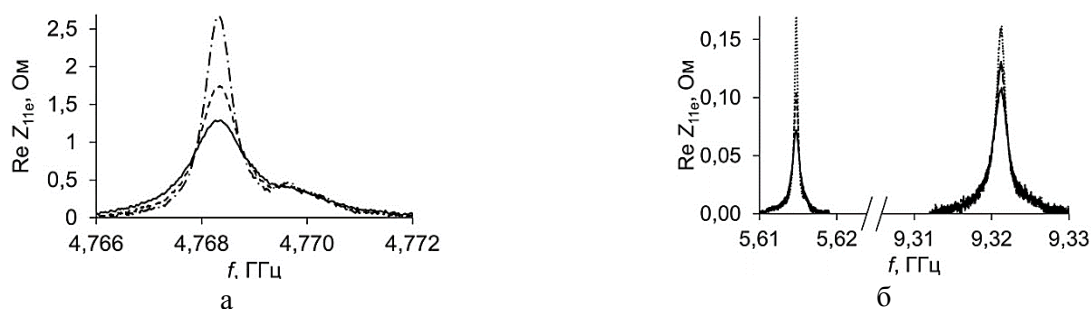


Рис. 4. Изменение амплитуды и формы сигнала сенсора в результате нанесения суспензии с УНТ для обертонов, близких к 4,8 ГГц (а), 5,6 ГГц и 9,3 ГГц (б). Штрихпунктирная линия – свободный сенсор, штриховая – сенсор, нагруженный жидкой суспензией, сплошная – сенсор, нагруженный высохшей суспензией

Fig. 4. The change in the amplitude and waveform of a sensor's signal as a result of loading a suspension with CNT for overtones close to 4.8 GHz (а), 5.6 GHz and 9.3 GHz (б) where the dash line corresponds to a free sensor, the streak one corresponds to a sensor loaded with a liquid suspension, the solid one corresponds to a sensor loaded with a dried suspension

Как следует из рис. 4 и табл. 2, измерения были сделаны на 3-х обертонах вплоть до 9,3 ГГц. Изменения всех параметров сенсора хорошо заметны и состояли в последовательном уменьшении при сравнении ненагруженного, жидкого и сухого состояний образца. Различия между жидким и сухим состояниями обусловлены удалением из образца растворителя – воды. Так для обертона 4,8 ГГц

уменьшение сигнала $Re Z_{11e}$, добротности Q и коэффициента отражения ΔS_{11} относительно ненагруженного состояния, принятого за 100%, составило 63%, 72%, 66% для жидкой и 48%, 54%, 48% для сухой суспензии соответственно. Примерно в тех же пропорциях происходило изменение параметров сенсора, измеренных на обертонах 5,6 и 9,3 ГГц.

Для анализа полученных данных по двум типам водных растворов удобно представить изменения параметров сенсора (в %) в сравнении с литературными данными по изменениям плотности и вязкости таких растворов в пределах изменения исследованных концентраций (табл. 3).

Анализируя данные табл. 3, можно сделать вывод, что изменения параметров сенсора, скорее всего, обусловлены изменениями плотности и упругости исследованных растворов, а не изменениями вязкости, поскольку для водного раствора глицерина эта величина изменяется в ~ 1500 раз.

Минимальная проба исследованных растворов, приводящая к изменению информативных параметров сенсора, оказалась равной $\sim 0,8$ мг. Для дистиллированной воды в пересчете на объем значение минимальной пробы составило $8 \cdot 10^{-4}$ мл.

Таблица 2

Результаты измерений параметров сенсора при нагружении суспензией с УНТ

Table 2. The changes of sensor parameters when loaded with a CNT suspension

Частота, ГГц	Состояние образца	$\text{Re}Z_{11e}$, Ом	Q	ΔS_{11} , %
4,8	Чистая поверхность	2,7	7600	0,64
	Жидкая суспензия	1,7	5500	0,42
	Сухая суспензия	1,3	4100	0,31
5,6	Чистая поверхность	0,17	11700	0,57
	Жидкая суспензия	0,1	7800	0,35
	Сухая суспензия	0,07	5300	0,23
9,3	Чистая поверхность	0,16	6900	0,33
	Жидкая суспензия	0,13	5600	0,27
	Сухая суспензия	0,11	4700	0,24

Таблица 3

Изменения параметров сенсора в сравнении с литературными данными по изменениям плотности и вязкости водных растворов NaCl и глицерина в пределах исследованных концентраций
Table 3. The changes in sensor parameters in comparison with literature data on changes in density and viscosity of aqueous solutions of NaCl and glycerin within the studied concentrations

Водный раствор NaCl (0-26%)				
Частота, ГГц	Изменение добротности, %	Изменение коэффициента отражения, %	Изменение плотности, %	Изменение вязкости, сП
4,8	10,2	10,8	19,7 [28]	1,005-1,92 [29]
5,6	11,5	14,7		
Водный раствор глицерина (0-100%)				
4,8	25,3	23,9	26,1 [28]	1,005-1499 [30]
5,6	30,5	29,2		

Сдвиг частот обертонов как в случае суспензии с УНТ, так и водных растворов NaCl и глицерина, в пределах аппаратной чувствительности метода не наблюдался. Данное обстоятельство, вероятно, связано с большим различием акустических импедансов $Z = \rho V_L$ алмаза и исследованных сред (ρ – плотность, V_L – скорость продольной объемной акустической волны в алмазе или образцах). Например, для L-OAB алмаза в направлении [100] и L-OAB в дистиллированной воде выполняется $Z_{\text{алм}} = 61,6 \cdot 10^6$ и $Z_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^6$ кг/м²·с. В результате массовая/импедансная нагрузка на алмазный сенсор слишком мала, чтобы привести к смещению резонансных частот обертонов.

Отметим, что нагрузка сенсора образцами водных растворов NaCl и глицерина или суспензии с УНТ не привела к сильному уменьшению добротности СВЧ сигнала. Данное обстоятельство важно с точки зрения выбора иммерсионных жидкостей для акустической микроскопии.

Сравним наши результаты с известными из литературы. Для анализа жидкостей при помощи

акустоэлектронных сенсоров обычно в качестве операционных мод используют ПАВ-, сдвиговые ОАВ- или SH-волны на частотах в единицы – десятки МГц в конфигурации линии задержки. В работе [16] на основе SH-волн в пластине кварца были разработаны селективные сенсоры вязкости. Их тестирование также проводилось на растворах NaCl и глицерина. Было зафиксировано изменение коэффициента отражения с изменением концентраций растворов. Чувствительность сенсоров к вязкости η составила 0,3 дБ/сП при 1-20 сП; 0,12 дБ/сП при 20-100 сП и 0,015 дБ/сП при 100-1500 сП. В работе [17] аналогичные исследования проводились, используя сенсор на волнах Лэмба в слоистой структуре. В этом случае чувствительность составила 0,26 дБ/сП при $\eta = 1-20$ сП; 0,087 дБ/сП при $\eta = 20-100$ сП и 0,013 дБ/сП при 100-1500 сП. В отличие от рассмотренных работ, в нашей в качестве операционной моды сенсора в конфигурации ОАВ-резонатора использована L-OAB с частотами до 9 ГГц, и прямое сравнение численных результатов некорректно.

ВЫВОДЫ

Впервые для исследования растворов и суспензий применен акустоэлектронный сенсор на алмазной подложке со структурой "Al/Al_{0,72}Sc_{0,28}N/Mo/(100) алмаз" с продольной объемной акустической волной в качестве операционной моды и с частотами СВЧ диапазона вплоть до 9 ГГц.

Реальная точность измерения концентрации растворенного вещества на примере водных растворов хлорида натрия или глицерина составила ~1 масс.% для данного сенсора.

Минимальная проба исследованных растворов, приводящая к изменению информативных параметров сенсора, для воды оказалась равной ~0,8 мг (~8·10⁻⁴ мл).

Применение монокристаллического алмаза в качестве подложки сенсора обеспечивает высокую химическую и биологическую инертность рабочей поверхности, стойкость к температурным нагрузкам и абразивному износу, и возможность многократного применения.

Исследовано изменение информативных параметров сенсора в результате нанесения суспензии с углеродными нанотрубками.

Нагрузка сенсора образцами водных растворов NaCl и глицерина или суспензии с УНТ не привела к сильному уменьшению добротности СВЧ сигнала.

Результаты будут полезны для исследователей, студентов и аспирантов в области физической акустики и сенсоров, технологий наноструктурированных углеродных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 25-43-00107 от 26 декабря 2024 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 within the framework of the scientific project No. 25-43-00107 from December 26, 2024. The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the Federal State Budgetary Scientific Institution (TISNCM).

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Jinesh K.B., Frenken J.W.M. Experimental evidence for ice formation at room temperature. *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. P. 036101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.036101.
2. Kringle L., Thornley W.A., Kay B.D., Kimmel G.A. Reversible structural transformations in supercooled liquid water from 135 to 245 K. *Science*. 2020. V. 369. P. 1490-1492. DOI: 10.1126/science.abb7542.
3. Myint P. C., Belof J. Rapid freezing of water under dynamic compression. *J. Phys. Condens. Matter*. 2018. V. 30. P. 233002. DOI: 10.1088/1361-648X/aac14f.
4. Pradzynski C.C., Forck R.M., Zeuch T., Slavicek P., Buck U. A fully size-resolved perspective on the crystallization of water clusters. *Science*. 2012. V. 337. P. 1529-1532. DOI: 10.1126/science.1225468.
5. Chakraborty S., Kahan T.F. Physical characterization of frozen aqueous solutions containing sodium chloride and humic acid at environmentally relevant temperatures. *ACS Earth Space Chem.* 2020. V. 4. P. 305-310. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00319.
6. Parent P., Laffon C., Mangeney C., Bournel F., Tronc M. Structure of the water ice surface studied by x-ray absorption spectroscopy at the O K-edge. *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. P. 10842-10851. DOI: 10.1063/1.1519256.
7. Zhu S., Bulut S., Le Bail A., Ramaswamy H.S. High-pressure differential scanning calorimetry (DCS): Equipment and technique validation using water-ice phase transition data. *J. Food Process Eng.* 2004. V. 27. P. 359-376. DOI: 10.1111/j.1745-4530.2004.00471.x.
8. Thirstrup C., Deleebeeck L. Review on electrolytic conductivity sensors. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2021. V. 70. P. 1008222. DOI: 10.1109/TIM.2021.3083562.

REFERENCES

1. Jinesh K.B., Frenken J.W.M. Experimental evidence for ice formation at room temperature. *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. P. 036101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.036101.
2. Kringle L., Thornley W.A., Kay B.D., Kimmel G.A. Reversible structural transformations in supercooled liquid water from 135 to 245 K. *Science*. 2020. V. 369. P. 1490-1492. DOI: 10.1126/science.abb7542.
3. Myint P. C., Belof J. Rapid freezing of water under dynamic compression. *J. Phys. Condens. Matter*. 2018. V. 30. P. 233002. DOI: 10.1088/1361-648X/aac14f.
4. Pradzynski C.C., Forck R.M., Zeuch T., Slavicek P., Buck U. A fully size-resolved perspective on the crystallization of water clusters. *Science*. 2012. V. 337. P. 1529-1532. DOI: 10.1126/science.1225468.
5. Chakraborty S., Kahan T.F. Physical characterization of frozen aqueous solutions containing sodium chloride and humic acid at environmentally relevant temperatures. *ACS Earth Space Chem.* 2020. V. 4. P. 305-310. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00319.
6. Parent P., Laffon C., Mangeney C., Bournel F., Tronc M. Structure of the water ice surface studied by x-ray absorption spectroscopy at the O K-edge. *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. P. 10842-10851. DOI: 10.1063/1.1519256.
7. Zhu S., Bulut S., Le Bail A., Ramaswamy H.S. High-pressure differential scanning calorimetry (DCS): Equipment and technique validation using water-ice phase transition data. *J. Food Process Eng.* 2004. V. 27. P. 359-376. DOI: 10.1111/j.1745-4530.2004.00471.x.
8. Thirstrup C., Deleebeeck L. Review on electrolytic conductivity sensors. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2021. V. 70. P. 1008222. DOI: 10.1109/TIM.2021.3083562.

9. Kumar B., Rajita G., Mandal N. A review on capacitive-type sensor for measurement of height of liquid level. *Meas. Control*. 2014. V. 47. P. 219-224. DOI: 10.1177/0020294014546943.
10. Ballantine D.S., Jr, White R.M., Martin S.J., Ricco A.J., Zellers E.T., Frye G.C., Wohltjen H. Acoustic wave sensors: theory, design and physico-chemical applications. Elsevier. 1996. DOI: 10.1016/B978-0-12-077460-9.X5000-X.
11. Zaitsev B.D., Teplykh A.A., Borodina I.A., Kuznetsova I.E., Verona E. Gasoline sensor based on piezoelectric lateral electric field excited resonator. *Ultrasonics*. 2017. V. 80. P. 96-100. DOI: 10.1016/j.ultras.2017.05.003.
12. Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Seleznev E.P., Verona E. Gasoline identifier based on SH0 plate acoustic waves. *Ultrasonics*. 2016. V. 70. P. 34-37. DOI: 10.1016/j.ultras.2016.04.016.
13. Pu Y.Y., O'Shea N., Hogan S.A., Tobin J.T. Assessment of a solid-state bulk acoustic wave sensor to measure viscosity of Newtonian and Non-Newtonian fluids under static and flow conditions. *J. Food Eng.* 2020. V. 277. P. 109917. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2020.109917.
14. Anisimkin V., Kolesov V., Kuznetsova A., Shamsutdinova E., Kuznetsova I. An analysis of the water-to-ice phase transition using acoustic plate waves. *Sensors*. 2021. V. 21. P. 919. DOI: 10.3390/s21030919.
15. Анисимкин В.И., Кузнецова И.Е., Шамсутдинова Е.С. Особенности детектирования электрических характеристик проводящих жидкостей с помощью нормальных акустических волн. *Радиотехника и электроника*. 2022. Т. 67. Вып. 8. С. 807-815. DOI: 10.31857/S0033849422080022.
16. Anisimkin V., Shamsutdinova E., Li P., Wang B., Zhu F., Qian Z., Kuznetsova I. Selective detection of liquid viscosity using acoustic plate waves with in-plane polarization. *Sensors*. 2022. V. 22. P. 2727. DOI: 10.3390/s22072727.
17. Smirnov A., Anisimkin V., Shamsutdinova E., Signore M.A., Francioso L., Zykov K., Baklaushev V., Kuznetsova I. Acoustic waves in piezoelectric layered structure for selective detection of liquid viscosity. *Sensors*. 2023. V. 23. P. 7329. DOI: 10.3390/s23177329.
18. Минakov А.В., Пряжников М.И., Дамдинов Б.Б., Немцев И.В. Исследование объемной вязкости наносuspensions методом акустической спектроскопии. *Акустический журн.* 2022. Т. 68. Вып. 2. С. 182-189. DOI: 10.31857/S0320791922020058.
19. 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. P. 4502. DOI: 10.3390/s23094502.
20. Ates M., Eker A.A., Eker B. Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2017. V. 31. N 18. P. 1977-1997. DOI: 10.1080/01694243.2017.1295625.
21. Sundqvist B. Carbon under pressure. *Phys. Rep.* 2021. V. 909. P. 1-73. DOI: 10.1016/j.physrep.2020.12.007.
22. Shvyd'ko Yu., Stoupin S., Blank V., Terentyev S. Near-100% Bragg reflectivity of X-rays. *Nat. Photonics*. 2011. V. 5. P. 539-542. DOI: 10.1038/NPHOTON.2011.197.
23. 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. DOI: 10.1109/ULTSYM.2012.0481.
24. 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
9. Kumar B., Rajita G., Mandal N. A review on capacitive-type sensor for measurement of height of liquid level. *Meas. Control*. 2014. V. 47. P. 219-224. DOI: 10.1177/0020294014546943.
10. Ballantine D.S., Jr, White R.M., Martin S.J., Ricco A.J., Zellers E.T., Frye G.C., Wohltjen H. Acoustic wave sensors: theory, design and physico-chemical applications. Elsevier. 1996. DOI: 10.1016/B978-0-12-077460-9.X5000-X.
11. Zaitsev B.D., Teplykh A.A., Borodina I.A., Kuznetsova I.E., Verona E. Gasoline sensor based on piezoelectric lateral electric field excited resonator. *Ultrasonics*. 2017. V. 80. P. 96-100. DOI: 10.1016/j.ultras.2017.05.003.
12. Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Seleznev E.P., Verona E. Gasoline identifier based on SH0 plate acoustic waves. *Ultrasonics*. 2016. V. 70. P. 34-37. DOI: 10.1016/j.ultras.2016.04.016.
13. Pu Y.Y., O'Shea N., Hogan S.A., Tobin J.T. Assessment of a solid-state bulk acoustic wave sensor to measure viscosity of Newtonian and Non-Newtonian fluids under static and flow conditions. *J. Food Eng.* 2020. V. 277. P. 109917. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2020.109917.
14. Anisimkin V., Kolesov V., Kuznetsova A., Shamsutdinova E., Kuznetsova I. An analysis of the water-to-ice phase transition using acoustic plate waves. *Sensors*. 2021. V. 21. P. 919. DOI: 10.3390/s21030919.
15. Anisimkin V.I., Kuznetsova I.E., Shamsutdinova E.S. Specific features of detection of electric characteristics of conductive liquids using normal acoustic waves. *J. Commun. Technol. Electron.* 2022. V. 67. N 8. P. 1022-1029. DOI: 10.31857/S0033849422080022.
16. Anisimkin V., Shamsutdinova E., Li P., Wang B., Zhu F., Qian Z., Kuznetsova I. Selective detection of liquid viscosity using acoustic plate waves with in-plane polarization. *Sensors*. 2022. V. 22. P. 2727. DOI: 10.3390/s22072727.
17. Smirnov A., Anisimkin V., Shamsutdinova E., Signore M.A., Francioso L., Zykov K., Baklaushev V., Kuznetsova I. Acoustic waves in piezoelectric layered structure for selective detection of liquid viscosity. *Sensors*. 2023. V. 23. P. 7329. DOI: 10.3390/s23177329.
18. Minakov A.V., Pryazhnikov M.I., Damdinov B.B., Nemtsev I.V. Acoustic spectroscopy study of the bulk viscosity of nanosuspensions. *Acoust. Phys.* 2022. V. 68. N 2. P. 155-161. DOI: 10.31857/S0320791922020058.
19. 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. P. 4502. DOI: 10.3390/s23094502.
20. Ates M., Eker A.A., Eker B. Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2017. V. 31. N 18. P. 1977-1997. DOI: 10.1080/01694243.2017.1295625.
21. Sundqvist B. Carbon under pressure. *Phys. Rep.* 2021. V. 909. P. 1-73. DOI: 10.1016/j.physrep.2020.12.007.
22. Shvyd'ko Yu., Stoupin S., Blank V., Terentyev S. Near-100% Bragg reflectivity of X-rays. *Nat. Photonics*. 2011. V. 5. P. 539-542. DOI: 10.1038/NPHOTON.2011.197.
23. 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. DOI: 10.1109/ULTSYM.2012.0481.
24. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Telichko A.V., Gordeev G.I., Burkov S.I., Blank V.D. Study of high-overtone bulk

- пьезоэлектрической структуры "Me1/AlN/Me2/(100) алмаз". *Акустический журн.* 2015. Т. 61. Вып. 4. С. 464-476. DOI: 10.7868/S0320791915030168.
25. **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.
26. **Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Асафьев Н.О., Щербakov Д.А.** Исследования СВЧ акустических сенсоров на подложках из синтетического алмаза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 63-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.10y.
27. **Наумова В.А., Мордкович В.З., Хасков М.А., Де В.В., Кульницкий Б.А., Караева А.Р.** Роль воды в процессе деметаллизации продуктов каталитического синтеза длинных углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 66-74. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.5y.
28. **Рабинович В.А., Хавин З.Я.** Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1978. 392 с.
29. **Мищенко К.П., Равдель А.А.** Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия. 1974. 200 с.
30. **Чубик И.А., Маслов А.М.** Справочник по теплофизическим характеристикам пищевых продуктов и полуфабрикатов. М.: Пищевая промышленность. 1970. 184 с.
25. **Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyannikov D.A., Kvashnin G.M., Popov M.Yu., Luparev N.V., Golovanov A.V., Aksenonkov 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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.
26. **Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Luparev N.V., Asafiev N.O., Scherbakov D.A.** Studying microwave acoustic sensors based on synthetic diamond substrates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 12. P. 63-70 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.10y.
27. **Naumova V.A., Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R.** The role of water in the process of demetallization of products of the catalytic synthesis of long carbon nanotubes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 66-74 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.5y.
28. **Rabinovich V.A., Havin Z.Ya.** Brief chemical handbook. L.: Khimiya. 1978. 392 p. (in Russian).
29. **Mishchenko K.P., Ravdel A.A.** Brief handbook of physical and chemical quantities. L.: Khimiya. 1974. 200 p. (in Russian).
30. **Chubik I.A., Maslov A.M.** Handbook of thermophysical characteristics of food products and semi-finished products. M.: Pishchevaya promishlenost. 1970. 184 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 06.05.2025

Принята к опубликованию 17.06.2025

Received 06.05.2025

Accepted 17.06.2025