

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

На правах рукописи

Булатов Камиль Маратович

**КОНТРОЛЬ ПОВЕДЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И  
ТЕМПЕРАТУРАХ МЕТОДОМ ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНОЙ  
АКУСТООПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

Специальность: 05.11.13 - Приборы и методы контроля природной среды,  
веществ, материалов и изделий

диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., Зинин П.В.

Москва – 2021

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. Методы контроля поведения вещества при высоких давлениях и температурах .....</b>	<b>14</b>
1.1 Методы получения высоких давлений и температур .....	14
1.2 Основные подходы контроля температуры в ячейках высокого давления .....	24
1.3 Методы контроля распределения температуры .....	26
1.4 Метод контроля температуры на базе двойного акустооптического фильтра .....	33
1.5 Принцип действия и технические характеристики акустооптического фильтра .....	35
<b>ГЛАВА 2. Многофункциональная схема лазерного нагрева на базе двойного акустооптического фильтра .....</b>	<b>41</b>
2.1 Новый метод обработки данных для контроля распределения температуры на поверхности вещества нагреваемого лазером .....	43
2.2 Предложенная схема лазерного нагрева ячеек высокого давления .....	51
2.3 Контроль изменения структуры вещества методом комбинационного рассеяния .....	60
2.4 Контроль давления в ячейке высокого давления .....	78
2.5 Выводы к главе 2 .....	79
<b>ГЛАВА 3. Двойной акустооптический фильтр для контроля распределения интенсивности лазерного луча на поверхности нагреваемого тела .....</b>	<b>81</b>
3.1 Методика эксперимента по контролю распределения интенсивности лазерного излучения в ячейке высокого давления .....	82
3.2 Результаты эксперимента по контролю интенсивности лазерного излучения в ячейках высокого давления .....	85

3.3 Выводы к главе 3 .....	94
<b>ГЛАВА 4. Методы контроля начала плавления веществ в ячейках высокого давления.....</b>	<b>95</b>
4.1 Методика эксперимента измерения начала плавления в ячейках высокого давления .....	96
4.2 Обработка результатов .....	98
4.3 Выводы к главе 4 .....	102
<b>ГЛАВА 5. Метод контроля теплопроводности веществ в ячейках высокого давления .....</b>	<b>104</b>
5.1 Подготовка эксперимента по определению теплопроводности Fe в ячейках высокого давления.....	106
5.2 Обработка результатов .....	111
5.3 Выводы к главе 5 .....	116
<b>Заключение.....</b>	<b>117</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений.....</b>	<b>119</b>
<b>Литература.....</b>	<b>120</b>

## Введение

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Исследования поведения вещества в экстремальных условиях интересны как для фундаментальной науки, так и для решения прикладных задач. А изучение поведения минералов при высоких давлениях и температурах позволяет воссоздать экспериментально внутреннюю структуру Земли [1, 2]. В частности, такие эксперименты привели к разработке метода получения искусственных алмазов [3-6]. Применения результатов исследований в области физики и химии высоких давлений обширны: получение новых драгоценных камней, новых сверхпроводников, новые полимеры, новые металлы и магнетики, сверхтвёрдые материалы. Результаты исследований по фазовым переходам в твёрдых телах привели к созданию новых сверхтвёрдых материалов, таких как искусственные алмазы, нитрид бора и многие другие материалы. В свою очередь задача области наук о веществе Земли и планет приобрела «глубинную» направленность и имеет явно выраженный междисциплинарный и международный характер, объединяя задачи геодинамики, сейсмологии, геохимии, петрологии, минералогии. Одним из успешных методов решения задач в области наук о веществе Земли является экспериментальное моделирование процессов в ядре Земли.

Лазерный нагрев в ячейках высокого давления является единственной экспериментальной техникой создания экстремальных статических давлений ( $P < 500$  ГПа) и температур ( $T < 6000$  К), поэтому широко применяется в исследованиях внутренней структуры Земли, при изучении фазовых переходов при высоких давлениях, а также для синтеза новых сверхтвёрдых материалов [7]. Для исследования вещества при высоких статических давлениях и температурах используются ячейки с алмазными наковальнями (diamond anvil cell, DAC)[8]. В ячейке с алмазными наковальнями образец закладывается в отверстие, сделанное в гаскете (тонкая пластина из железа или рения). Давление создаётся путём

сдавливания алмазов тремя или четырьмя винтами. Ячейка с алмазными наковальнями является основным инструментом в проведении фундаментальных исследований по изучению поведения функциональных материалов и минералов при высоких давлениях. Разработанные еще в конце 1950-х, DAC представляет собой уникальное экспериментальное оборудование для исследований вещества при высоких давлениях [9]. Аппарат с алмазными наковальнями способен создавать рабочее давление более 500 ГПа (6 Мбар) [10], что в полтора раза выше давления во внутреннем ядре Земли (3,6 Мбар). Алмазные наковальни слабо поглощают электромагнитное излучение в широком диапазоне энергий, включая оптическую и инфракрасную части спектра, и практически прозрачны для рентгеновских лучей. Эти особенности превращают алмазные наковальни в уникальный инструмент для изучения минеральных фаз глубоких недр Земли, а также для контроля фазовых переходов при высоких давлениях. К числу наиболее фундаментально значимых открытий, сделанных в последние годы в области физики высоких давлений, можно отнести получение металлического водорода [11] и рекордной (213 К) высокотемпературной сверхпроводимости [12, 13].

Для нагрева вещества в ячейках высокого давления (laser heating, LH-DAC) используется сфокусированный непрерывный инфракрасный лазер с длиной волны около одного микрона и мощностью 10–200 Вт. LH-DAC является одним из наиболее фундаментальных инструментов в арсенале физики высоких давлений. Системы лазерного нагрева используются в большинстве лабораторий, занимающихся исследованиями в области физики, геофизики и химии при высоких давлениях. Лазерный нагрев основан на принципе поглощения инфракрасного света лазера в образце после того, как свет проходит через один из алмазов в алмазной наковальне. Первые результаты с использованием лазерного нагрева были опубликованы в 1974 году. Применение YAG лазера позволило Мингу и Бассету наблюдать преобразования  $(\text{Fe, Mg})_2\text{SO}_4$  в  $(\text{Fe, Mg})\text{O} + \text{SO}_2$  (стишовит) [14]. В настоящее время LH-DAC является одним из наиболее фундаментальных инструментов в арсенале физики высоких давлений [15]. Системы лазерного нагрева используются в большинстве лабораторий,

занимающихся исследованиями в области физики, геофизики и химии при высоких давлениях.

Контроль распределения температуры в образце достигается путём измерения теплового излучения, испускаемого образцом во время лазерного нагрева. Спектр теплового излучения измеряется в диапазоне 600-800 нм при помощи спектрометра[16], и последующая подгонка экспериментально измеренного спектра и теоретической кривой теплового излучения (закон Планка) позволяет контролировать температуру в образце, созданную лазерным нагревом[17]. К сожалению, распределение температуры в области нагрева лазерным излучением очень неоднородно, и стандартный метод определения температуры в образце дает лишь усреднённую температуру [18, 19]. Вопрос контроля распределения температуры в LH-DAC стал особенно актуален в связи с разработкой нового метода измерения акустических скоростей при высоких давлениях и температурах в алмазных наковальнях [20, 21].

Дальнейший прогресс в исследованиях физики высоких давлений и физики минералов, в частности контроль теплопроводности, контроль температуры плавления материалов в экстремальных условиях, тесно связан с развитием методов LH-DAC, в частности с возможностью контроля распределения температуры и излучательной способностью образца в алмазной наковальне при лазерном нагреве. Попытки измерения распределения температуры по поверхности образца с использованием четырёх изображений, полученных на 4 длинах волн (четырёх-цветовой метод измерения), не получили распространения. Это связано со сложностью юстировки, высокой стоимостью такой системы и значительной статистической погрешностью. В 2016 г. в Научно-технологическом центре уникального приборостроения Российской академии наук (НТЦ УП РАН) был предложен новый метод контроля распределения температуры, основанный на использовании двойного акустооптического видео-спектрометра.

В диссертационной работе продемонстрирована эффективность нового подхода к контролю распределения температуры и лазерного излучения на поверхности образца при высоких давлениях и температурах акустооптическим

видео- спектрометром. Устройства данного типа отличаются высоким спектральным разрешением, достаточно широким диапазоном перестройки по спектру, произвольной спектральной адресацией, высоким качеством изображения, высоким быстродействием отстройки, отсутствием подвижных элементов. Главное, в этом методе то, что температура в каждой точке нагретого лазером тела определяется по большому набору экспериментальных точек на кривой Планка, что приводит к высокой точности определения температуры.

**Объектом исследования** является поведения веществ при высоких давлениях и температурах.

**Предметом исследования** являются методы гиперспектральной акустооптической спектрометрии для контроля поведения вещества в экстремальных условиях.

**Цель работы** – разработка методов гиперспектральной акустооптической спектроскопии для контроля поведения вещества в ячейке высокого давления в процессе лазерного нагрева. А именно: (а) контроля распределения температуры, (б) контроля распределения интенсивности лазера на поверхности нагреваемых тел, (в) наблюдения динамики плавления, (г) контроля статической теплопроводности металлов при высоких давлениях, а также (д) исследования фазовых переходов материалов при высоких давлениях и температурах.

Чтобы контролировать распределение температуры на поверхности нагретого тела, в работе [22] было предложено использовать тандемный акустооптический видео фильтр (ТАОФ – tandem acousto-optical filter) вместо дифракционного спектрометра. ТАОФ использовался для получения изображений нагретой лампы на разных длинах волн в диапазоне 650-1000 нм с шагом 10 нм [22]. Определение пространственного распределения температуры объекта  $T(x, y)$  осуществлялось с использованием метода наименьших квадратов, в котором измеренная в каждом пикселе камеры зависимость спектра теплового излучения  $I(x, y, \lambda)$  подгонялась к кривой Планка. Первые эксперименты по лазерному нагреву вольфрамовой пластинки ИК лазером продемонстрировали возможность применение акустооптических фильтров (АОФ) для измерения распределения

температуры в нагретых лазером образцах [23]. Первые эксперименты также показали, что для использования акустооптических фильтров на установке LN-DAC для измерения распределения температуры, измерения теплопроводности материалов и оптического наблюдения физических процессов, таких как плавление при высоких давлениях и температурах, необходимо решить следующие **научно-технологические задачи**:

1. проведение анализа современных методов и способов контроля поведения веществ при высоких давлениях и температурах;
2. разработка схемы лазерного нагрева образцов в ячейке высокого давления, в которой система лазерного нагрева и оптическая система измерения распределения температуры разделены;
3. разработка метода контроля фокусировки ИК лазерного излучения в ячейках высокого давления путём визуализации при помощи акустооптического фильтра (ТАОФ);
4. разработка метода определения температуры плавления на основе спекл-интерферометрии;
5. разработка многофункциональной установки измерения комбинационного рассеяния совместно с лазерным нагревом в ячейках высокого давления;
6. разработка метода контроля статической теплопроводности образцов в ячейке высокого давления на основе гиперспектральной акустооптической спектрометрии;
7. апробация разработанных методов на Fe, B-C, W, системе наноалмазов и Ni, при высоких давлениях и температурах.

### **Научная новизна**

Все эти задачи были успешно решены в процессе работы над диссертацией:

- 1) Предложена новая схема и проведено моделирование системы лазерного нагрева образцов DAC, в которой лазерный нагрев и система оптического наблюдения объекта и система измерения распределения температуры поверхности нагретого лазером образца разделены. Это

обеспечивает возможность юстировки оптической системы получения гиперспектральных изображений независимо от юстировки ИК лазера, а также позволяет получить оптимальное пятно ИК лазера на образце путём использования подвижной линзы с фокусным расстоянием 30-40 мм.

2) В работе [24] было впервые продемонстрировано, что совмещение системы LH-DAC с TAOF (LH-DAC-TAOF) позволяет одновременно контролировать (а) относительное инфракрасное (ИК, 1070 нм) распределение мощности на поверхности образца в DAC; (б) распределение температуры при лазерном нагреве образца под высоким давлением в DAC.

3) В работе [25] впервые предложена новая формулировка метода наименьших квадратов для закона Планка, что позволило свести двухмерный поиск минимума суммы квадратов отклонений к одномерному, а также значительно уменьшить время обработки экспериментальных данных и улучшить точность контроля распределения температуры в области лазерного нагрева. Была разработана программа с использованием пакета Matlab и языка программирования C++, C# для получения распределения температуры при лазерном нагреве из данных полученных методом мультиспектральной спектроскопии и получено авторское свидетельство [26].

4) Впервые предложен дистанционный метод контроля температуры плавления исследуемых веществ в DAC на основе спекл-интерферометрии.

5) Впервые предложен способ контроля статической теплопроводности материалов, находящихся при высоких давлениях и температурах на основе гиперспектральной акустооптической спектрометрии. Были проведены измерения теплопроводности железа при давлениях до 50 ГПа, и получены такие основные результаты, как теплопроводность  $\gamma$ -Fe (fcc) при условиях близких к условиям в ядре Земли ( $\sim 50$  GPa,  $\sim 2000$  K). Математическое моделирование и обработка данных по лазерному нагреву, проведенное в ИГМ СО РАН, показало, что теплопроводность железа составляет  $50 \pm 10$  Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Это согласуется с более ранними оценками по импульсному LH DAC и резистивными методами [27].

б) Разработана многофункциональная установка измерения комбинационного рассеяния в ячейках высокого давления совместно с лазерным нагревом для контроля фазовых переходов материалов при высоких давлениях[28].

7) Разработано мультипоточное программное обеспечение в среде Matlab, позволяющее проводить контроль распределения абсолютной температуры и лазерного излучения на основе гиперспектральных данных, а также проводить анализ статистической погрешности при расчете температуры.

### **Научная и практическая значимость работы**

Разработанные в диссертационной работе методы гиперспектральной визуализации процессов, происходящих с веществом при высоких давлениях и температурах, позволяют исследовать динамику плавления твёрдых веществ, измерять теплопроводность веществ при высоких давлениях и температурах, что было невозможно в прошлом.

Возможность контроля неоднородного распределения температуры важно при различных технологических процессах, включая лазерную сварку и лазерную обработку поверхности материалов. Предложенный метод также может быть применён для исследования процессов на Солнце и при извержении вулканов. Прогресс в разработке новых типов многоэлементных высокочувствительных матричных фотоприемников, а также изображающих акустооптических фильтров, способных работать в видимых диапазонах спектра оптического излучения, открывает новые перспективы для дальнейшего развития методов полихроматической пирометрии.

Разработанный в работе математический аппарат и компьютерная программа может быть использована при дистанционном контроле температуры веществ с неизвестным коэффициентом излучения.

### **Методы исследования**

При проведении экспериментальных исследований: по измерению теплопроводности железа в экстремальных условиях; по изучению фазовых переходов систем В-С; нагреву системы наноалмазов и Ni, исследования

вольфрама нагретого до температуры плавления; изучению структуры фокуса лазерного пятна в DAC использовались методы лазерного нагрева и КР в ячейках высокого давления.

Для моделирования и цифровой обработки, полученных экспериментальных данных, использовался пакет Matlab и язык программирования C++, C#.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Разработанный метод поляризационного разделения системы лазерного нагрева и оптической системы, сопряжённой с ТАОФ и позволяющей контролировать распределение температуры на поверхности вещества, находящегося в алмазной наковальне при высоких давлениях, обеспечивает возможность изменения пятна нагрева от 5 мкм до 100 мкм.

2. Разработанный математический метод контроля абсолютной температуры серого тела на основе одномерной минимизации метода наименьших квадратов для закона Планка увеличивает скорость вычисления более чем в 100 раз. Предложенный метод был использован в ПО для расчёта температур, написанном автором диссертационной работы.

3. Разработанный метод контроля распределения интенсивности излучения ИК лазера на поверхности образца в DAC с использованием ТАОФ был применен: 1) для выбора оптимального положения фокусированного лазерного излучения в DAC, 2) для одновременного контроля как распределения температуры, так и распределения лазерного излучения и был апробирован на Pt, находящейся в DAC под давлением 40 ГПа.

4. Разработанный метод бесконтактного контроля температуры начала плавления на основе спекл-интерферометрии, был апробирован при контроле точки плавления вольфрама.

5. Разработана многофункциональная установка контроля комбинационного рассеяния, совмещённая с установкой LH-DAC-ТАОФ, позволяющая контролировать спектр КР с точностью до  $\Delta\nu=1$  см<sup>-1</sup>; была применена для контроля фазовых переходов в В-С системах.

6. Разработанный метод контроля статической теплопроводности

образцов в ячейке высокого давления был использован для контроля теплопроводности Fe при давлении 54 ГПа и температуре 2200 К.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов обеспечивается а) совокупностью больших объемов экспериментальных данных, которые были получены на УНУ «Исследования вещества при экстремальных давлениях и температурах», включающей в себя сертифицированные приборы ведущих мировых производителей ImageSource, Hamamatsu, Solar System, GeoHeat, Thorlabs, а также НТЦ УП РАН; б) корреляцией экспериментальных результатов с теоретическими расчетами; в) использованием нескольких методов.

### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных научных конференциях: международная конференция «Акустооптические и радиолокационные методы измерений и обработки информации» (Суздаль, 2018), международная научно-техническая конференция «Оптические методы исследования потоков» (МЭИ, 2019), 20-я международная конференция «Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena» (Москва, 2019), «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter March» (Эльбрус, 2018-2019), третья международная молодежная конференция «Информационные технологии и технологии коммуникации: современные достижения» (Астрахань, 2019).

Отдельные результаты диссертационной работы получены в рамках проведения исследований, поддержанных РФФИ (проект 18-35-20047), РНФ (проект 17-12-01535).

За работы, которые являются частью диссертационного исследования, автору присуждены стипендии Президента Российской Федерации и Правительства Российской Федерации молодым учёным и аспирантам 2018-2020 гг.

### **Личный вклад автора**

Все исследования, результаты которых изложены в диссертационной

работе, были проведены автором лично. Во всех совместных работах, которые выполнены в соавторстве, автор участвовал в формулировке цели и задачи исследования, в разработке методов и их применении, в проведении эксперимента, а также проводил обработку и анализ результатов. Из совместных работ включен тот материал, который принадлежит непосредственно соискателю, заимствованный материал представлен в работе ссылками.

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены лично автором. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в настоящей работе, а также в подготовке публикаций в печать.

### **Публикации**

По тематике диссертационного исследования опубликовано 15 работ, в т.ч. 8 публикаций в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 1 свидетельство на регистрацию программы ЭВМ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 131 страниц, включая 63 рисунков и 2 таблицы. Библиография включает 105 наименований.

# ГЛАВА 1. Методы контроля поведения вещества при высоких давлениях и температурах

## 1.1 Методы получения высоких давлений и температур

На сегодняшний день существует много методов воздействия на твёрдое вещество способное радикально изменить его структуру, но именно статическое сжатие – один из самых простых и действенных позволяющее получить уменьшение величины межатомных расстояний до некоего минимального значения, при которых происходит фазовый переход. Аналогичный эффект, но с обратным знаком (увеличение величины межатомных расстояний), можно достичь методом повышения температуры. При этом температуру можно изменять от 0 К до температуры плавления твёрдого тела или начала его испарения. Поскольку действия давления и температуры имеют противоположные знаки, то в подавляющем большинстве случаев температура разрушения упорядоченной структуры (например, при плавлении кристаллического вещества, происходящего с увеличением объёма) возрастает с увеличением давления. Поэтому в большинстве случаев для получения фазовых изменений в веществе эти методы используются совместно.

В рамках современных научных исследований в области разработки новейших материалов, в геофизике и геохимии нередки случаи, когда образцы размером менее 0.01 мм подвергают одновременному воздействию высокого давления (до 500 ГПа) и высоких температур (до 6000 К) [29]. Статическое сжатие до таких высоких давлений можно достичь лишь в ячейках с алмазными наковальнями [30]. Нагрев в ячейках высокого давления производится лазерным излучением и является единственной экспериментальной техникой создания

экстремальных статических давлений ( $P < 600$  ГПа) и температур ( $T < 6000$  К), и поэтому широко применяется в исследованиях внутренней структуры Земли при изучении фазовых переходов при высоких давлениях, а также синтезе новых сверхтвёрдых материалов.

### Ячейки высокого давления

Ячейки высокого давления с алмазными наковальнями (DAC diamond anvil cell) были разработаны в 1959 г. независимо и почти одновременно сотрудниками Национального бюро стандартов (Weir, Lipincott, Van Valkenburg и Bunting) [31] и исследователями университета Чикаго (Джеймисон, Лоусон и Нахтриб) [32]. Ячейки с алмазными наковальнями и по сей день являются единственным инструментом в области физики, геофизики и геохимии сверхвысоких давлений, несмотря на простоту конструкции и компактность. DAC помещается в ладони человека. Выбор алмаза в качестве материала наковален обуславливается высокой твёрдостью и термостойкостью алмаза, а также его прозрачностью в широком диапазоне электромагнитного излучения [33]. В зависимости от целей эксперимента используются различные конструкции DAC. Наиболее популярными являются ячейки Меррилла-Бассета [34], мембранная ячейка [35], рычажные ячейки (Мао-Белла) и винтовая ячейка с системой поршень-цилиндр [30]. Винтовая ячейка с системой поршень-цилиндр использовалась в экспериментальной части данной работы. Ниже приведено её описание.

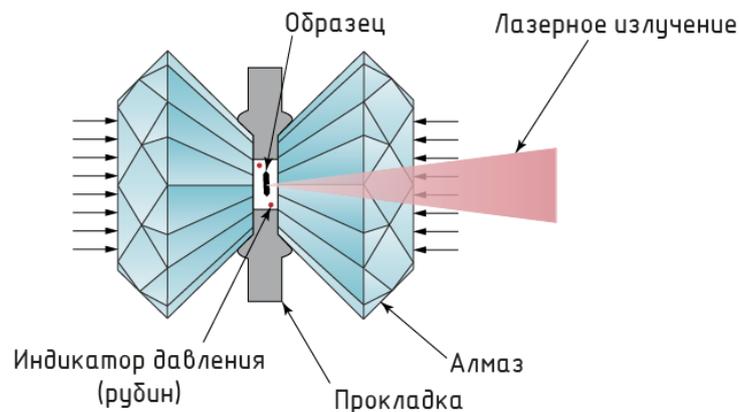


Рисунок 1 - Схема сжатия образца между алмазными наковальнями в ячейке  
высокого давления

Схема сжатия образца между алмазными наковальнями в DAC показана на

рисунке 1. В таких ячейках давление повышается путём плавного, синхронного затягивания микровинтов. Статическая сила, действующая на широкую часть алмазной наковальни, создает огромное давление внутри ячейки из-за большого отношения площадей оснований наковален. Во избежание перекоса наковален используется конструкция поршень-цилиндр. Преимущественно для наковален используются природные или искусственные алмазы. Считается, что наковальни на искусственных алмазах свободны от внутренних напряжений и имеют меньше дефектов, в силу этого более надёжны и долговечны. Давление, по достижению которого начинается разрушение алмазных наковален  $P_{\max}$ , определяется диаметром калетты (узкого основания наковальни) ( $d$ ) и может быть вычислено из формулы, полученной эмпирически [36]:

$$P_{\max}(\text{ГПа}) = \frac{12,5}{(d(\text{мм}))^2} \quad (1)$$

Опоры выполняются из твёрдых материалов, к примеру, из карбида вольфрама. Конструкция опор и материал, из которого они изготовлены, определяют специфические свойства, необходимые в рамках конкретного эксперимента. Основным требованием для создания высокого давления алмазных ячеек с системой поршень-цилиндр является точная подгонка поверхности соприкосновения цилиндра и поршня.

#### Прокладка ( гаскета )

Известно два основных подхода по сжатию вещества в экспериментах с алмазными ячейками: 1) исследуемое вещество сжимается непосредственно между наковальнями 2) с использованием прокладки (гаскета). Первый вариант позволял исследовать только твёрдые вещества и имел очевидный недостаток, - образец испытывал неоднородное сжатие, а соприкосновение с алмазами приводил к сильному оттоку тепла, не позволяющего проводить лазерный нагрев. Проблема была успешно решена в 1962 г. [37], когда было предложено использовать в качестве камеры для образца отверстие в тонкой пластине – гаскете. Гаскеты позволяют создать замкнутый рабочий объём и реализовать исследования систем с жидкими и газообразными фазами в гидростатических

условиях при высоком давлении. В качестве материала для металлической прокладки в настоящих экспериментах применялись сталь и рений, также могут использоваться другие сплавы и металлы, такие, как например: Ta, Nb, W, Mo[38]. При давлениях до 25 ГПа и температурах  $<2500$  К оптимальным материалом гasket является сталь. При температурах  $>2500$  К с давлениями выше 25 ГПа оптимален рений, в силу его тугоплавкости и высокого предела текучести и пластичности. Подготовка гasket осуществлялась в несколько этапов:

1) Предварительное прессование металлической фольги определённой толщины 150–500 мкм между алмазными наковальнями до толщины отпечатка 30-90 мкм. Избыточный объем металла выходит наружу, формируя кольцевой валик.

2) Стадия подготовки отверстия в гasketе. Отверстие может быть выполнено разными методами, но лазерная резка отверстия позволяет достигать больших давлений в эксперименте. Основная сложность метода заключается в правильном позиционировании лазерного луча и обеспечении ровности краёв отверстия внутри отпечатка гasketы. Выполнение перечисленных условий позволяет достигать максимальных давлений в эксперименте.

3) Очистка гasketы от нагара в ультразвуковой ванне.

Для достижения этих условий в рамках данной работы была создана установка (рисунок 2) по проделыванию микроскопических отверстий с диаметром от 20 мкм и глубиной до 2 мм, а также написано программное обеспечение контроля резки. Установка работает следующим образом. Излучение импульсного Nd:YAG лазера юстируется при помощи диодрических зеркал M1, M2, M4. Зеркало M4 прозрачно в оптическом диапазоне 500 – 900 нм. Через микрообъектив Objx20 лазерное излучение фокусируется на гasketу в пятно размером  $<10$  мкм. Система, состоящая из источника света LS1, зеркала M3, светоделителя BS 50/50, объектива Objx20, позволяет осуществить подсветку гasketы. Увеличение  $Z = 20$  изображение получается при помощи Objx20 и длиннофокусной линзы L1 с фокусным расстоянием  $F = 400$  мм на цветной камере Cam. Позиционирование происходит совмещением изображения центра

гasketы с меткой на экране при помощи моторизированного столика Motorized stage с микрометрическим шагом перемещения  $d = 1.25$  мкм.

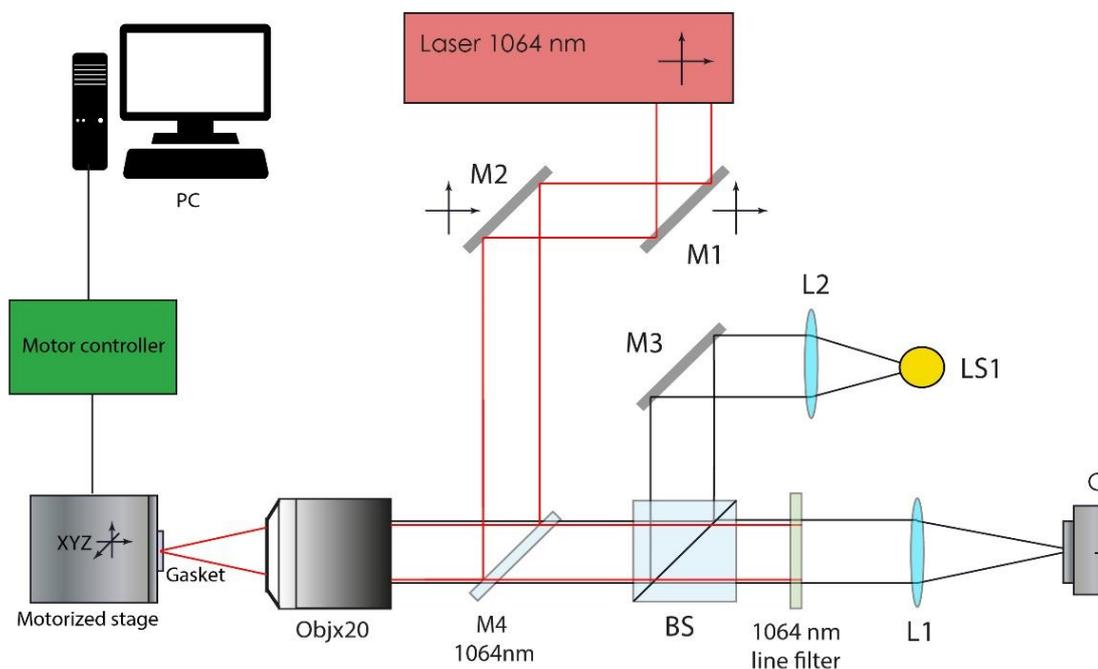


Рисунок 2 - Принципиальная схема лазерной установки для резки отверстий в гasketах

Управление столиком происходит при помощи изготовленного в рамках данной работы контроллера приводов Motor controller по интерфейсу USB и программному обеспечению.

Программное обеспечение позволяет: (1) управлять перемещением столика с разной скоростью; (2) выбрать диаметр отверстия; и (3) загрузить более сложные фигуры для резки. Диаметр отверстия в гasketе варьируется от 20 мкм до 150 мкм. На рисунке 3 представлена фотография отверстия диаметром 80 мкм, сделанного в стальной гasketе и глубиной 40 мкм. Дальнейшее использование представленной гasketе при загрузке DAC позволило получить давление в 42 ГПа.

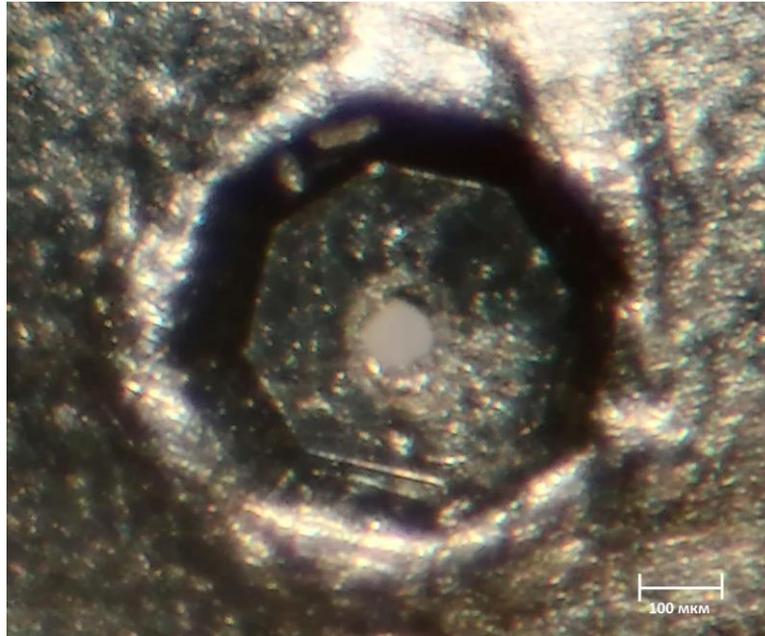


Рисунок 3 - Фотография отверстия в гаскете перед закладкой

### Контроль давления

Калибровка давления (до  $\sim 100$  ГПа) в алмазных наковальнях проводится путем измерения смещения спектрального пика флюоресценции рубина по действием давления. Данный метод был предложен в 1972 году Национальным Бюро Стандартов [39]. Метод основан на том, что в ячейку высокого давления вместе с образцом помещают микрокристалл рубина, и, используя методы спектрометрии, следят за положением пика спектра люминесценции рубина. Сдвиг линии люминесценции рубина имеет линейный, обратимый и постоянный характер -  $0,036 \text{ \AA/ГПа}$  до 300 ГПа. Точность измерений составляет  $\pm 0,05$  ГПа [40]. На сегодняшний день применяются и другие флуоресцентные стандарты александрит ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ),  $\text{Sm}^{2+}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}^{2+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Основным их недостатком является сильное уширение спектральных линий и падение их интенсивности с ростом температуры, сложность помещения флуоресцентного стандарта малого размера  $\sim 10$  мкм рядом с исследуемым образцом и повреждение стандарта при высоких температурах. На рисунке 4 представлено увеличенное изображение камеры высокого давления со средой NaCl и железным образцом по центру, прямоугольником выделен

рубиновый индикатор.

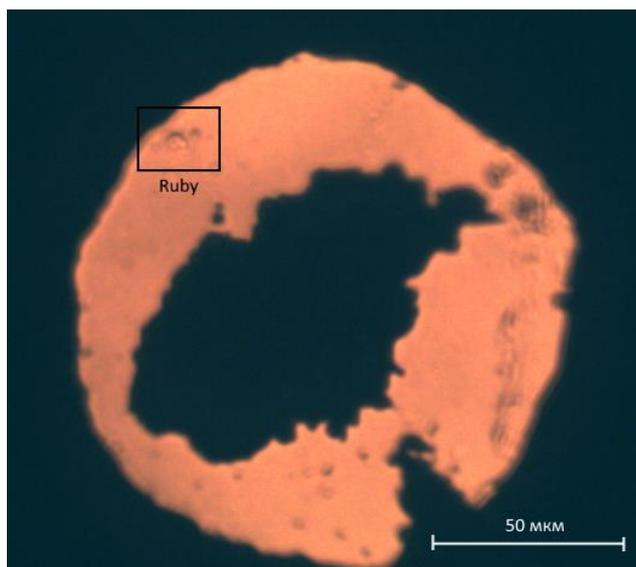


Рисунок 4 - Изображение камеры высокого давления заряженной Fe в среде NaCl, 51 ГПа

Сдвиг измеренных линий люминесценции при разной затяжке винтов ячейки высокого давления представлен на рисунке 5. По пикам было рассчитано давление в камере: а) 0,0001 ГПа – 694,2 нм, б) 41 ГПа - 708 нм в) 51,5 ГПа – 711 нм.

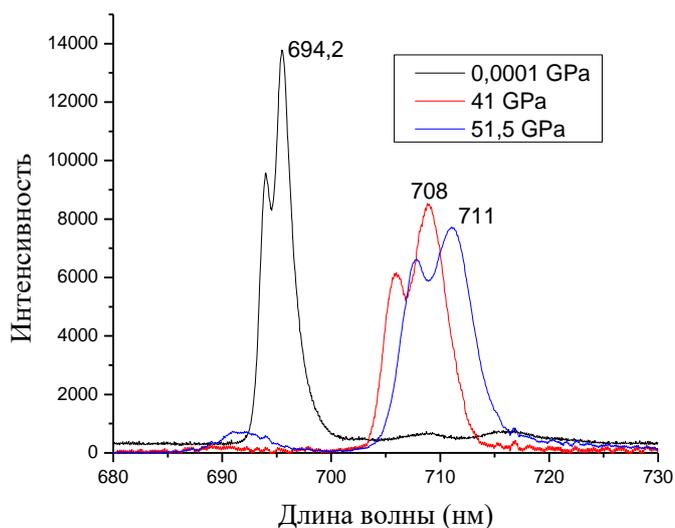


Рисунок 5 - Сдвиг линии люминесценции рубинового стандарта с ростом давления

Для определения давления также возможно использовать изменение спектра комбинационного рассеяния нижней калеты наковальни. Пики в спектре комбинационного рассеяния закономерно смещаются с ростом давления. В отличие от интенсивности флюоресценции, интенсивность комбинационного рассеяния увеличивается с ростом температуры и имеет более узкие пики, что обеспечивает более достоверное определение давления. Использование калеты алмазной наковальни позволяет определить давление непосредственно в области исследуемого образца. Поэтому этот метод был использован как основной в рамках данной работы. Недостатком является необходимость более чувствительного и точного спектрометрического оборудования.

### Сжимающая среда

Если внимательно рассмотреть конструкцию алмазных наковален, видно, что изначально она предназначена для сжатия по одной оси. Такое сжатие не является гидростатическим, т.е. при воздействии его на образец в последнем возникают сдвиговые напряжения. Для устранения этих недостатков необходимо обеспечить гидростатическое сжатие. Применяется заполнение рабочей камеры с образцом жидкой сжимающей средой. Однако при достаточно высоком давлении любая жидкость кристаллизуется. Например, при комнатной температуре неизвестно ни одного вещества, способного сохранять жидкое состояние при давлениях от 15 ГПа [41]. Поэтому в случае невозможности обеспечения гидростатического сжатия, реализуется распределение давления, близкое к гидростатическому, - квазигидростатическое. Ряд соединений с низкой прочностью на сдвиг может быть использован в качестве квазигидростатической сжимающей среды (NaCl, KCl, KBr, AgCl), в которых сдвиговые напряжения практически полностью релаксируют при температурах выше 500 °С. Из-за их высокой химической активности по отношению к ряду веществ так же используют MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако они менее прозрачны в оптическом диапазоне и приводят к созданию сильно негидростатических условий, для релаксации которых необходим нагрев до температур порядка 1000 °С.

Преимуществом использования газов в качестве сжимающих сред является

широкий диапазон давлений, при которых сохраняются квазигидростатические условия. В качестве газообразных сред, передающих давление, используют водород, азот и инертные газы гелий или неон. Хотелось бы подчеркнуть, что газ в ячейке высокого давления в большинстве экспериментов, находится в твёрдом состоянии т.к. давление кристаллизации составляет: 5.7 ГПа (водород), 11.8 ГПа (гелий), 4.7 ГПа (неон), 1.2 ГПа (аргон) и 2.4 ГПа (азот)[42]. Недостатком использования газов является необходимость в использовании специального сложного оборудования для зарядки камер высокого давления, а также способность легких газов (гелия и водорода) диффундировать в образец и алмазные наковальни, что приводит к их скорому разрушению.

### Нагрев

Нагревание сжатого вещества, как правило для не высоких температур, осуществляется электрическими печами. При температурах до 500 – 600 °С можно помещать в печь всю камеру высокого давления. При более высоких температурах прочность материалов, из которых изготовлена камера, резко снижается, и становится необходимым ограничивать зону нагрева только образцом. В силу этого, возникает необходимость присутствия в рабочем объёме между наковальнями тонких проволок из проводящих материалов, которые необходимо изолировать от гаскеты и исключить паразитное влияние на образец. Это требования значительно усложняют процесс закладки и конструкцию ячейки. Оптимальным является вариант, когда сам исследуемый объект является нагревателем. Во втором варианте реализации излучение инфракрасного лазера фокусируется на поверхности образца в виде пятна диаметром порядка нескольких десятков микрометров, при этом прозрачная в ИК-диапазоне алмазная наковальня не нагревается лазерным излучением. Однако необходимым условием работы подхода является способность поглощать электромагнитное излучение с длиной волны, соответствующей длине волны генерации лазера. В противном случае в рабочий объём помещают поглотители (Pt, В, TiC). Ячейки с алмазными наковальнями применяются при различных исследованиях в различных отраслях науки. Примером такого применения является использование ячейки при

наблюдении фазовых превращений  $BC_x$  фаз, проведенный в работе [21]. Пример полученного изображения фазы  $BC_3$  представлен на рисунке 6.

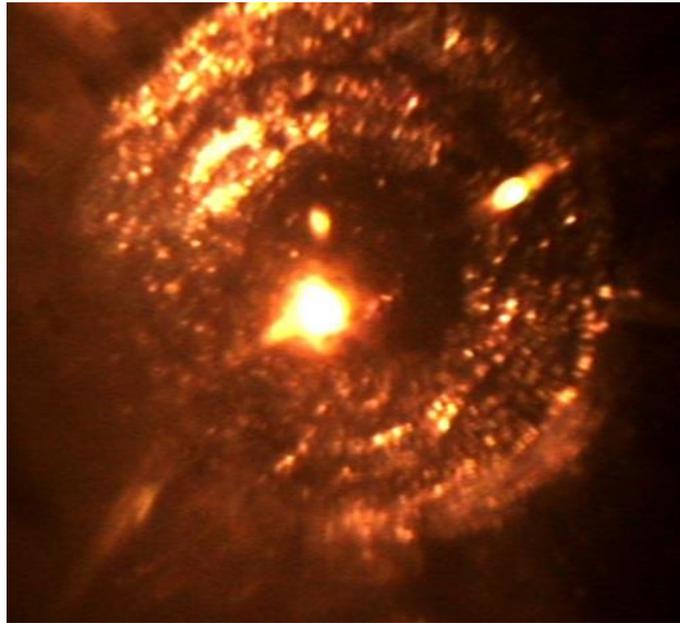


Рисунок 6 - Оптическое изображение фазы  $BC_3$  при давлении 50 ГПа и температуре 2000 К [21]

В целях правильной интерпретации экспериментальных данных многие исследователи ставят перед собой задачу с большой точностью контролировать температуру образца на разных стадиях эксперимента. Далее рассмотрим подробнее основные методы дистанционного измерения температуры, используемые на сегодняшний момент.

## 1.2 Основные подходы контроля температуры в ячейках высокого давления

На сегодняшний день единственным возможным методом контроля высоких температур ( $T > 1500$  К) в алмазных наковальнях являются бесконтактные методы. Наибольшую популярность получили методы пирометрии, в связи с высоким быстродействием по сравнению с болометрическими методами измерения температур. Далее рассмотрим распространение 3 метода точечной пирометрии [16]:

### Яркостная пирометрия.

В основе метода лежит сравнение интенсивности излучения исследуемого объекта при выбранном значении длины волны с интенсивностью абсолютно черного тела на этой же длине волны. Если исследуемый образец можно считать серым телом с излучательной способностью  $\varepsilon(\lambda, T)$ , то спектральная плотность теплового излучения описывается произведением распределения Планка и излучательной способности:

$$I(\lambda, T_i) = \varepsilon c_1 \lambda^{-5} [\exp(c_2/(\lambda T)) - 1]^{-1}, \quad (2)$$

где  $c_1 = 37418$  Вт·мкм<sup>4</sup> /см<sup>2</sup>,  $c_2 = 14388$  мкм·град, длина волны в микрометрах.

На практике используется пирометр с исчезающей нитью. Принцип его работы основан на визуальном сравнении яркости нагретой нити лампы пирометра с яркостью изображения исследуемого объекта. Равенство яркостей, наблюдаемое через монохроматический светофильтр  $\lambda_0$ , определяется по исчезновению изображения нити пирометрической лампы на фоне изображения нагретого объекта. Накал нити лампы пирометра регулируется изменением силы тока, а температура нити определяется по градуировочному графику, или таблице. Если температура нити высока, то для ослабления потока излучения применяется

также и нейтральный светофильтр.[43] При этом связь яркостной температуры  $T_{br}$  и реальной  $T$  определяется формулой:

$$\frac{1}{T_{br}} = \frac{1}{T} - \frac{\lambda_0}{C_2} \ln \varepsilon(\lambda_0, T) \quad (3)$$

где  $C_2 = 14388$  мкм·град, длина волны в микрометрах,  $\varepsilon(\lambda_0, T)$  излучательная способность при заданной длине волны и температуре.

Недостатком метода яркостной пирометрии является то, что при неизвестных данных об излучательной способности, определение абсолютной температуры объекта становится невозможна. При этом диапазон определяется снизу внешними подсветками и чувствительностью приёмника, верхний - имеющейся эталонной базой и обычно составляет 2000 К.

#### Пирометрия спектрального отношения.

В основе данного метода лежат два спектральных отношения интенсивностей теплового излучения объекта  $b(\lambda_1, T)$  и  $b(\lambda_2, T)$  на длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , что позволяет существенно снизить влияние излучательной способности  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  на результаты определения теплового состояния тел [44].

$$\frac{b(\lambda_1, T)}{b(\lambda_2, T)} = \frac{r(\lambda_1, T)}{r(\lambda_2, T)} \quad (4)$$

При этом связь яркостной температуры  $T_c$  и реальной  $T$  определяется формулой:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T} - \frac{\lambda_1 \lambda_2}{C_2} \ln \frac{(\varepsilon_1 / \varepsilon_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (5)$$

Но для объекта с неизвестными оптическими свойствами и неизвестной температурой, измерение интенсивности менее чем на 5 длинах волн, при наличии статистических флуктуаций не позволяет однозначно решить задачу поиска температур [16].

#### Спектральная пирометрия.

Методы спектральной пирометрии основаны на измерении интенсивности равновесного оптического излучения нагретого объекта в широком диапазоне длин волн. При сравнении полученных спектров излучения нагретых объектов с

Планковским спектром излучения серого тела, видно подобие этих спектров. Поэтому можно считать, что излучение является равновесным, а спектр с достаточной точностью соответствует спектру серого тела. При этом искомая температура объекта определяется как параметр спектральной плотности интенсивности Планковского распределения излучения (2), а данные об излучательной способности объекта не требуются. Определение температуры этим методом, представляет собой обратную задачу с множеством решений. Если проводить измерения на небольшом диапазоне длин волн, то можно считать, что  $\varepsilon(\lambda_i)$  меняется незначительно и задача имеет единственное решение.

Для температур меньше 4000 К можно использовать приближение Вина,  $\exp(c_2/(\lambda T)) \gg 1$ , тогда уравнение (2) можно записать так:

$$\ln(\varepsilon) - c_2/(\lambda T) = \ln(\lambda^5 I/c_1) \quad (6)$$

Для серого тела это выражение является уравнением прямой в плоскости (x, y), где  $x = \ln(\lambda^5 I)$  и  $y = c_2/\lambda$ , эти координаты называются координатами Вина. При этом наклон прямой определяется температурой. Таким образом, построив полученный спектр в координатах Вина, находим температуру излучателя в случае, если зависимость можно описать прямой [16]. Но основным недостатком этого метода является ограничение на максимально измеряемую температуру (4000 К), при измерении в диапазоне 620-780 нм и нелинейный вклад интенсивности в температуру.

### 1.3 Методы контроля распределения температуры

При сильном градиенте температур контроль температуры в точке становится не достаточным и требуется знание ее распределения. В рамках данной работы будут рассмотрены только дистанционные спектроскопические

методы измерения распределения температур. Это связано с тем, что только они позволяют определить термодинамическую температуру объекта при неизвестной излучательной способности, в силу того, что зависимость излучательной способности объекта от давления в подавляющем большинстве случаев неизвестна.

### Спектрально-яркостная пирометрия

Яркостная пирометрия отличается хорошим пространственным и временным разрешением измерений, имеет высокую чувствительность к слабым колебаниям температуры, но требует абсолютной калибровки и демонстрирует высокие методические ошибки для материалов с неизвестной излучательной способностью. В свою очередь пирометрия спектрального отношения не нуждается в абсолютной калибровки, измеряет истинную температуру в случае серых тел, но ее применение для распределения температуры требует сложной юстировки и обеспечения соответствия 2х изображений, а также имеет большую статистическую ошибку. В работе был предложен пирометрический метод, объединяющий потенциалы двух рассмотренных выше подходов, метод пирометрии спектральной яркости (Spectral-brightness pyrometry, SBP). [45]

$$b_i = A\epsilon_r(\lambda_0, T_i) ds dt = A_1 \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda_0 T_i}\right) \quad (7)$$

где  $A_i = \text{const}$  и представляет собой параметры оптической системы и камеры (пропускная способность, усиление матрицы, время накопления сигнала и.т.п),  $b_i$  сигнал одного  $i$  элемента матрицы,  $\lambda_0$  длина волны пропускания фильтра камеры,  $T_i$  температура объекта пространственно соответствующая пикселю на матрице. Пусть  $T_0$  температура объекта, полученная методом спектральной пирометрии по области  $S$ , а  $b_0$  отклик камеры, который соответствовал бы этой температуре.

Тогда можно записать, что:

$$\frac{b_0}{b_i} = \frac{A_1 \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda_0 T_0}\right)}{A_1 \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda_0 T_i}\right)} \quad (8)$$

Прологарифмируя (8), получим:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_0} - \frac{\lambda_0}{c_2} \ln\left(\frac{b_0}{b_i}\right) \quad (9)$$

Хотелось бы подчеркнуть, что  $b_0$  не соответствует средней интенсивности измеренной по всей матрице, в силу того что не соответствует  $T_0$ . Для того чтоб найти  $b_0$  запишем

$$S(\lambda) = B \varepsilon ds dt \sum_i r(\lambda, T_i) = \frac{B_1}{\lambda^5} \sum_i \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T_i}\right) \quad (10)$$

$$S(\lambda) = \frac{B_2}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T_0}\right) \quad (11)$$

где  $B_1 = \text{const}$  и определяется оптическим путем спектрометра, если записать в координатах вина  $x = c_2/\lambda$ ,  $y$ ) получим:

$$y(x) = \ln(B_1) + \ln\left[\sum_i \exp\left(-\frac{x}{T_i}\right)\right] \quad (12)$$

$$y(x) = \ln(B_2) - \left(\frac{x}{T_0}\right) \quad (13)$$

Тогда:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\sum_i \frac{1}{T_i} \exp\left(-\frac{x}{T_i}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{x}{T_i}\right)} = \frac{\sum_i \frac{1}{T_i} \exp\left(-\frac{x_0}{T_i}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{x_0}{T_i}\right)} \quad (14)$$

где  $x_0 = c_2/\lambda$

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{1}{T_0} \quad (15)$$

Тогда:

$$b_0 = \exp\left[\frac{\sum_i b_i \ln(b_i)}{\sum_i b_i}\right] \quad (16)$$

После нахождения  $b_0$  легко определить совокупность температур  $T_i$  всех элементов поверхности по формуле (9). Таким образом, использование спектрометра для регистрации излучения в методе SBP позволяет проводить калибровку камеры непосредственно во время измерения температуры объекта. В работе [46] было показано, что дополнительных погрешностей измерений не

возникает при исследовании объектов с неизвестной низкой излучательной способностью  $\varepsilon < 0,1$ . Принципиальная схема установки представлена на рисунке 7. Основными элементами являются: спектрометр, объектив, камера и фильтр, так же изображен процесс выборки области.

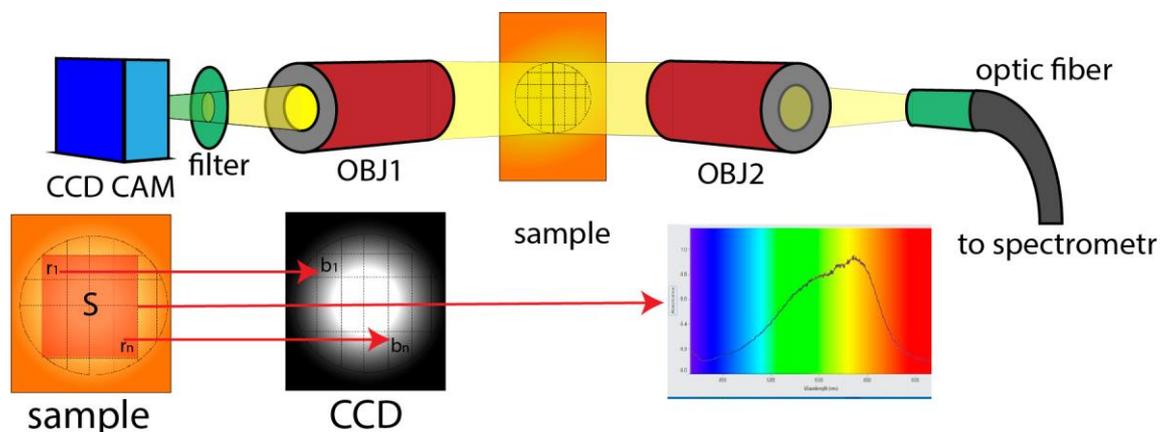


Рисунок 7 - Схема установки измерения температуры методом SBP

Недостатком метода SBP является то, что для его корректной работы должны выполняться первоначальные предположения: излучательная способность материала не зависит от температуры и длины волны, каждый отдельный элемент поверхности  $ds$  имеет неизменную температуру в течение времени выдержки  $dt$ , возможно использовать приближение Вина.

#### Метод Кембелла

Метод Кембелла представляет собой четырёхцветную систему радиометрической визуализации рисунок 8. Оптические делители в сочетании с узкополосными интерференционными фильтрами разбивают входящий свет с DAC на четыре узкие спектральные полосы, которые сфокусированы как отдельные изображения на матрице камеры и фиксируются одновременно.[47]

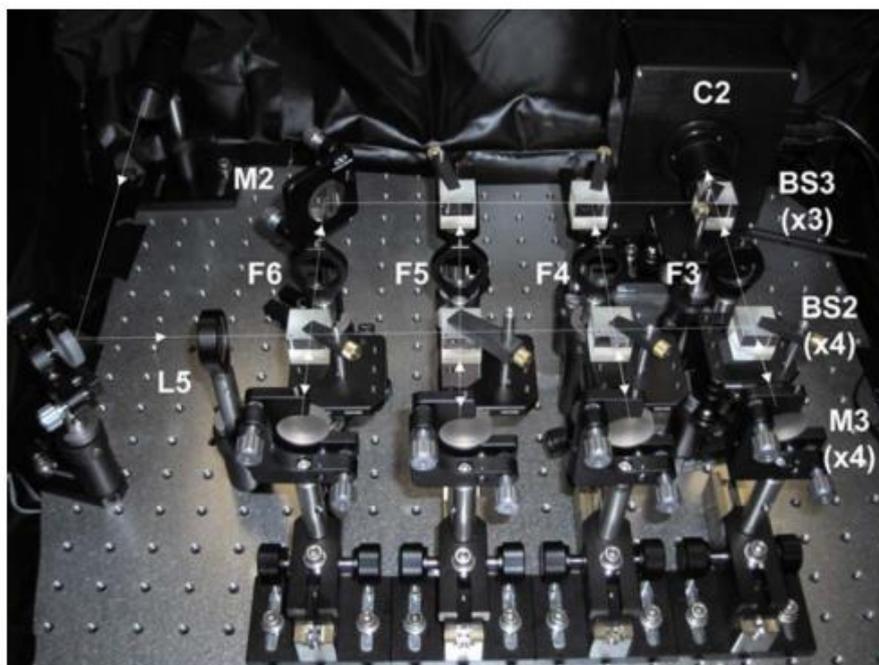


Рисунок 8 - Система Кембелла [47]

На этапе анализа данных производится разбиение на четыре изображения с одной длиной волны. Далее производится совмещение 4-х полученных спектральных изображений объекта. Для каждой точки  $(x, y)$  полученного мультиспектрального изображения температура объекта находится методом координат Вина (6).

Основным недостатками этой системы является то, что она требует серьёзные усилия по юстировке оптической системы для точного соответствия четырёх изображений на матрице камеры и предлагает низкую точность определения температуры из-за подгонки функции планка с двумя неизвестными только по четырём измерениям [22]. В работе [48] было проведено измерения распределения температуры ленточной вольфрамовой лампы СИ-100 методом наименьших квадратов с одномерной минимизацией и показано что для измерений температуры по  $n = 78$  длинам волн с шагом  $\Delta\lambda = 2$  нм, функция суммы квадратов отклонений  $S(T)$  имеет минимум при 1900 К и 95% доверительный интервал для температуры 1900 К составляет 38 К. В свою очередь для  $n = 4$ , при шаге  $\Delta\lambda = 50$  нм  $S(T)$  имеет минимум при температуре

2199 К и 95% доверительный интервал составляет 850 К (рисунок 9). По причине высокой погрешности данная мультиспектральная система была установлена и используется только в нескольких лабораториях.

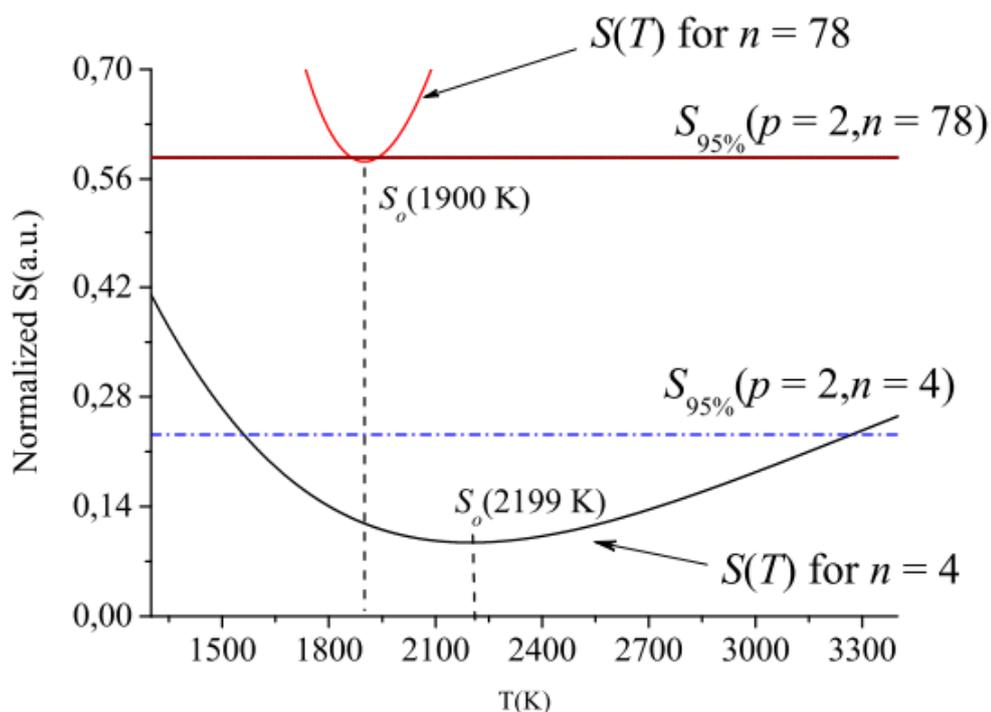


Рисунок 9 - Подбор экспериментальных данных с использованием процедуры одномерной минимизации для определения температуры вольфрамовой лампы, когда электрический ток был  $I = 11,25$  А, с различным количеством измеренных длин волн [48]

#### Метод масштабирования пиков

Метод масштабирования пиков представляет собой систему радиометрической визуализации в тандеме с спектральным измерением. Данный метод по измерению двумерного радиального распределения температуры в экспериментах лазерного нагрева ДАС, которое позволяет избежать ошибок, связанных со смещением и хроматической aberrацией. В методе масштабирования пиков распределение температуры определяется на основе двух измерений. Сначала для сбора излучения используется спектрометр с широкой

целью и накопление ведется со всей нагреваемой области. Тогда средняя  $T_{avg}$  спектральная температура горячей точки соответствует полученному спектру и затем корректируется до температуры в пике  $T_{peak}$ . [49]. Получить пиковую температуру можно, используя смоделированный или измеренный поправочный коэффициент. Вторым этапом измеряется поверхностный градиент интенсивности теплового излучения от горячей точки. Измерения проводятся на одной длине волны с использованием ПЗС-камеры с высоким динамическим диапазоном и узкополосного фильтра на длину волны  $\lambda_0$ . Двухмерное распределение температуры рассчитывается путем масштабирования двумерного распределения интенсивности и преобразование в температуру при помощи функции Планка и отношения:

$$\frac{I_{xy}}{I_{peak}} = \frac{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda_0 T_{peak}}\right) - 1}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda_0 T_{xy}}\right) - 1} \quad (17)$$

Один из примеров измерений представлен на рисунке 10. Использование спектра, полученного со всей точки доступа, имеет два основных преимущества: оно устойчиво к небольшим оптическим изменениям; средняя температура горячей точки нечувствительна к дисперсия, что не вызывает ошибки фокусировки и прочие хроматические эффекты [50]. И поскольку для определения температурного градиента используется изображение на фиксированной длине волны, метод масштабирования пиков не требует независимой фокусировки изображений на отдельных длинах волн, как в четырёхцветном методе. [47]

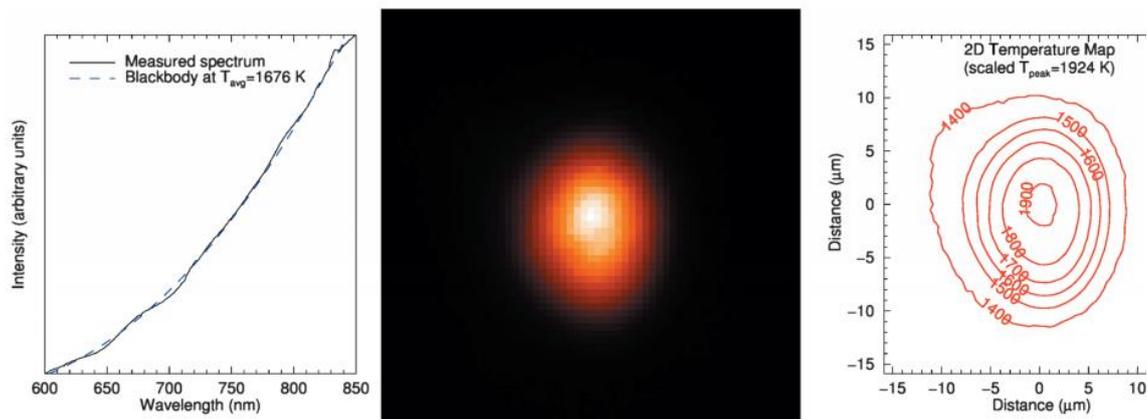


Рисунок 10 - Контроль двумерного радиального распределения температуры образца AgI, нагретым лазером, при давлении в ячейке высокого давления 17,2 ГПа. (слева) Спектр, измеренный по всей горячей точке, и спектр черного тела при температуре  $T_{avg} = 1676$  К. (в центре). Радиальное распределение интенсивности горячей точки, измеренное при 690 нм. (справа) Контуры радиальной температуры, рассчитанные с использованием метода масштабирования пиков[49]

## 1.4 Метод контроля температуры на базе двойного акустооптического фильтра

В НТЦ УП РАН 2015 году группа П.В. Зинина и А.С. Мачихина разработала новый метод и создала установку для контроля пространственного распределения температуры поверхности нагретых объектов [22]. Принципиальная схема данной установки представлена на рисунке 11.

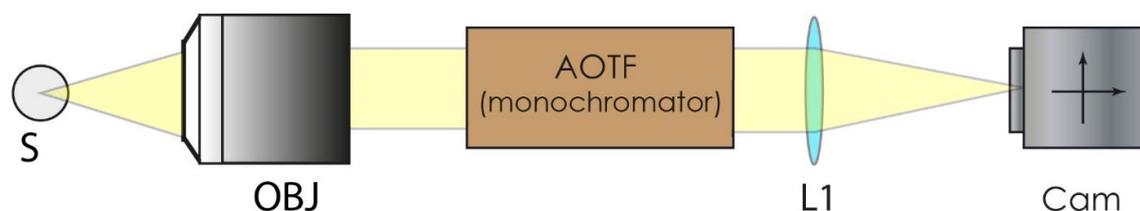


Рисунок 11 - Принципиальная схема установки по измерению температуры на основе АОФ

Ее основными элементами являются сменный микрообъектив, модуль акустооптического фильтра (ТАОФ), линза Tamron 55–200 mm F4.0-5.6 LD Di, монохромная камера Allied Vision Manta G-419 NIR с матрицей CMOSIS CMV4000 CMOS, с высоким квантовым выходом в спектральном диапазоне 300–1000 нм и обеспечивающая 58 кадров в секунду с разрешением  $1000 \times 1000$  пикселей. Для определения температурного распределения нагретого объекта, в работе получали  $N$  спектральных изображений нагретого объекта  $I_j(x, y, \lambda_j)$ , где  $\lambda_j$  ( $j = 1, 2 \dots N$ ). Далее для каждой точки  $(x, y)$  гиперспектрального изображения производится подгонка уравнения Планка в координатах Вина [51]. Таким образом происходит определение распределения термодинамической температуры при неизвестной излучательной способности. К недостаткам метода в изложенной выше работы можно отнести: сделаны приближения, что  $\varepsilon(\lambda) = \text{const}$ , на диапазоне  $\lambda = 650 \dots 1100$  нм, применено приближения Вина, время измерения гиперспектра занимает продолжительное время и не позволяет изучать быстрые процессы  $t < 100$  мс.

Дальнейшее развитие метода основанного на ТАОФ привело к созданию установки по ЛН [52] рисунке 12. Где излучение лазера (Heating laser) через преобразователь пучка (pi-Shaper) и зеркал (M1, M3) попадает на объектив (OB) и фокусируется на образце. Тепловое излучение от образца принимается объективом (OB) и попадает на двойной акустооптический фильтр (ТТАОФ), где фильтруется по спектру и собирается линзой (L1) на камере (C). Лазерное излучение, отраженное от образца, отсекается фильтром (NF).

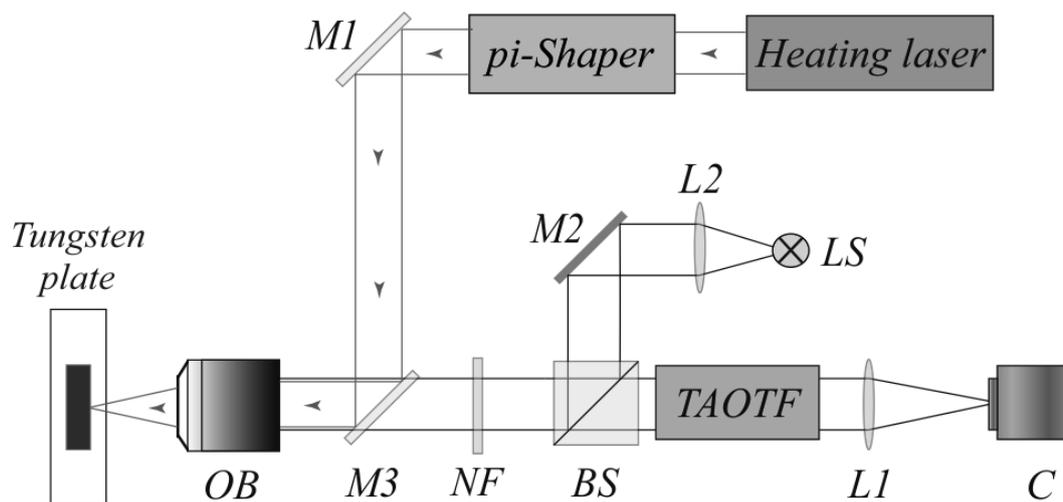


Рисунок 12 - Схема установки лазерного нагрева в ячейке высокого давления

## 1.5 Принцип действия и технические характеристики акустооптического фильтра

Область науки и техники, основанная на дифрагировании электромагнитных волн на изменение плотности среды под воздействием акустических волн, называется акустооптикой. Более 50 лет назад вышли первые публикации о принципах работы перестраиваемых АОФ акустооптического фильтра и схемах их построения [53, 54]. По мере ее развития решаемые задачи менялись от исследования эффекта и создания простых функциональных устройств до использования их на практике и проектирования сложных систем на этой основе. В современной науке акустооптические устройства – модуляторы, дефлекторы, фильтры – широко используют как функциональные элементы современной оптики. Основными преимуществами которых являются отсутствие подвижных механических элементов, компактность, надежность, быстроедействие. На современном этапе, когда АО-устройства, приборы, системы нашли

применение в различных областях деятельности.

### Принципы работы АО-устройств

В основе АО-приборов лежит физический процесс дифракции света на возмущениях среды, создаваемых акустической волной. Возникающие вследствие упруго-оптического эффекта пространственно-периодические изменения оптической индикатрисы создают в среде распределенную фазовую структуру, представляющую собой объемную дифракционную решетку, которая оказывает влияние на распространение света [55]. В результате данного взаимодействия меняются характеристики световых волн, такие как направление распространения, поляризация, интенсивность, фаза, скорость. Соответственно на этой основе создан ряд функциональных устройств управления оптическим излучением и его анализа: модуляторы, дефлекторы, фильтры. В данной работе будет рассмотрен только один из возможных вариантов, а именно АО фильтры, в силу того, что он будет применен в стенде для лазерного нагрева в алмазных наковальнях.

Работа акустооптического фильтра заключается в выделение узкого спектрального интервала оптического излучения  $\Delta\lambda$ . Его положение в спектре определяется частотой  $f$  ультразвуковой волны:

$$\lambda \sim vs / f. \quad (18)$$

При этом максимум спектральной функции пропускания  $T(\lambda) = I(\lambda)/I_0$  может достигать 100 %, а минимальное время перестройки с одного спектрального интервала оптического излучения на другой (причем на любой), определяется временем пробега  $\tau = Ls/vs$  [55]. В свою очередь спектральная разрешающая сила определяется числом периодов дифракционной решетки

$$\lambda / \Delta\lambda \approx N = f\tau. \quad (19)$$

АОФ используют как самостоятельно, так и в составе более сложных устройств и приборов: монохроматоров, спектрометров и т.п. Принципиальная схема АОФ изображений представлена на рисунке 13, где 1 - пьезоэлектрический преобразователь; 2 - призма из парателлуриата; 3 - нормаль к фазовому звуковому

фронту; 4 - демпфер; 5 - световой пучок; 6, 7 - дифрагированные или отфильтрованные лучи; 8 - луч нулевого порядка.

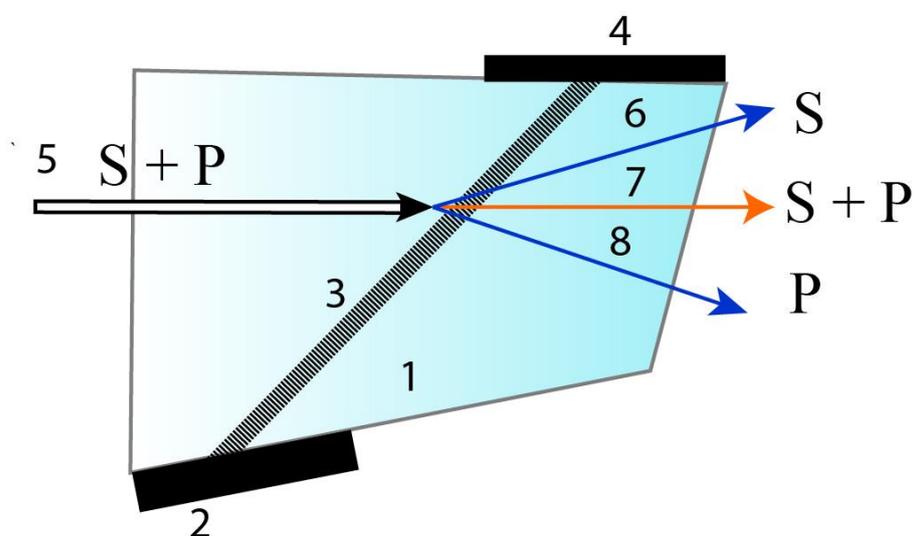


Рисунок 13 - Принципиальная схема АОФ изображений

Мультиплексирование, реализуемое путем возбуждения в АО - ячейке нескольких ультразвуковых волн, приводит к образованию нескольких окон пропускания на выбранных длинах волн (рисунок 14). Такую многооконную функцию можно использовать в методе корреляционной спектроскопии, когда окна пропускания выбирают на линиях излучения или поглощения искомого вещества, что обеспечивает высокую избирательность и чувствительность метода и позволяет зарегистрировать присутствие вещества и даже определить его содержание без сканирования спектра.

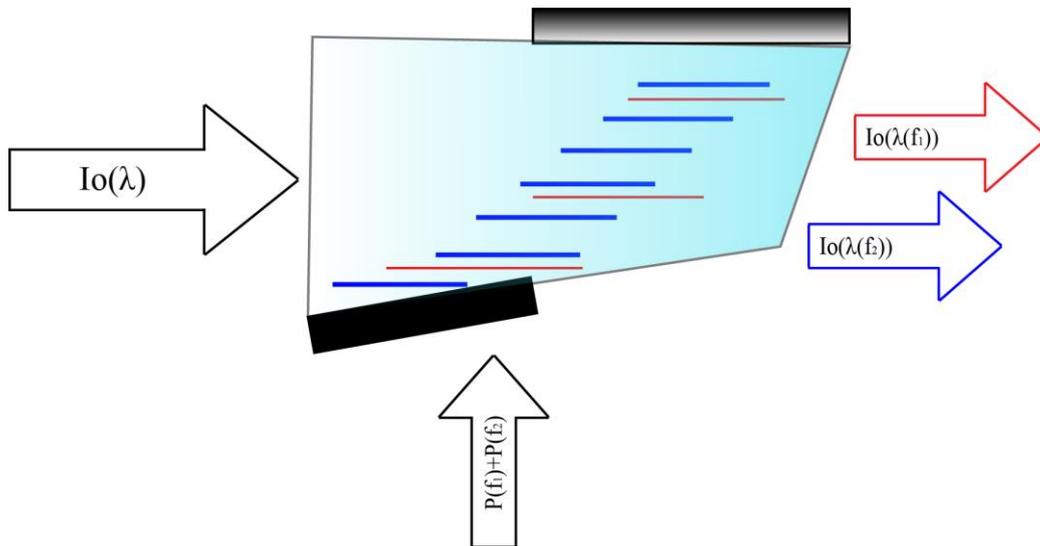


Рисунок 14 Схема АО-фильтра в мультиплексированном режиме

В свою очередь АО-монохроматор, который выполняет примерно ту же функцию, что и АО-фильтр, входящий в его состав, имеет более сложную структуру. На рисунке 14 изображен двойной АО-видеомонохроматор (ТАОФ). В классической спектроскопии для снижения уровня пропускания вне основного окна широко используется так называемая двойная монохроматизация излучения, когда два оптических фильтра располагаются последовательно и обеспечивается двойная фильтрация оптического излучения, что позволяет получить функцию пропускания вида

$$T(\Delta\nu) = \sin^4(\pi\Delta\nu L)/(\pi\Delta\nu L)^4 \quad (20)$$

$\Delta\nu$  – отстройка оптической пространственной частоты от максимума пропускания

А также имеет высокий уровень подавления излучения вне полосы пропускания монохроматора порядка 30 дБ. Кроме АО-фильтров и трех поляризаторов, видеомонохроматор содержит средство выработки управляющих высокочастотных (ВЧ) сигналов: генератор и двухканальный усилитель. Эти устройства при наличии цифрового контроллера и программного обеспечения позволяют управлять монохроматором с помощью компьютера. В таком виде монохроматор представляет собой программно-управляемое оптическое спектральное устройство рисунке 15. Необходимо отметить, что при такой

конструкции АО-фильтров и их взаимном расположении не происходит искажений изображения при фильтрации, что позволяет получать спектральные изображения, а прибор отнести к видеомонохроматорам. Следует также отметить, что двойной монохроматор можно рассматривать как пример принципа мультиплексирования, когда в одном оптическом устройстве АО-взаимодействие осуществляется дважды.

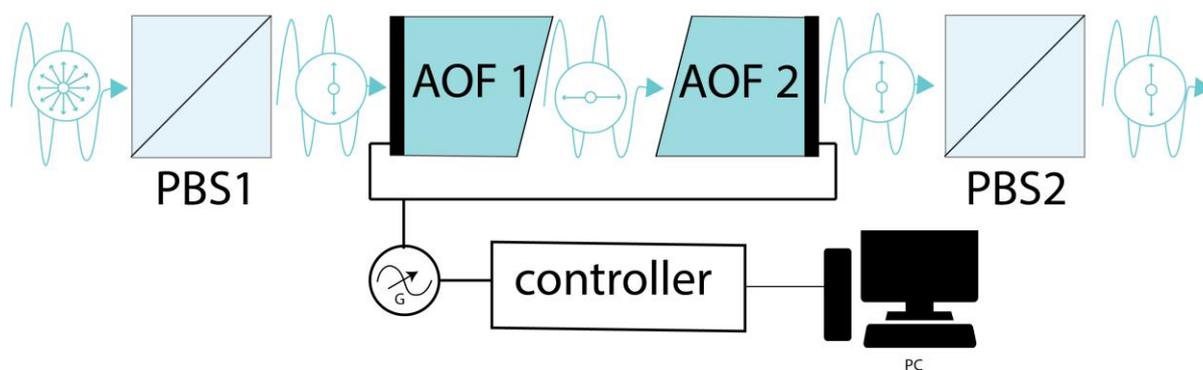


Рисунок 15 - Принципиальная схема ТАОФ

На основе видеомонохроматоров создаются спектрометры с пространственным разрешением и приборы спектральной визуализации, которые важны для многих задач. В нашем случае такой монохроматр используется для получения изображения лазерного нагрева.

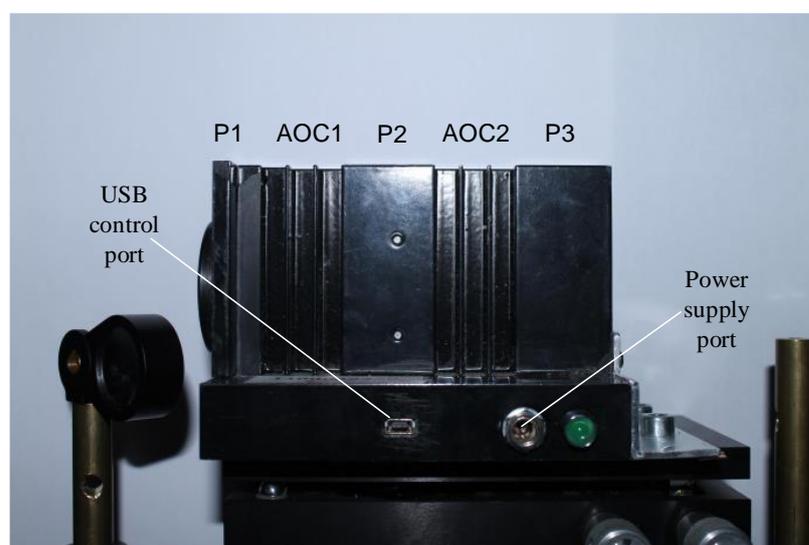


Рисунок 16 - ТАОФ используемый в LH DAC

Для создания установки LH DAC был использован ТАОФ монохроматор с полосой пропускания 590-1100 нм представленный на рисунке 16.

### Ширина спектрального окна пропускания АОФ

Акустооптический фильтр обладает конечной шириной спектрального окна пропускания  $\Delta\lambda$ . При этом, ширина спектрального окна прямо пропорциональна длине волны – центральной длине волны окна пропускания, задаваемой посредством изменения частоты ультразвуковой волны, возбуждаемой в акустооптической ячейке. Для используемого АОФ ширина спектрального окна меняется от  $\Delta\lambda = 2,5$  нм при 630 нм до  $\Delta\lambda = 10$  нм при 1110 нм. Неправильная установка приведёт к тому, что вместо данных о спектральной интенсивности излучения в окрестности длины волны  $\lambda_N$  спектрометр в процессе сканирования сохранит данные о спектральной интенсивности излучения в окрестности длины волны  $\lambda_N + \Delta\lambda_N$ . Во избежание появления таких искажений следует проводить радиометрическую калибровку АОФ при помощи эталонного монохроматора.

Изменение  $\Delta\lambda$  в зависимости от длины волны приводит к тому, что в области более длинных волн АОФ пропускает большее количество энергии, чем в области более коротких. Такой энергетический «дисбаланс» неизбежно приведёт к тому, что значения интенсивности в длинноволновой области будут завышены относительно реальных значений, а в коротковолновой области – наоборот, занижены. Для устранения данной особенности необходимо отрегулировать акустическую мощность для разных длин акустической волны так, чтобы изменение эффективности дифракции компенсировали изменения ширины спектрального окна.

Так же хочется заметить, что смещается от температуры акустооптической ячейки. Решением проблемы с зависимостью характеристик АОФ от температуры является термостабилизация, либо включение в состав АОФ датчика температуры, который позволит отслеживать значение температуры ячейки и соответствующим образом корректировать характеристики ячейки.

## ГЛАВА 2. Многофункциональная схема лазерного нагрева на базе двойного акустооптического фильтра

Предложенная многофункциональная установка (рисунок 17) LH DAC является уникальной в России, а ее возможности измерения распределения абсолютной температуры делают ее уникальной в мире. В свою очередь добавление возможности измерения спектров КР и флуоресценции при высоких давлениях дало возможность контроля синтезированных новых фаз на месте.

Данная установка состоит из трех основных частей (рисунок 18):

- 1) системы LH
- 2) системы мониторинга распределения температуры
- 3) системы измерения спектров КР в DAC.

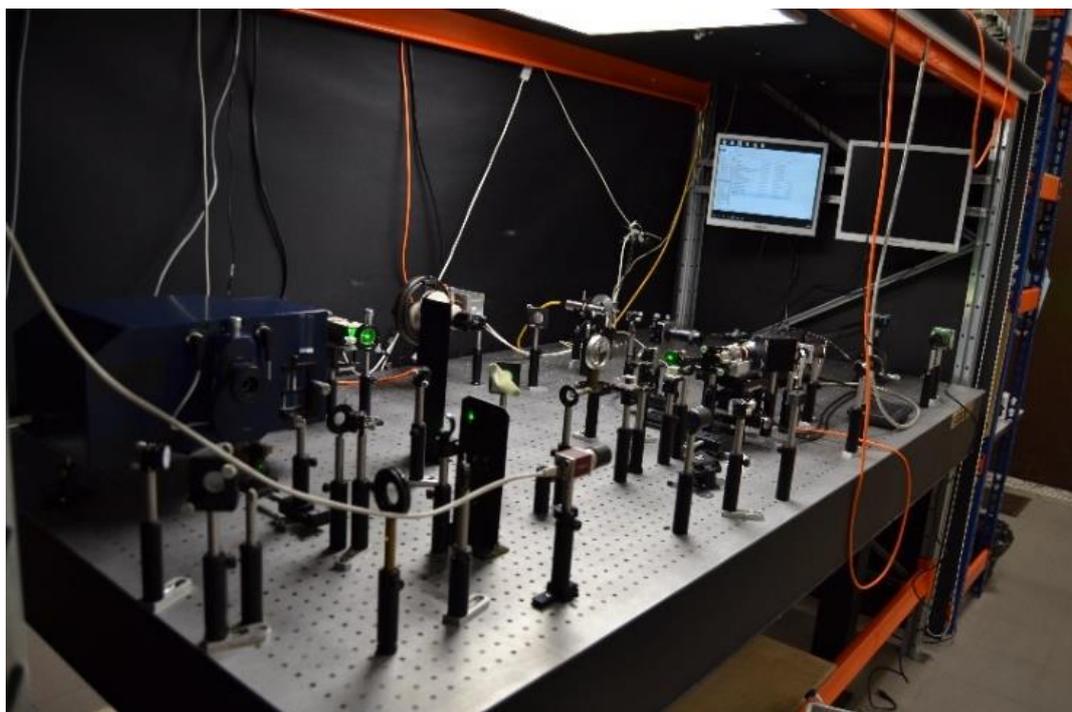


Рисунок 17 - Фотография многофункциональной установки лазерного нагрева в ячейке высокого давления с КР

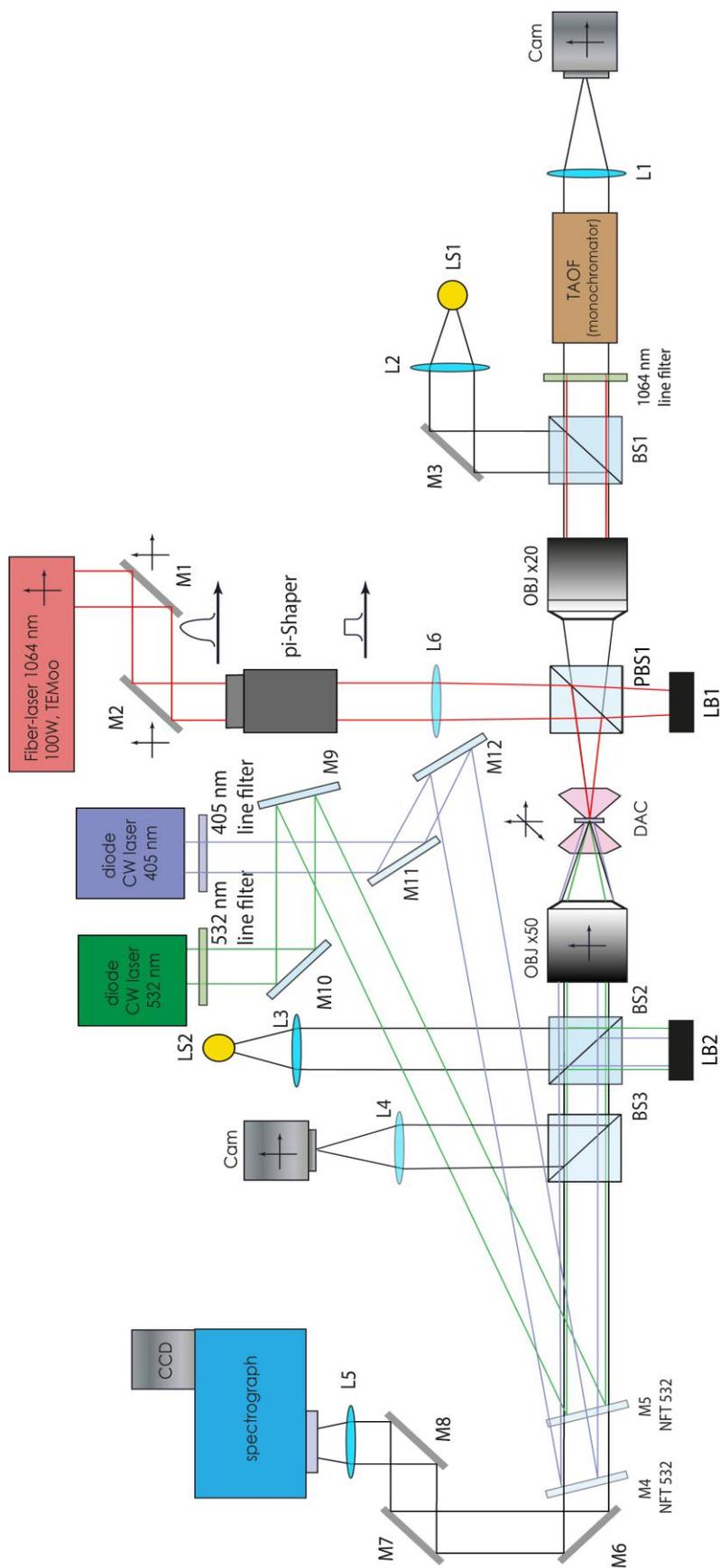


Рисунок 18 - Схема установки лазерного нагрева в ячейке высокого давления с КР

## 2.1 Новый метод обработки данных для контроля распределения температуры на поверхности вещества нагреваемого лазером

Тепловое излучение от образца собирается тем же объективом (OBJ x20), что и участвует в системе лазерного нагрева, и попадает в акустооптический монохроматор (ТАОФ). В результате (акустооптического) АО взаимодействия излучение меняет свою линейную поляризацию, выделенную входным поляризатором ТАОФ, на ортогональную и проходит через выходной поляризатор. Прошедшее через монохроматор (ТАОФ) излучение фокусируется линзой (L1) на матрицу видеокамеры (Cam). Изменяя частоту  $f$  акустической волны, пьезоэлектрически возбуждаемой в ТАОФ по командам персонального компьютера, можно перестраивать период дифракционной решетки и получать изображение объекта на произвольной задаваемой длине волны  $\lambda$  в диапазоне 650-1000 нм с достаточно высоким спектральным (1,5 нм при  $\lambda = 780$  нм) и пространственным ( $500 \times 500$  элементов) разрешением. Синхронизация регистрации излучения приёмником излучения с перестройкой ТАОФ ячейки по длине волны  $\lambda$  позволяет с высокой скоростью получать набор спектральных изображений объекта в заданном спектральном интервале  $\lambda_{\min} \dots \lambda_{\max}$  с заданным шагом  $\Delta\lambda$ .

Избыточное отраженное лазерное излучение высокой интенсивности обрезается узкополосным фильтром (F1) рисунок 18. Оптические ветви с подсветкой во время проведения экспериментов отключаются посредством сдвига светоделителей (Bs1, Bs2) для увеличения интенсивности оптического сигнала и исключения паразитной засветки.

### Калибровка оптической системы

Лампа накаливания с вольфрамовой лентой используется в качестве известного источника спектрального излучения ( $I(\lambda)_{\text{standard}}$ ). Калибровка основана

на сравнении излучения нагретого тела с излучением калибровочной лампы, имеющей температуру 1723 К. Лабораторный источник питания используется для обеспечения очень точного и повторно воспроизводимого тока лампы, обеспечивающего постоянное излучение. Лампа размещается в положении, обычно занимаемом образцом, так что спектральная интенсивность ( $I(\lambda)_{\text{optics}}$ ) лампы проходит через тот же оптический путь, что и тепловое излучение от образца. Приемник оптического излучения измеряет величину оптического излучения  $I_{\text{measured}}$  прошедшего через систему.

Для определения зависимости спектрального излучения нагретого образца (с поправкой  $I(\lambda)_{\text{corrected}}$ ) используется следующее уравнение:

$$I(\lambda)_{\text{corrected}} = I(\lambda)_{\text{measured}} \times I(\lambda)_{\text{standard}} / I(\lambda)_{\text{optics}}, \quad (21)$$

В системе формирования изображений ТАОФ, изображение, снятое камерой, представляет собой распределение интенсивности на данной длине волны ( $\lambda$ )

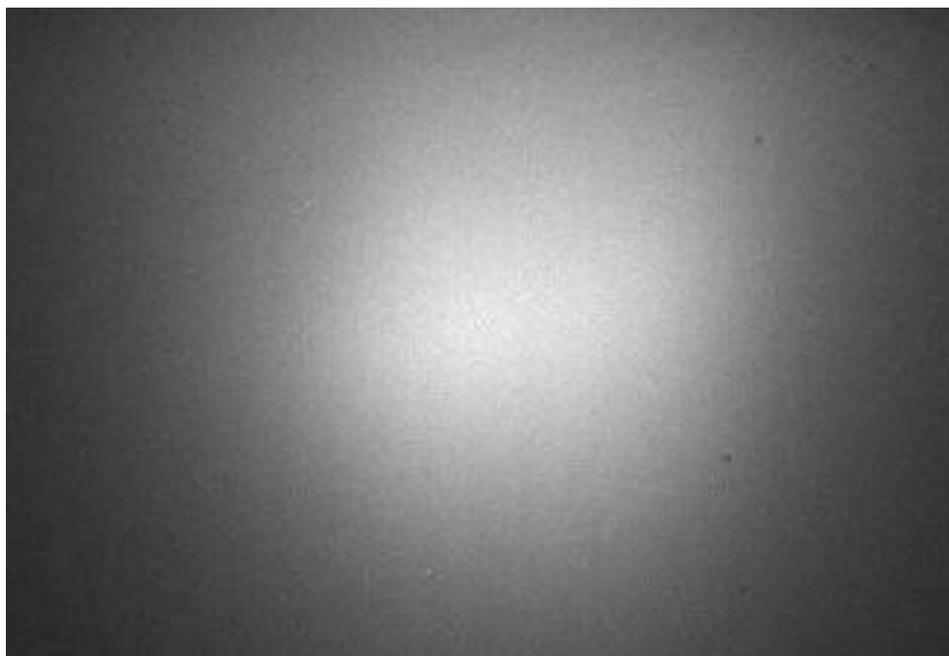


Рисунок 19 - ТАОФ-изображение поверхности пластины W в вакууме, полученное на 635 нм в течении ЛН. Мощность лазера 8 Вт

Изображение на 698 нм, полученное при лазерном нагреве вольфрама в вакууме, показано на рисунке 19. Количество измеренных изображений  $I_{\text{measured}}$

$(x, y, \lambda_j)$  ТАОТФ составляло  $N = 75$  с шагом 2 нм в диапазоне 610 – 760 нм. Время выдержки для одного изображения составляет 83 мкс.

Измеренная интенсивность в каждом пикселе  $(x, y)$  спектроскопического изображения ТАОТФ пропорциональна интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого элементом поверхности исследуемого нагретого объекта на данной длине волны  $(\lambda)$  [19]. Дальнейшая обработка данных позволяет определить термодинамическую температуру.

Собранный массив  $I_{measured}(x_i, y_j, \lambda_k)$  используется для определения

$I(\lambda_k)_{corrected}$  на участке (от 610 до 760 нм) в каждом пикселе  $(x_i, y_j)$ . На рисунке 21 показан собранный спектр, измеренный  $I_{measured}(x_m, y_m, \lambda)$ , в точке  $(x_m, y_m)$ , взятой в точке, близкой к максимальной температуре;  $I_{corrected}(x_m, y_m, \lambda)$  также показан на рисунке 21. Метод определения температуры  $T$  нагреваемого образца по экспериментально определенным скорректированным данным интенсивности  $I(\lambda_k)_{corrected}$  заключается в использовании подгонки по методу наименьших квадратов или нахождении таких значений, температуры  $T_o$  и излучательной способности  $\varepsilon_o$ , при которых функция,

$$S(\varepsilon, T) = \sum_{i=1}^n [I(\lambda_k)_{corrected} - \varepsilon g(\lambda_i, T)]^2 \quad (22)$$

имеет минимум. Где  $g(\lambda, T)$  определено из (2) и  $g(\lambda, T) = r(\lambda, T) / \varepsilon = c_1 \lambda^{-5} [\exp(c_2 / (\lambda T)) - 1]^{-1}$ . Для температур ниже 4000 К приближение Вина можно использовать для получения  $T_o(x_i, y_j)$  для каждого пикселя  $(x_i, y_j)$ . Линейная аппроксимация  $(x_m, y_m)$  показана на рисунке 20. Обработка данных  $I_{corrected}(x_m, y_m, \lambda)$  показала, что приближение Вина даёт разумные результаты в центре нагретого пятна, где температура исследуемого образца высокая ( $>1800$  К) и лучшее отношение сигнал/шум для всего спектра.

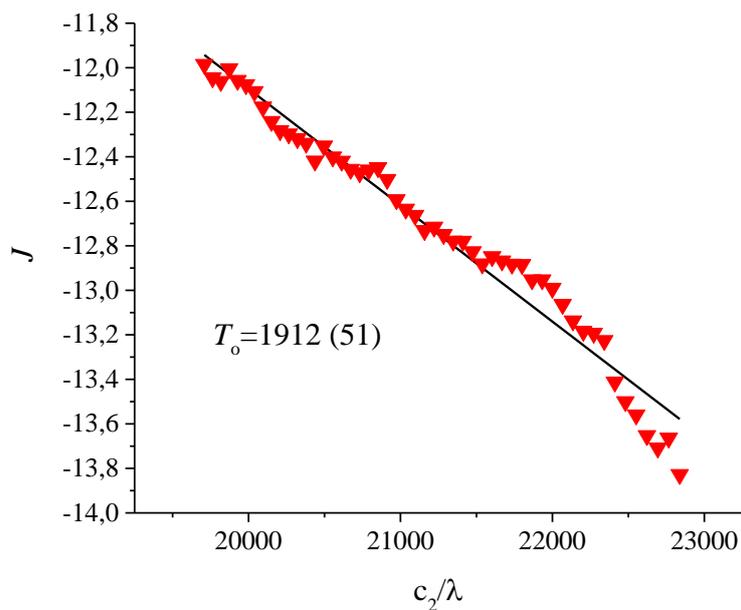


Рисунок 20 - Подгонка экспериментальных данных с использованием закона Вина в точке  $(x_m, y_m)$ . Мощность лазера 8 Вт. Число в скобках - стандартное отклонение

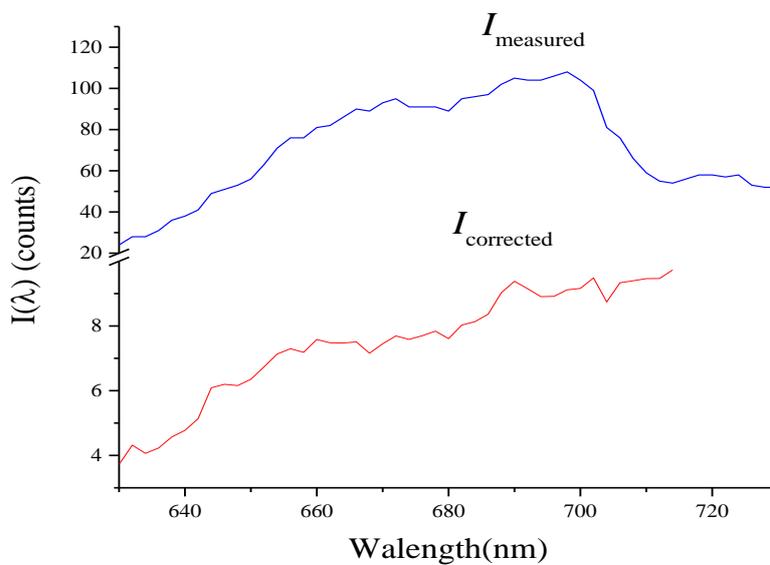


Рисунок 21 - Спектральная интенсивность  $I(\lambda)_{\text{corrected}}$  с поправкой и спектральная интенсивность  $I(\lambda)_{\text{measured}}$  измеренные при ЛН, как функция ДЛИНЫ ВОЛНЫ

В области за пределами нагретого пятна высокое отношение шума к сигналу приводит к большим ошибкам в определении температуры, потому что наклон линии чувствителен к статистическим ошибкам.

### Одномерная минимизация

Чтобы уменьшить влияние статистической погрешности на определение температуры, в работе используется более стабильный метод наименьших квадратов для определения температуры, который основан на том факте, что излучательная способность является линейным параметром. Мы знаем, что если функция  $S(T, \varepsilon)$  имеет минимум при  $T_0$  и  $\varepsilon_0$ , то эти уравнения должны выполняться:

$$1) \partial S / \partial \varepsilon = 0; \text{ и}$$

$$2) \partial S / \partial T = 0.$$

Первое уравнение дает

$$\varepsilon_0 = \frac{\sum_{i=1}^N [I(\lambda_i) g(\lambda_i, T)]}{\sum_{i=1}^N [g^2(\lambda_i, T)]} \quad (23)$$

Второе уравнение может быть записано как

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{2c_2 \varepsilon_0}{c_1 T^2} \sum_{i=1}^N \lambda_i^4 g(\lambda_i, T)^2 \exp\left(\frac{c_2}{\lambda_i T}\right) (\varepsilon_0 - I g(\lambda_i, T)) \quad (24)$$

Имеет корни когда функция минимальна

$$S_T = \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{\lambda_i} \left[ \frac{I(\lambda_i) g(\lambda_i, T)}{\varepsilon_0} - 1 \right] \right\}^2 \quad (25)$$

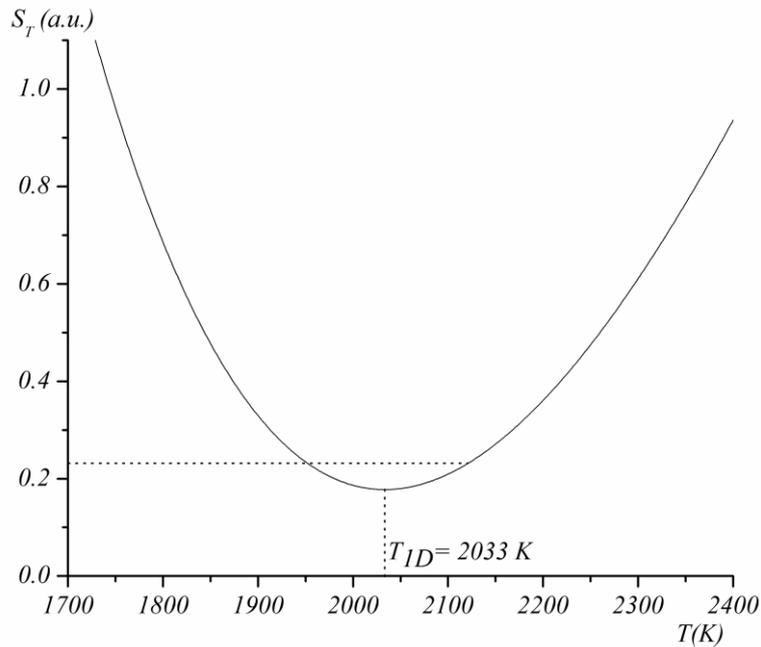


Рисунок 22 -  $S_T$  в зависимости от температуры.  $T_{ID} = 2033 \pm 49K$

Таким образом, процедура, описанная выше, сводит проблему 2-D нелинейной аппроксимации методом наименьших квадратов, ур. (22), к 1-D нелинейной аппроксимации методом наименьших квадратов, уравнение (25). На рисунок 22 показано поведение суммы  $S_T$  в точке  $(x_m, y_m)$  как функции температуры  $T$ .  $S_T$  имеет резкий минимум при  $T_{ID} = 2033K$ , где  $T_{ID}$  обозначает температуру, определенную с использованием 1-D минимизации. Для определения доверительного интервала температуры  $T_{ID}$  используется стандартная методика нелинейной регрессии, описанная в [56]. Для этого надо построить  $S$  как функцию температуры вокруг точки  $T_{ID}$ :  $S(T_{ID})$ . Доверительный интервал определяется как  $S(T) = \text{const}$ , где постоянная определяется как  $S(T) = S(T_0) [1 + p / (n-p) F(n, p, \alpha)]$ , где  $p$  число параметров,  $n$  - количество экспериментов,  $F(n, p, \alpha)$  - параметр Фишера, а  $\alpha$  - конфиденциальная вероятность. Это дает  $\pm 105K$  для доверительного интервала для температуры на с уровнем достоверности 0,95. Доверительный интервал для подгонки методом Вина может быть определен с использованием стандартного отклонения (51K) и коэффициента Стьюдента 1,99 для 75 измерений  $= 51 * 1,99 / \sqrt{75} = 14K$ . Что в десять раз меньше, чем при минимизации 1D. Тем не менее, мы считаем, что

последний является правильным и эффективным методом для определения TD под ЛН микроскопического образца по двум причинам. Во-первых, найти минимум (23) является правильным способом определения температуры с использованием закона Планка, тогда как использование закона Вина для подгонки экспериментальных данных предполагает логарифмическое преобразование исходных данных. Во-вторых, 1-D подгонка дает результаты, аналогичные тем, которые были получены при использовании подгонки методом Вина только внутри области с высокой температурой (горячая точка). Вблизи отапливаемой зоны и вдали от места нагрева, фитинги Wien часто дают температуру выше, чем в центре. Напротив, 1-D минимизация дает разумные значения температуры. На рисунке 23 показан результат одномерной аппроксимации, примененной ко всему набору спектральных изображений, полученных во время ЛН вольфрамовой пластины. Расчетная  $T_D$  по нагретой поверхности существенно неравномерна. Он имеет максимум при 2100К и минимум около 1650К.

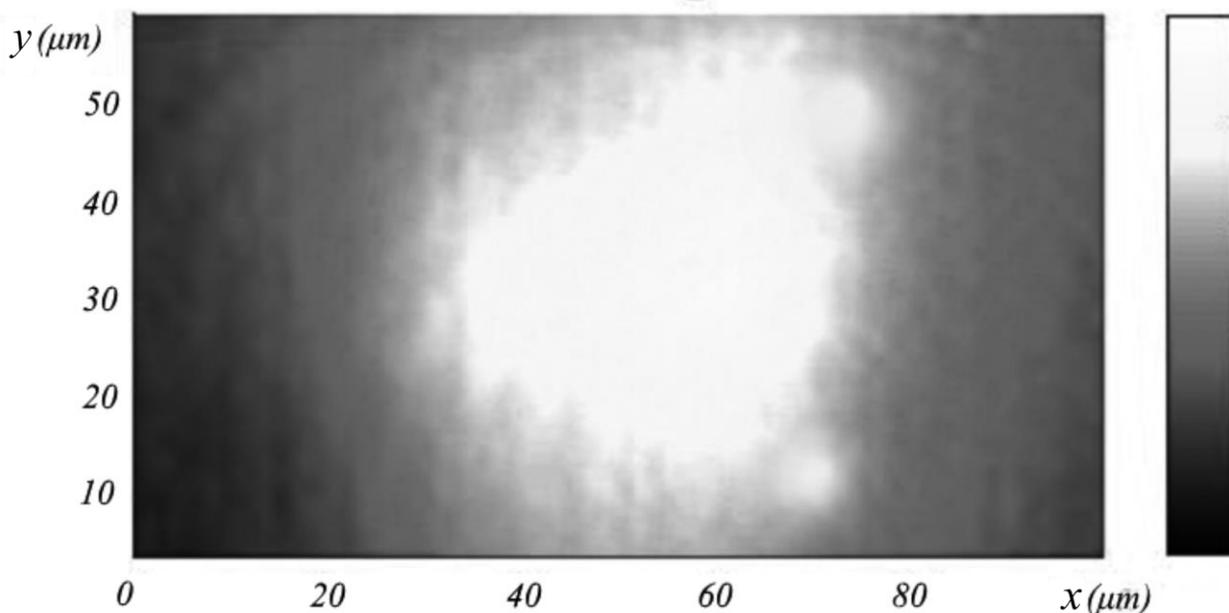


Рисунок 23 - Двумерная TD на поверхности вольфрамовой пластины, нагреваемой лазером. Мощность лазера составила 8 Вт

Можно сравнить результаты измерений температуры на основе теплового излучения с результатами измерений удельного сопротивления. Для этого мы

провели эксперименты, в которых нагревание лампы было вызвано электрическим током, а температуру вольфрамовой лампы можно оценить, измеряя ее удельное сопротивление  $R$ . Мы называем температуру, полученную этим методом,  $T_R$ . Удельное сопротивление лампы увеличивается с ростом температуры,  $R = R_0 (1 + \alpha T_R)$ , где  $R_0$  - удельное сопротивление при 273K, а  $\alpha$  - коэффициент теплового удельного сопротивления вольфрама (взятый из таблицы физических констант). Поэтому выражение для температуры лампы в зависимости от удельного сопротивления имеет простой вид:  $T_R = (R - R_0) / \alpha R_0$ . Удельное сопротивление  $R_0$  и  $R$  может быть определено путем измерения напряжения  $V$  и тока лампы  $i$  во время эксперимента при комнатной температуре и при нагреве:  $R = V/i$ . На рисунке 24 иллюстрирует поведение  $T_{ID}$ ,  $T_W$  и  $T_R$  в зависимости от электрического тока. Как видно из рисунка 24,  $T_W$  выше, чем  $T_{ID}$  при малых токах и, следовательно, при низких температурах. Чем выше температура, тем ближе  $T_W$  к  $T_{ID}$ .  $T_R$  совпадает с  $T_{ID}$  при более низкой температуре и становится выше при высоких температурах.

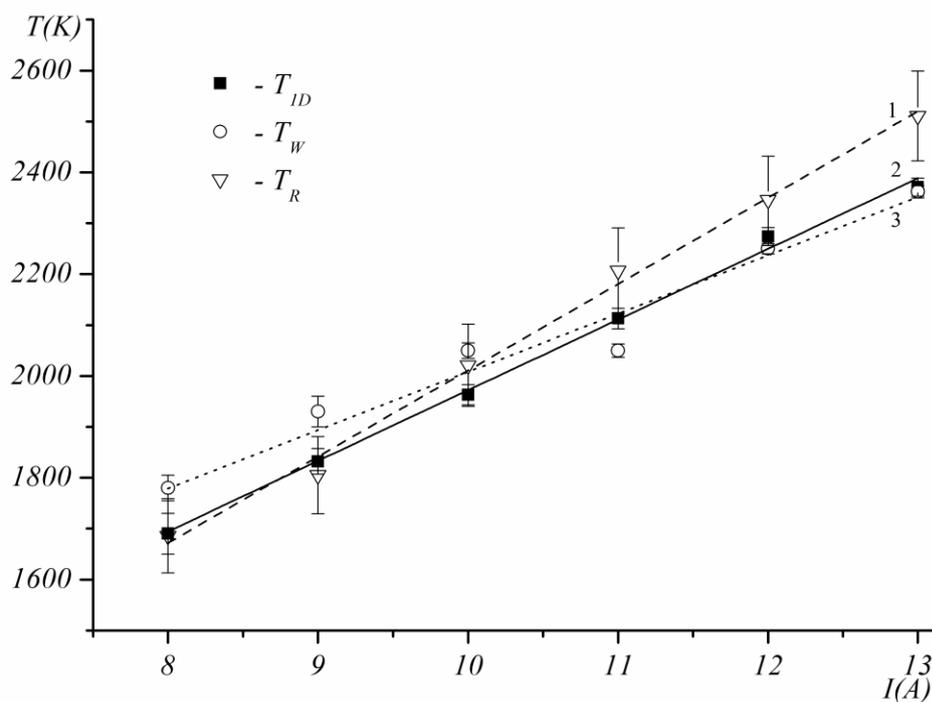


Рисунок 24 - Поведение  $T_{ID}$  (закрашенные квадраты),  $T_W$  (кружки) и  $T_R$  (закрашенный треугольник) в зависимости от электрического тока  $I$

## 2.2 Предложенная схема лазерного нагрева ячеек высокого давления

Лазерное излучение при взаимодействии с поверхностью среды может частично отражаться, а также частично проникать внутрь материала и поглощаться, переходя в тепло. Изменение плотности такого светового потока по глубине описывается законом Бугера [57]:  $q(z) = Aq_0e^{-\alpha z}$ , где  $q_0$  - плотность падающего светового потока на поверхности материала;  $A$  - поглощательная способность материала;  $\alpha$  - линейный коэффициент поглощения. Координата  $z$  отсчитывается от поверхности вглубь материала. Данная формула, соответствующая линейному поглощению излучения, применима к металлам, а также к металлизированным полупроводникам и диэлектрикам в широком диапазоне длин волн. Определенные значения входящих в нее величин могут сильно отличаться для материалов различных классов. Кванты света в металлах поглощаются в основном электронами проводимости, которые рассеивают энергию на тепловых колебаниях решетки за время релаксации  $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  с. Данный процесс протекает в слое, толщина которого  $10^{-8}$  -  $10^{-7}$  м, это примерно соответствует глубине проникновения света в металл. Большинство металлов в диапазоне длин волн от дальней инфракрасной области до ближней ультрафиолетовой имеют такие характеристики, как высокая отражательная способность  $R=1-A$  (особенно для благородных металлов) и большой коэффициент поглощения  $\alpha \sim 10^5$  -  $10^6$  см<sup>-1</sup>. В полупроводниках, которые имеют при комнатной температуре незначительную концентрацию свободных электронов, поглощение определяется в основном связанными носителями. В этом проявляется их отличие от металлов. Полупроводники будут сильно поглощать излучение, начиная с некоторой частоты  $\nu$ , для которой энергия кванта  $h\nu$  больше ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Линейный коэффициент  $\alpha$  может достигать при этом значений до  $10^3$  -  $10^4$  см<sup>-1</sup>. Если  $h\nu > E_g$ , то действие

лазерного излучения приводит к внутреннему фотоэффекту в полупроводнике. Концентрация свободных носителей будет расти с течением времени. Но в пределе ее рост ограничен различными видами рекомбинации и диффузией электронов и дырок из области возбуждения из-за наличия градиента концентрации носителей. С момента достижения такой концентрации электронов, когда они сами будут поглощать значительную долю светового потока, т.е. когда полупроводник «металлизуется», будет начинаться интенсивное выделение тепла в решетке полупроводника. Исходный коэффициент отражения у полупроводников обычно меньше, чем у металлов. Механизмы междузонного и внутрizonного поглощения могут быть составной частью механизмов поглощения света в непрозрачных неметаллических материалах. Также существенную роль может играть примесное поглощение и поглощение на дефектах и включениях, которое приводит к собственному поглощению в материале в процессе нагревания.

Изначально была собрана схема LH DAC, основываясь на схеме[58]. Нагревание образца проводится сфокусированным излучением, с длиной волны 1070 нм, непрерывного волоконного YAG:Nd ИК лазера ЛК-100-ОМ (рисунок 25). Лазерное излучение, выходя из коллиматора лазера, попадает на два серебряных зеркала (M1 и M2), которые позволяют вводить излучение в систему pi-Shaper. Лазерный пучок при нагреве генерирует сильные градиенты температуры в образце. Чтобы получить постоянное распределение по площади образца диаметром 100 мкм применяется специальная оптика (pi-Shaper) [2, 5].

Энергия на выходе из коллиматора лазера имеет гауссово распределение, но после прохождения pi-Shaper удаётся более равномерно распределить энергию в пятне падающего лазерного излучения. После объектива (pi-Shaper) установлено зеркало (M4), отражающее излучение с длиной волны 1070 нм падающее в объектив (OBJ x20), в фокусе которого находится образец. Таким образом, образец подвергается нагреву ИК излучением лазера. Излучение нагретого образца с вертикальной поляризацией собирается микрообъективом  $\times 20$  с большим рабочим расстоянием 20 мм (OBJ x20, M, Plan Apo, L, NA = 0.28,  $f' = 20$

мм) и попадает в акустооптический монохроматор (ТАОФ). В силу того, что ТАОФ является поляризационным прибором с линейной вертикальной поляризацией, то использование поляризационного делителя не вносит потерь. Прошедшее через монохроматор (ТАОФ) излучение фокусируется линзой L1 ( $f' = 400$  мм, AC254400-B Thorlabs) на матрицу чёрно-белой видеокамеры (Allied Vision Mako G-030B), соединенной с компьютером.

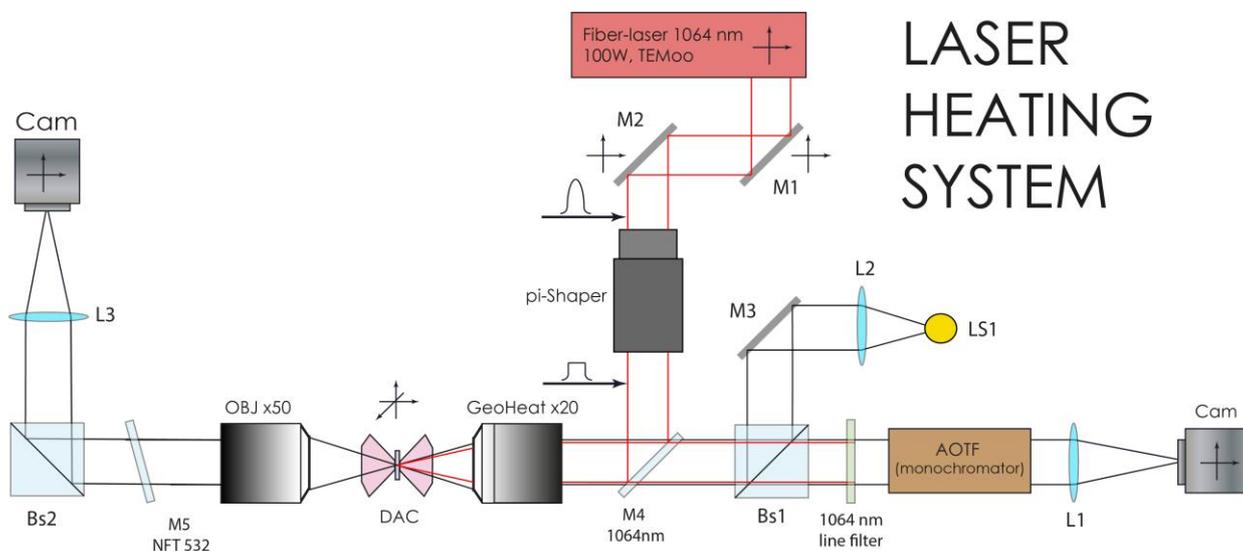


Рисунок 25 – Принципиальная схема LH DAC

Основным недостатками описанной системы лазерного нагрева, заключается:

1) Один и тот же объектив используется как для фокусировки лазерного пучка, так и для оптической системы, позволяющей получить гиперспектральное изображение исследуемого объекта и провести измерения температуры. В такой системе объектив должен быть сфокусирован на поверхности объекта, для правильного измерения температуры, в тоже время это приводит к фокусировке и нагревающего лазера и, следовательно, к огромному градиенту температур на поверхности образца. А нагрев объектива от длительного лазерного излучения может привести к искажению изображения в видимой области спектра.

2) Лазерный пучок при нагреве генерирует сильные градиенты температуры в образце. Чтобы получить постоянное распределение по площади образца диаметром 100 мкм применяется специальная оптика (pi-Shaper), которая не корректно работает непосредственно в фокусе линзы.

Для решения перечисленных недостатков нужно разделить фокусирующие системы ЛН и системы, отвечающей за получения оптического изображения и измерение распределения температуры на поверхности образца. Поэтому в рамках данной работы была поставлена задача о моделировании установки по ЛН в DAC с разделенной системой фокусировки с последующим ее внедрением в установку. Для получения системы нагрева образцов в ячейке высокого давления, в которой система лазерного нагрева и оптическая система измерения распределения температуры разделены. А именно необходимо найти оптимальную длину фокусирования нагревающего образец лазера от 30 до 150 мм. Будет показано, что предложенная конфигурация позволяет получить (а) требуемое увеличение области нагрева до 50-100 мкм, а также (б) уменьшить риск разрушения алмаза пучком нагревающего лазера, что в дальнейшем даст возможность перейти на импульсный нагрев. Была предложена и реализована схема ЛН (рисунок 26).

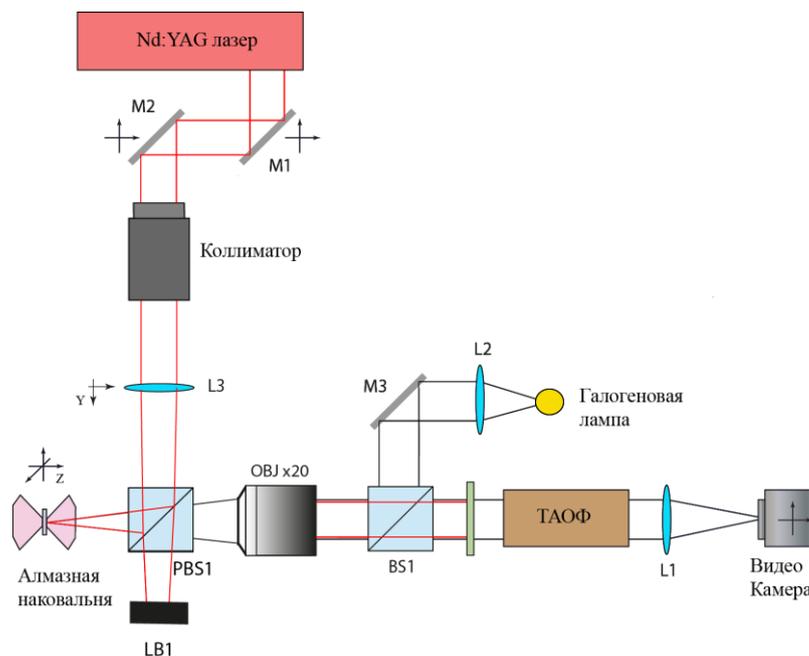


Рисунок 26 - Схема установки лазерного нагрева в ячейке высокого давления с использованием акустооптического фильтра и разделения поляризации

Для компенсации потери лазерного излучения спонтанной поляризации на поляризационном свет делителе PBS1 был использован лазер большей мощности

ЛК-200-ОМ-В компании IPG со следующими характеристиками: длина волны излучения  $\lambda=1,07$  мкм, максимальная мощность 200 Вт, параметр качества пучка  $M^2 = 1,06$ , радиус перетяжки по уровню интенсивности  $1/e^2$   $h_p = 29,64$  мкм, угловая расходимость по уровню  $1/e^2$   $2\theta = 24,31$  мрад, длина Рэлея  $z_r = 4,96$  мм. Для пространственных параметров лазерного гауссова пучка выполняется инвариант [18-20]:  $h_p \theta = \frac{h_p^2}{z_r} = \text{const} = \frac{M^2 \lambda}{\pi} = 0,36$  мм · мрад.

Излучение лазера попадает на два юстировочных зеркала M1 и M2 с высокой лучевой стойкостью. Интенсивность лазерного пучка на выходе коллиматора имеет гауссово распределение и спонтанную поляризацию. После коллиматора установлена линза L3, которую можно перемещать вдоль оптической оси. Предназначение линзы L3 – это фокусировка лазерного излучения на образце. Перемещение линзы L3 позволяет менять размер лазерного пучка на образце. После линзы лазерный пучок проходит через поляризационный делитель PBS1. На образец попадает вертикальная поляризация лазерного излучения и осуществляет нагрев, а лазерный пучок с горизонтальной поляризацией рассеивается на тепловом экране LB1. Исследуемый образец находится в ячейки с алмазными наковальнями. Выходными данными изображающей оптической системы является гиперспектральное изображение теплового излучение от образца. Тепловое излучение спонтанной поляризации от образца прошедшее через делитель поляризации PBS1 делится на две поляризации: горизонтальную, которая не используется, и вертикальную. Излучение нагретого образца с вертикальной поляризацией собирается микрообъективом  $\times 20$  с большим рабочим расстоянием 20 мм (OBJ x20, M, Plan Apo, L, NA = 0.28,  $f' = 20$  мм) и попадает в акустооптический монохроматор (ТАОФ). В силу того, что ТАОФ является поляризационным прибором с линейной вертикальной поляризацией, то использование поляризационного делителя не вносит потерь. Прошедшее через монохроматор (ТАОФ) излучение фокусируется линзой L1 ( $f' = 400$  мм, AC254400-B Thorlabs) на матрицу чёрно-белой видеокамеры (Allied Vision Mako G-030B), соединенной с компьютером.

Для осуществления позиционирования образца используется его подсветка белым светом. Оптическая ветвь подсветки включает галогеновую лампу с мощностью 100 Вт, излучение которой при помощи линзы L2 с фокусным расстоянием  $f' = 30$  мм и юстировочного зеркала M3 попадает на светоделитель BS1 (Thorlabs BS016) и фокусируется на образце посредством объектива OBJ x20. Во время проведения эксперимента светоделитель (BS1) выводится из установки. Это позволяет увеличить интенсивность сигнала теплового излучения и исключить паразитной засветки.

После установки ячейки высокого давления в установку, необходимо выполнить ее позиционирование. Для этого включается подсветка (галогеновая лампа) через светоделитель BS1. Затем ТАОФ устанавливается на длину волны с максимальным оптическим пропусканием и путем перемещения ячейки при помощи микровинтов подвижного столика находится четкое изображение образца в видеокамере.

Следующий шаг – это позиционирование лазерного излучения на образце. Для этого необходимо установить линзу L3 при помощи микровинта так, чтобы образец находился в ее заднем фокусе. Мощность волоконного лазера устанавливается на минимальный уровень. Длина волны фильтра ТАОФ выбирается равной 1040 нм. Описанная выше процедура и была описана в работе [59] и позволяет получить изображение инфракрасного лазера на образце

Преимуществом данной системы является то, что она обеспечивает возможность отдельной фокусировки лазерного излучения; это позволяет контролировать градиент температуры на образце с сохранением его четкого изображения. Возможность перемещения линзы L3 позволяет управлять размером пучка на образце и на поверхности алмаза.

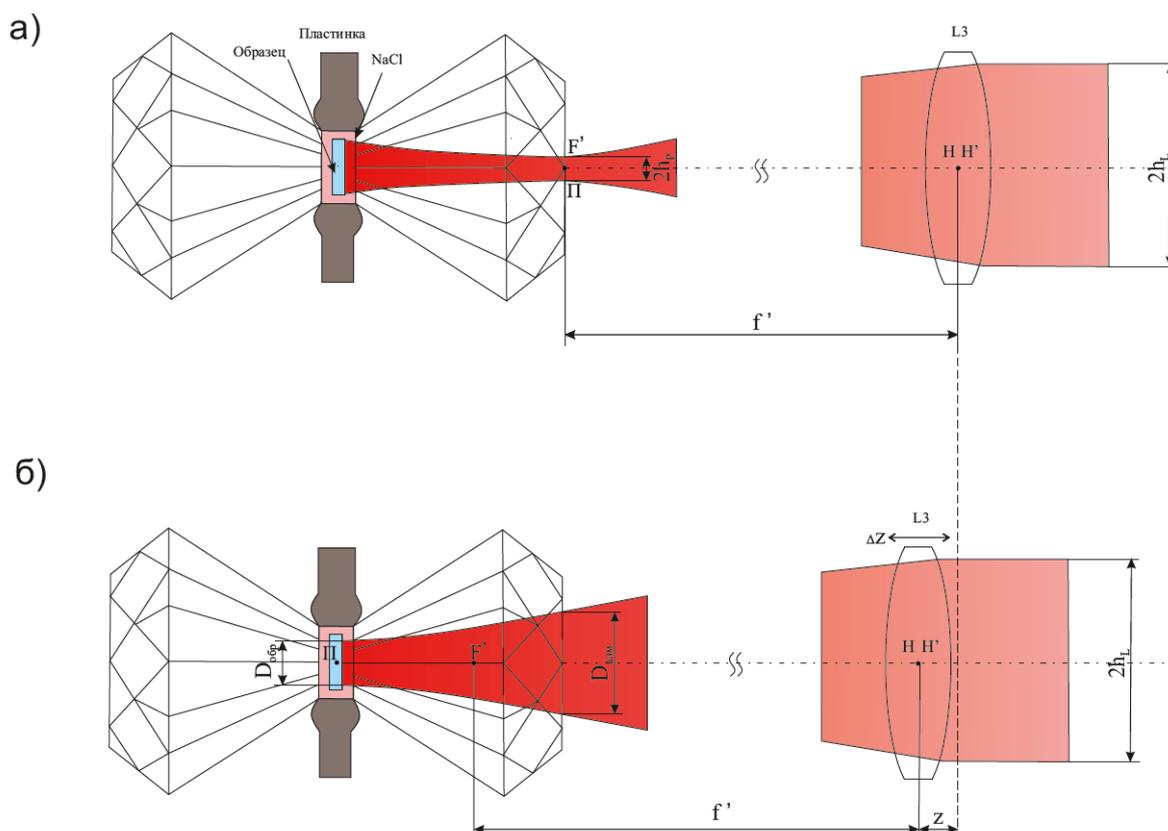


Рисунок 27 - Схема юстировки алмазной наковальни и каустика лазерного пучка в алмазной наковальне: а) фокусировка на поверхность алмаза, б) фокусировка на образце; «П» – перетяжка сфокусированного гауссова пучка;  $F'$  – задний фокус линзы L3;  $f'$  – заднее фокусное расстояние фокусирующей линзы L3;  $H, H'$  – передняя, задняя главные точки линзы L3;  $2h_L$  – диаметр квазипараллельного гауссова пучка;  $D_{\text{обр}}$  – диаметр лазерного пучка на образце;  $D_{\text{алм}}$  – диаметр лазерного пучка на поверхности алмаза в алмазной наковальне;  $z$  – величина перемещения линзы L3 для фокусировки гауссова пучка на образце;  $\Delta z$  – смещение линзы L3 от положения  $z$

В ходе моделирования в “Zemax” рассматривалась фокусировка гауссова пучка лазера ЛК-200-ОМ-В с вышеперечисленными параметрами пучка при использовании линз со следующими фокусными расстояниями: 30, 40, 50, 100 и 150 мм.

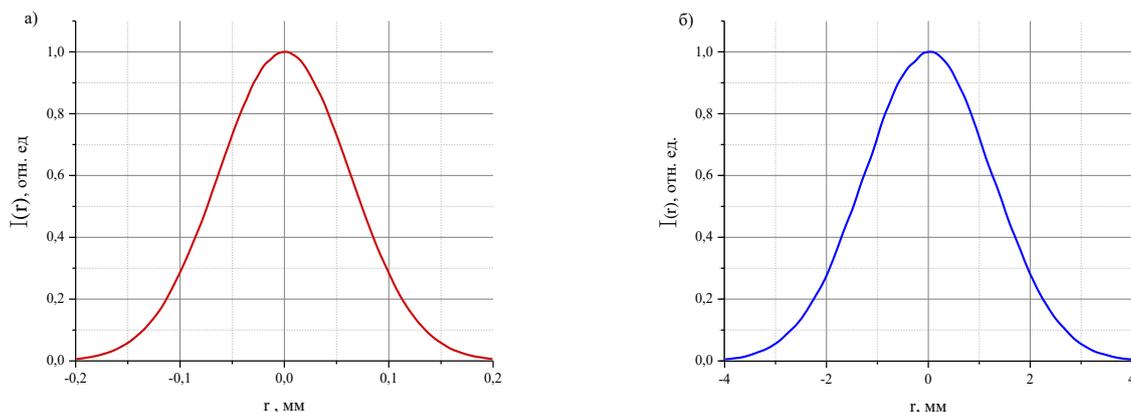


Рисунок 28 - Профиль распределения относительной интенсивности  $I(r)$  лазерного пучка: а) на выходе лазера ЛК-200-ОМ-В, б) на фокусирующей линзе L3

На рисунке 28а представлены сечения распределений интенсивности поля на выходе лазера. Для обеспечения необходимого размера лазерного пучка в алмазной наковальне с помощью коллиматора пучок был расширен. В результате сформирован квазипараллельный лазерный гауссов пучок с радиусом перетяжки по уровню интенсивности  $1/e^2$   $h_p = 2,5$  мм (рисунок 28б) и угловой расходимостью  $2\theta = 0,58$  мрад. Далее этот пучок фокусируется линзой L3 (рисунок 26). Размер пучка на образце в алмазной наковальне определяется фокусным расстоянием фокусирующей линзы L3 и положением линзы относительно поверхности алмаза. Фактическое положение перетяжки сфокусированного пучка смещается из-за того, что гауссов пучок проходит через среды алмаз-образец. При этом размер перетяжки в среде не изменяется. Диаметр перетяжки сфокусированного пучка одинаковый как в воздухе, так и в среде и равен [60]:

$$2h'_n \approx 1,27 \frac{M^2 \lambda}{2h_L} f' \quad (26)$$

В нашей оптической системе  $2h_L = 5$  мм.

Пусть линза L3 сфокусирована на поверхности алмаза. Для фокусирования ИК лазера на образце в алмазной наковальне необходимо переместить линзу L3.

Величина перемещения  $z$  линзы рассчитывается по формуле [61]:

$$z = -\left(\frac{d_1}{N_1} + \frac{d_2}{2N_1N_2}\right), \quad (27)$$

где  $d_1$  – толщина алмаза (в нашей схеме  $d_1 = 2,5$  мм),  $d_2$  – толщина термоизоляционного слоя, (в нашей схеме  $d_2 = 20$  мкм, а слой приготовлен из NaCl),  $N_1 = n_2/n_1$ ,  $N_2 = n_3/n_1$  – относительные показатели преломления сред,  $n_1$  – показатель преломления воздуха,  $n_2$  – показатель преломления алмаза ( $n_2 = 2,4$ ),  $n_3$  – показатель преломления соли ( $n_3 = 2$ ). Подставляя в (27) параметры алмазной наковальни, получим  $z = -1,05$  мм. При этом диаметр

Смещение фокусирующей линзы L3 от найденного положения на величину  $\Delta z$  приводит к отклонению расстояния между линзой и наковальней, а также к увеличению диаметра гауссова пучка на поверхности алмаза и на образце.

После этого фокусирующая линза L3 смещалась в диапазоне  $-2 \dots 0,5$  мм и рассчитывался диаметр пучка на поверхности алмаза и на образце (рисунок 29а). При отрицательном  $\Delta z$  фокусирующая линза смещается к алмазной наковальне, а при положительном – от нее.

После рассчитывается диаметр пучка на поверхности алмаза и на образце. При фокусном расстоянии фокусирующей линзы 40 мм и  $\Delta z = 0,5$  мм радиус и гауссова пучка по уровню  $1/e^2$  равен: на поверхности алмаза 132 мкм, на образце 12 мкм (рисунок 29б).

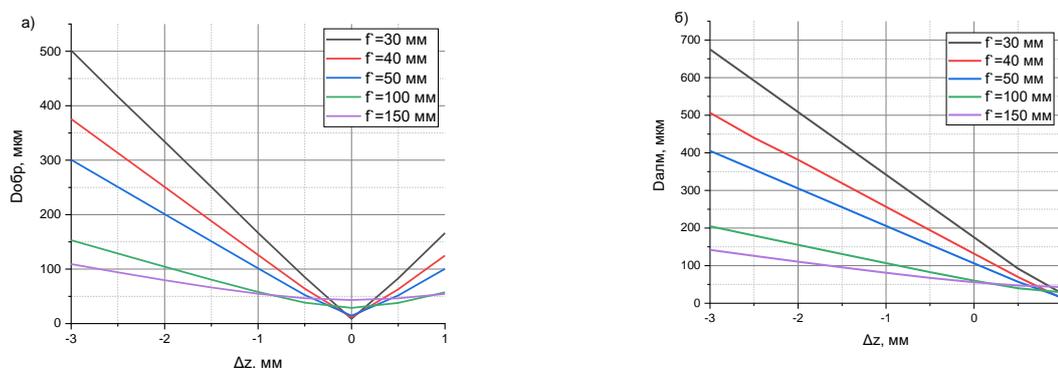


Рисунок 29 - Зависимости а) диаметра пучка на образце  $D_{обр}$  и б) диаметра на поверхности алмаза  $D_{алм}$  от смещения  $\Delta z$  линзы L3

Из зависимостей на рисунке 29 видно, что линза с фокусным расстоянием 150 мм создает наибольшее пятно нагрева в фокусе (~48 мкм). К сожалению, приблизительно пятно с таким же диаметром (~50 мкм) создается на поверхности алмаза. Алмазы, используемые в наковальнях, как правило, прозрачны для ИК излучения. Однако попадание мощного лазерного излучения на пылинки на поверхности алмаза могут привести к его повреждению. Поэтому представляется важным сделать пятно на ИК лазера на поверхности алмаза как можно большего диаметра. Анализ результатов, представленных на рисунке 29, показывает, что оптимальным решением представляется использование линзы с фокусным расстоянием 40 мм. Опыт показывает, что установка линза с меньшим фокусным расстоянием в 30 мм невозможна из-за геометрии данной установки. Для линзы с фокусным расстоянием 40 мм при промежуточной дефокусировке  $\Delta z = -0,7$  мм диаметр ИК лазера на образце составляет 85 мкм (рисунок 29а), в тоже время диаметр ИК лазера на алмазе равен 217 мкм (рисунок 29б). Таким образом, (а) разделение системы нагрева и системы измерения температуры, (б) использование фокусирующие линзы с фокусным расстоянием в 40 мм и (в) возможность её перемещения (дефокусировки) позволяют получить оптимально большое пятно ИК лазера на образце (85 мкм) и уменьшить интенсивность потока лазерного излучения на образце более чем в восемь раз.

### **2.3 Контроль изменения структуры вещества методом комбинационного рассеяния**

Для проведения измерения спектров КР и флюоресценции образцов в ДАС была предложена и реализована следующая схема (рисунок 18). ДАС устанавливается на трехкоординатный моторизированный столик, собранный из

двигателей с микрометрическим винтом Standa 8MT173. Моторизованный столик обеспечивает дистанционное управление и точность перемещения образца с шагом 1,25 мкм диапазоне 1-100 мкм, что позволяет достаточно точно фокусироваться на образце в DAC. В схеме установлен лазер с длиной волны 532 нм (Oxxius, LCX-532L-150-CSB-PPF,  $P = 100 \mu\text{W}$ ), его спектральная чистота обеспечивается дополнительным фильтром F2 (FL05532-1 FWHM -  $1 \pm 0.2 \text{ нм}$ ), излучение которого при помощи юстировочных зеркал M10 и M9 направляется на отражающий фильтр M5 (NFD01-532) под углом падения меньше  $3^\circ$ . Данный фильтр обеспечивает отражение только излучения в диапазоне 530 – 534 нм, поэтому отражается только излучение лазера. Отраженное излучение от фильтра M5 фокусируется на образце в DAC при помощи объектива OBJ x50 с большим рабочим отрезком 17 мм. Комбинационное излучение образца, флуоресценция и отраженное лазерное излучение собирается OBJ x50 и проходит через фильтр M5, который пропускает через себя только излучение КР и флуоресценции. Поскольку комбинационное рассеяние является относительно слабым по сравнению с Рэлеевским рассеянием, данный notch фильтр M5 позволяет выполнить отделение слабого Раман сигнала от сильного сигнала Рэля. При помощи юстировочных зеркал M6, M7, M8 и цилиндрической линзы L5 излучение фокусируется на входную щель дифракционного спектрометра Solar M266 и собирается охлаждаемой ПЗС матрицей HAMAMATSU U2C-16H7316 с разрешением 1024x64. Данный спектрометр имеет 4 дифракционных решетки с числом штрихов 2400, 1800, 1200, 600 обеспечивающее максимальное спектральное разрешение в 0.1 нм. В результате на ПК можно наблюдать распределение спектральной интенсивности КР и флуоресценции образца. Увеличенное изображение образца и места фокусировки лазерного излучения обеспечивается системой, состоящей из OBJ x50, сплиттера BS3, линзы L4 с фокусным расстоянием 200 мм и камерой cam. Подсветка производится при помощи широкополосного источника света LS2, сплиттера BS2 и объектива OBJ x50. Экспериментально измеренное, при помощи МИР, разрешение оптической системы составляет  $\sim 2 \text{ мкм}$ .

Юстировку и калибровку установки по измерению КР и флуоресценции следует проводить при каждой смене лазера или длительном простаивании установки. О плохой настройке установки говорит низкая интенсивность пика стандарта (кремния), отсутствие круговой формы пятна лазерного излучения, неправильное положение лазерного пятна.

У большинства образцов излучение флуоресценции на порядки превосходит излучение КР. Поэтому при изучении КР применяют методы, позволяющие уменьшить влияние излучения флуоресценции, такие, как временной сдвиг (Time-Resolved Raman) [62, 63] или смена частоты лазерного излучения производящего возбуждение КР. Метод time-Resolved Raman основан на том, что при импульсном возбуждении лазерным излучением КР и флуоресценции происходит сначала излучение КР, а затем флуоресценция [64].

Второй метод основан на том, что сечение КР зависит от длины волны возбуждения как  $I \sim \frac{1}{\lambda^4} \sim \omega^4$ . Это значит, что при смещении в синюю область спектра можно достичь превосходства КР излучения над флуоресценцией. Также у большинства материалов возможно полностью отсутствие флуоресценции в диапазонах <500 нм. Данный метод является более простым в реализации и менее финансово затратным, поэтому был реализован в предложенной установке.

Для этого был использован лазер 405 нм (Oxxius, LCX-405-150-CSB-PPF, P = 150  $\mu$ W) излучение которого при помощи юстировочных зеркал M11 и M12 направляется на отражающий фильтр M4 (NFD01-405) под углом падения меньше 3°. Данный фильтр обеспечивает отражение только излучения в диапазоне 400 – 410. Отраженное излучение от фильтра M4 фокусируется на образце в DAC при помощи объектива OBJ x50 с большим рабочим отрезком 17 мм. Комбинационное излучение образца, флуоресценция и отраженное лазерное излучение собираются OBJ x50 и проходят через фильтр M4, который пропускает через себя только излучение КР и флуоресценцию. И, аналогично, КР излучение возбужденным лазером 532 нм вводится в спектрометр и регистрируется. Благодаря тому, что фильтры M4 и M5 стоят на откидывающемся держателя (Flip Mounts) измерения

спектров КР на двух разных возбуждающих длинах волн можно вести независимо.

Также возможно усиление интенсивности КР за счет сорбции на поверхности. Если на поверхности металлических наночастиц находится адсорбированные молекулы КР - активной фазы, то может наблюдаться возрастание интенсивности рамановской линии в  $10^4$  раз по сравнению с обычным измерением. Обычно для объяснения этого эффекта рассматривают два механизма:

1) свет возбуждает в металлических наночастицах поверхностные плазмоны (волны зарядовой плотности), которые могут входить в резонанс с рамановскими электромагнитными волнами, усиливая последние;

2) при попадании света на образец происходит перенос электрона с металла на молекулу, что вызывает увеличение дипольного момента и ее поляризуемости, а значит, увеличивает комбинационное рассеяние.

Но применение данного метода усиление сигнала крайне трудоемко при исследовании образцов в ДАС.

### Калибровка

Калибровка спектрометра выполнялась по фиксированным длинам волн спектра КР эталонного образца кремния, алмаза и излучения неоновой лампы. На рисунке 30 представлены измеренные спектры эталонных образцов, пики которых совпадают с табличными значениями [65, 66].

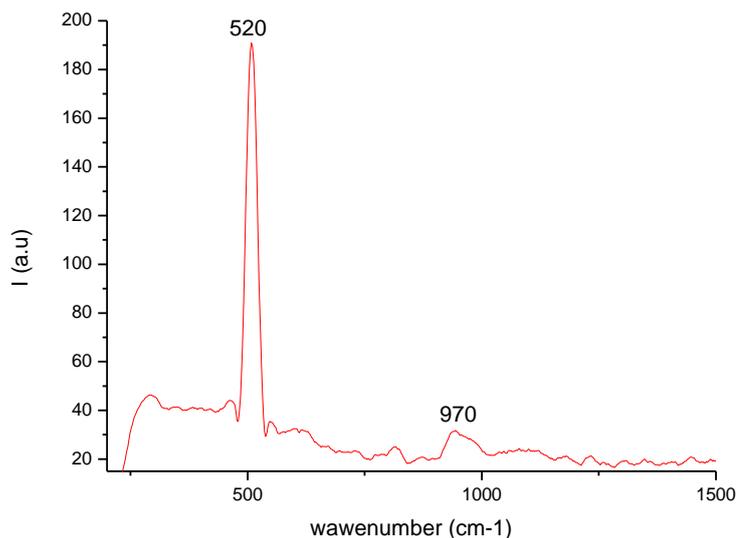


Рисунок 30 - Калибровочный спектр КР полученный возбуждением Si и алмаза лазером 532 нм с мощностью излучения 5 мВт, время накопления 0.5 с, входная щель 20 мкм, решетка 1200 штрихов

#### Применение для контроля фазовых изменений

В 2019 г была выявлена зона нестабильности алмаза в диапазоне давлений 55-115 ГПа при комнатной температуре сдвиговым методом [67]. При таких давлениях образование алмаза прекращается, а уже образовавшиеся алмазы превращаются в углеродные луковичные наночастицы, сшитые  $sp^3$ -связями [68]. Но для их образования необходимо преодолеть энергию активации, ее можно достичь совершив сдвиг плоскости образца в DAC или повысив температуру. В дополнение к экспериментальным исследованиям была также предложена модель (основанная на атомистическом моделировании), описывающая возможные наноструктуры плотнее алмаза в диапазоне давлений 55-100 ГПа. В результате моделирования было получен результат о возможности существования наночастицы, состоящий из 3-4 фуллереноподобных оболочек с  $sp^3$ -связями между оболочками, которые могут сохраняться при снятии нагрузки с материала (рисунок 31)

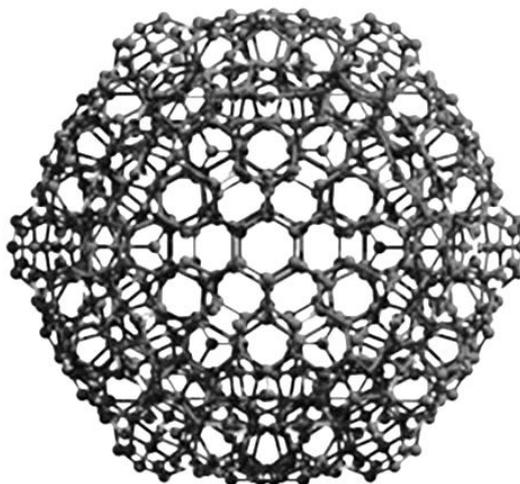


Рисунок 31 - Модель структуры луковичной наночастицы  $C_{60}C_{240}C_{540}$ . [67]

Установка LH DAC была применена для получения фазового перехода алмаза в более плотную, чем алмаз, углеродную фазу, состоящую из 2-3 оболочек луковичного фуллерена [69]. Луковичные наночастицы были получены в результате нагрева смеси, состоящей из нано алмазного порошка и Ni при давлении 70 ГПа и температуре 2400 К. Никель, был добавлен в смесь для обеспечения поглощения ИК лазерного излучения с последующей передачи тепла наноалмазам, так как они практически не поглощают ИК лазерное излучение 1064 нм. При нагревании наблюдались как прямые, так и каталитические переходы наноалмаза в лук. Каталитическое превращение включает в себя следующие этапы:

1) Плавление Ni при лазерном нагреве при давлении 70 ГПа, так как плавление никеля наступает при температуре  $2400 \pm 100$  К и образование "раствора алмаза". [70]

2) Перенос атомов углерода из алмаза в жидком Ni и образование равновесной углеродной фазы из пересыщенного раствора при охлаждении.

Каталитический процесс является обратным по отношению к каталитическому синтезу алмаза в зоне стабильности алмаза при давлении около 6 ГПа.

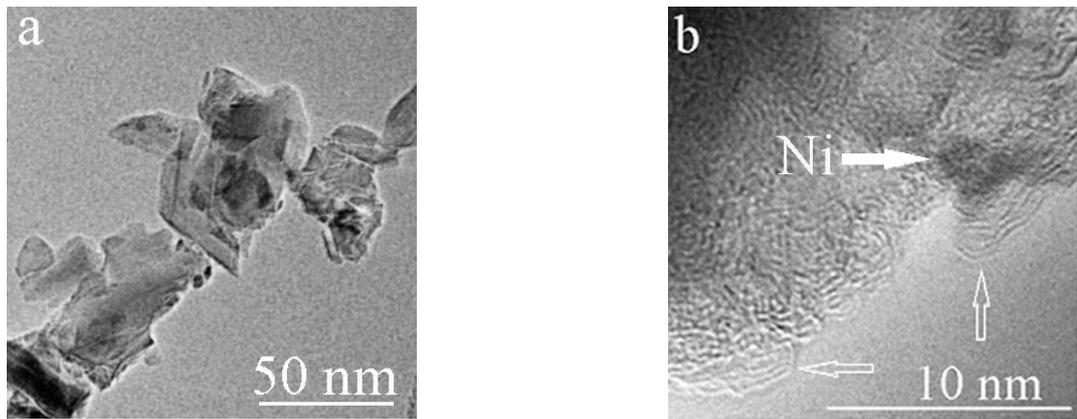


Рисунок 32 - а) исходный алмазный порошок с размером зёрен 20-250 нм; б) слой луковичных наночастиц, покрывающий частицу Ni в образце после выдерживания в расплавленном Ni при температуре 2400 К и давлении 70 ГПа. Стрелка, заполненная белым цветом, указывает на частицу Ni, а открытые стрелки указывают на лук, состоящий из 2-3 оболочек

Изображение исходного наноалмазного порошка, полученное методом СЭМ представлено на рисунке 32а. Порошок наноалмазов после выдержки в расплавленном Ni при температуре 2400 К и давлении 70 ГПа частично превращается в луковичную наночастицу, состоящую из 2-3 оболочек рисунке 32б. Таким образом, более стабильной фазой, чем наноалмаз при давлении 70 ГПа и температуре 2400 К является фаза, состоящая из луковичных наночастиц, имеющих 2-3 фуллереновых оболочки. Основным отличием луковых фаз, образующихся в зоне неустойчивости наноалмаза (55-115 ГПа) при комнатной и высокой (2400 К) температурах, является число оболочек: при повышении температуры число оболочек уменьшается с  $\sim 10$  до 2-3. Основные результаты исследований, - наличие структур фуллеренового типа на фазовой диаграмме углерода в области неустойчивости алмаза при высоком давлении и широком диапазоне температур, были опубликованных в работе [69].

Применение LH DAC для изучения трансформация графитоподобной фазы BC в алмазоподобную

Интерес в синтезе новой кубической гетеро-алмазной фазы  $BC_x$  заключен в том, что теоретически была предсказана ее возможная высокая

электропроводность, а также высокотемпературная сверхпроводимость.[71]. В настоящее время высокотемпературная сверхпроводимость (55 К) [72] и электропроводность по значениям близкая к графиту [73, 74] была найдена в  $BC_x$  системах. К сожалению, в настоящее время, причины возникновения проводимости  $BC_x$  не очень понятны. Методы КР и x-гау дифракции демонстрируют образование бор-углеродных (B-C) нанослоев и бислоев в BDD с большой концентрацией бора. В работе было высказано предположение, что происхождение моттовских и сверхпроводящих переходов связано с двумерной (2D) структурой слоев материалов  $BC_x$ [75]. Поэтому задача получения соединений  $BC_x$ , состоящих из нанозерен алмаза, спеченного нанолитами бора является актуальной.

Согласно теоретическим предсказанием общая энергия кубических фаз с большим содержанием бора, например  $c-BC_3$ , меньше чем энергия соответствующей графитоподобной фазы  $g-BC_3$ . Это означает, что кубические фазы с большим содержанием бора являются более стабильными, а соответствующие графитоподобные фазы метастабильными. Как следствие этого, синтез  $BC_x$  фаз с большим содержанием бора всегда сопровождается формированием химических связей с  $sp^3$  гибридизацией. Полученные экспериментальные результаты по превращению графитоподобных фаз в алмазоподобные ( $dl-BC_x$ ) и кубические  $BC_x$  фазы можно представить в виде схемы, которая выглядит следующим образом:



Был проведен синтез такого материала под высоким давлением и высокой температурой в DAC. Синтез новой алмазоподобной фазы  $BC_3$  и ее изучение проводилось на предложенной установке LH DAC. Исходный материал представлял собой смесь наноалмазов и частиц бора размером 0.1–0.3 мкм, с количественным отношением 0.75/ 0.25. Смесь была спечена при давлении в 6 ГПа и температуре 1200 °С в течение 2 минут. Оптическое изображение спеченной фазы  $BC_3$  перед загрузкой в DAC показан на (рисунке 33). Изображение компонента из наноалмазов, полученное при помощи растрового

микроскопа, представлено на рисунке 34.

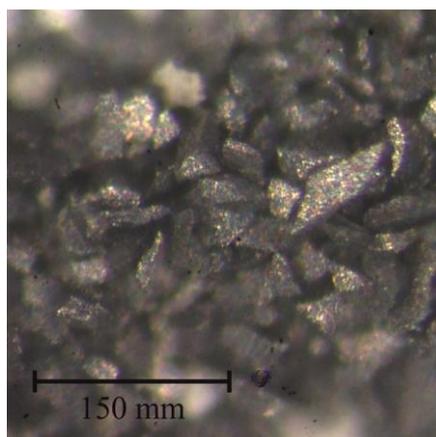


Рисунок 33 - Изображение порошка спеченной фазы  $VC_3$  перед загрузкой в DAC. Изображение получено с помощью лабораторного микроскопа

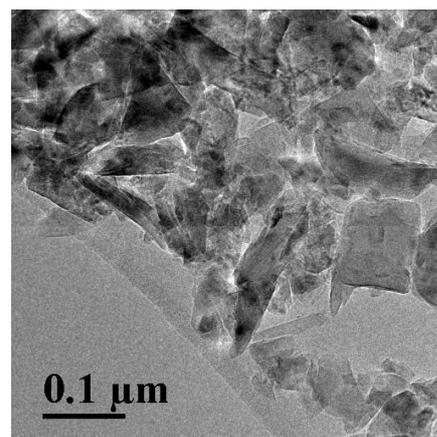
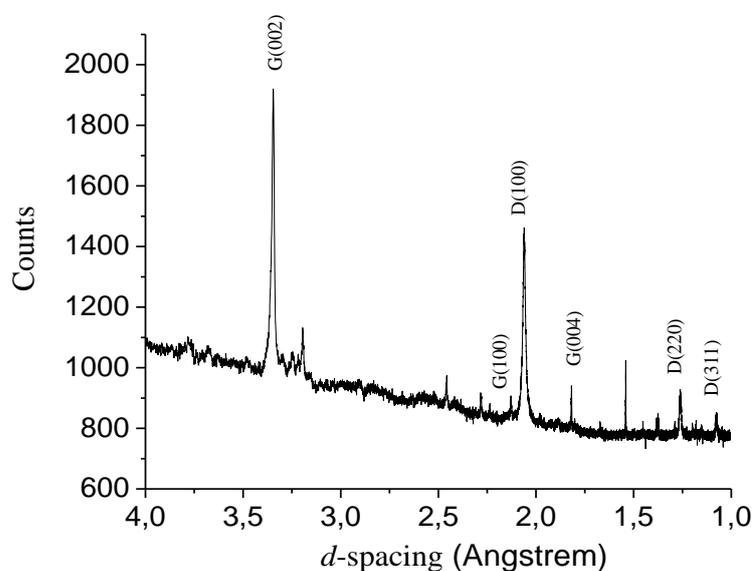


Рисунок 34 - Изображение наноалмазов на растровом электронном микроскопе

Рентгенограмма спеченного  $VC_3$  образца перед закладкой в DAC показана на рисунке 35а. На которой положение пиков D и G показывает присутствие алмаза и графита, это означает, что во время спекания алмаз был частично графитизирован. При этом наиболее интенсивным является пик (111) кубической фазы[3].



a)

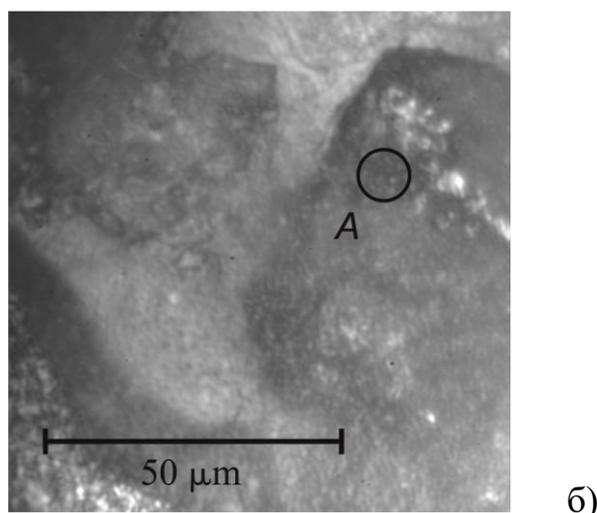


Рисунок 35 – а) Данные X-ray дифракции спеченной смеси  $VC_3$ . Время накопления сигнала 150 с. D обозначает алмаз, G обозначают пики графита

б) Изображение частей спеченной фазы  $VC_3$ , загруженных в DAC с изолирующей средой NaCl. Давление в DAC составляло 22 ГПа. Изображение получено с помощью лабораторной установки LH DAC. На изображении обозначена зона A, нагреваемая лазером

Спеченный образец  $VC_3$  был помещен в отверстие стальной гаскеты размером 150 мкм. В качестве изолирующей среды использовалась соль NaCl, предварительно просушенной при температуре 700 К. Для того чтобы в ходе эксперимента образец претерпевал различные структурные изменения (фазовые переходы) образец был сжат в DAC до давления 22 ГПа (рисунок 35б). Далее образец  $VC_3$  в DAC нагревался инфракрасным лазером непрерывного действия в течение 5 минут. Мощность лазерного излучения поднималась плавно от 10 Вт до 25 Вт в течение 4х минут, при этом наблюдался рост температуры. Диаметр обогреваемой области составлял около 15 мкм, максимальная полученная температура составила 2500 К.

Ранее было показано, что комбинационное рассеяние света указывает на фазовый переход в системе  $VC_x$ . [75, 76] После проведенного лазерного нагрева при высоком давлении и извлечения образца из DAC наблюдалось изменение

формы измеренного спектра КР по отношению к начальной. Все измерения спектров КР проводились на разработанной многофункциональной установке LN DAC с возможностью измерения КР. Рамановские спектры спеченного  $BC_3$  состоят из пика, связанного с колебаниями графита и алмаза (рисунок 37). Основной пик комбинационного рассеяния смеси при комнатных условиях с центром при  $1625\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям графитового кольца (G-пик). Пик с центром при  $1353\text{ см}^{-1}$  наблюдается в спектрах комбинационного рассеяния неупорядоченного графита. Пик на частоте  $1178\text{ см}^{-1}$  можно отнести к КР пику альфа-бора, а вот пик на частоте  $1248\text{ см}^{-1}$  скорее всего связан с наличием алмаза легированного бором [77]. Таким образом, образец после нагрева в прессе высокого давления представляет собой твердый сплав углерода, бора и бор легированного алмаза.

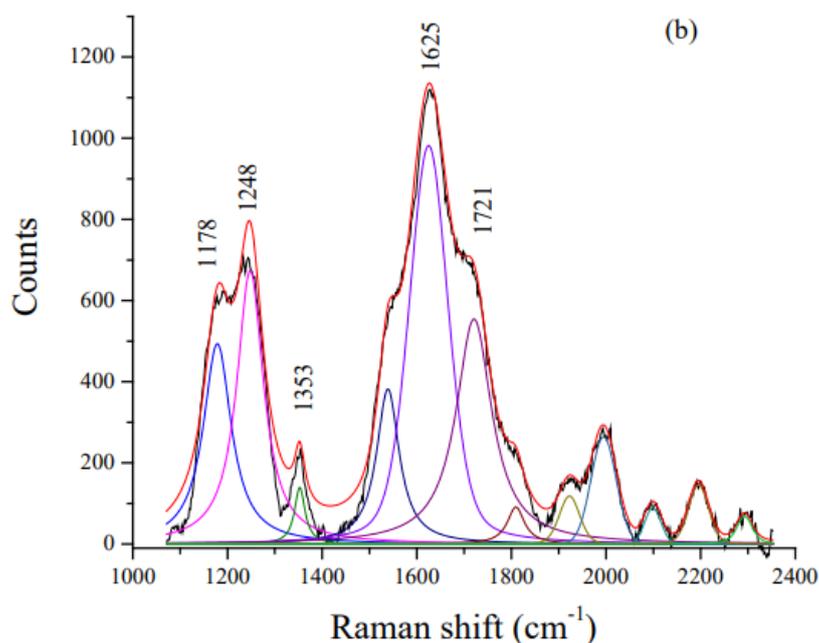


Рисунок 36 - Спектр КР спеченной нано-фазы  $BC_x$

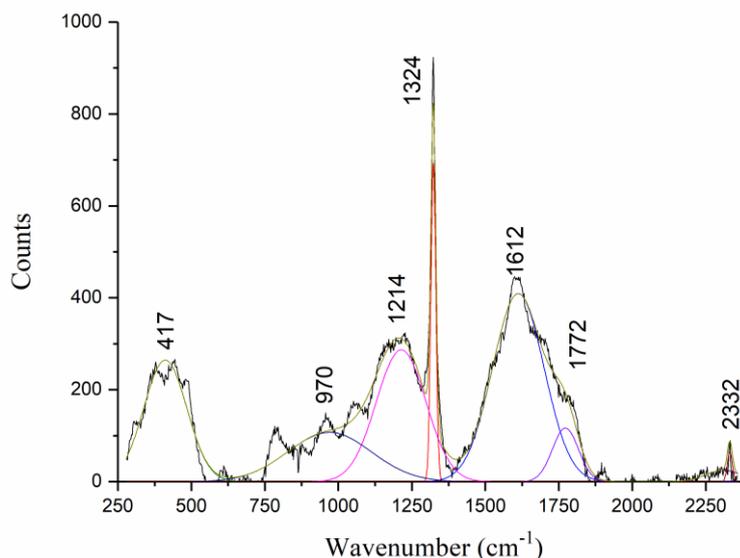


Рисунок 37 - Спектр КР nano-фазы  $BC_x$  после лазерного нагрева в DAC

В свою очередь контроль спектра КР  $BC_x$  после лазерного нагрева в DAC (рисунок 37) показывает, что извлеченный образец состоит из твердого сплава графита и алмаза, легированного бором. Появление пиков около  $1200\text{ см}^{-1}$  и  $1300\text{ см}^{-1}$  указывает на фазовый переход и полученное соединение состоит из алмаза, сильно легированного бором. Показано, что в подобном соединении может существовать эффект сверхпроводимости [78]. Наиболее отличительный пик - острый пик, появившийся на частоте  $1324\text{ см}^{-1}$ . Этот пик можно отнести к колебаниям решетки алмаза с высокой концентрацией бора [77]. Пик, появляющийся на частотах около  $970\text{ см}^{-1}$ , может быть связан с гетероалмазом, богатым бором. По-прежнему существует широкая полоса при  $1612\text{ см}^{-1}$ , связанная с графитом. Принимая во внимание тот факт, что поперечное сечение комбинационного рассеяния света графита в 50 раз больше, чем поперечное сечение алмаза, концентрация графитовой фазы мала. Пик на частоте  $1215\text{ см}^{-1}$  также может быть связан с комбинационным рассеянием алмаза, легированного бором. Результаты эксперимента по лазерному нагреву смеси наночастиц алмаза и бора также показывают, что наличие бора в стартовом материале должно обязательно приводить к формированию  $sp^3$  связей. Спектр КР твердого сплава,

полученного после термобарической обработки, имеет форму Фано спектра и характерен для проводящих алмазов.

### Изучение тонких пленок $BC_x$

Еще одним возможным методом получения алмазоподобных пленок  $BC_x$  является напыление. Преимущество алмазоподобных проводящих пленок в электронных устройствах заключается в том, что они должны увеличить продолжительность жизни изделий, т.к. они химически инертны и устойчивы к механическим повреждениям. Возможность напыления алмазоподобных  $BC_x$  пленок микронной и нано микронной толщины с высокой концентрацией бора открывает путь применения таких материалов в промышленных масштабах.

Поэтому изучение закономерностей структуро- и фазообразования в системе элементов  $BC_x$  в различных условиях химического синтеза, а также быстрого охлаждения из паровой фазы (физического осаждения) или жидкого сплава (лазерное легирование/сплавление/отжиг) имеет большое научное и практическое значение.

Импульсное лазерное осаждение (PLD) пленок  $BC_x$  имеет свои особенности. Для варьирования состава пленок  $BC_x$  широко используются мишени из смеси порошков бора и графита (смешанная мишень) или две моноэлементные мишени из бора и графита [79]. В случае PLD с использованием мишени  $B_4C$ , смешанных и двойных бор-графитовых мишеней может быть трудно получить пленки  $BC_x$  с требуемой концентрацией атомов бора. Для осаждения пленок  $BC_x$  использовались два режима PLD: (а) низкая скорость осаждения (LDR) из смешанных мишеней, значительно ниже, чем один монослой пленки, был сформирован за один лазерный импульс; (б) высокая скорость осаждения (HDR) из мишени при котором один монослой пленки выращивается абляцией мишени одним лазерным импульсом. При осаждении HDR на структуру пленки может влиять высокое выделение энергии и коллективная миграция атомов по поверхности пленки.

Поэтому для получения пленок  $BC_x$  проводилась чередующаяся импульсная лазерная абляция мишени состоящего из бора и частиц алмаза с отношением

(B/D2.6) и (B/D1.5). Быстрое сканирование лазерного луча обеспечивало формирование гомогенного распределения этих элементов в осажденных пленках.

Для абляции использовался лазер на алюмоиттриевом гранате, излучающий на 266 нм. Энергия излучения в импульсе наносекундной длительности достигала 40 мДж, плотность энергии в зоне абляции составляла  $\sim 7$  Дж/см<sup>2</sup>. Осаждение проводилось в вакуумной камере при давлении  $\sim 10^{-4}$  Па. Температура подложек при осаждении составляла 500°C. Толщина осажденных пленок измерялась методом профилометрии и составляла  $\sim 20$  нм.

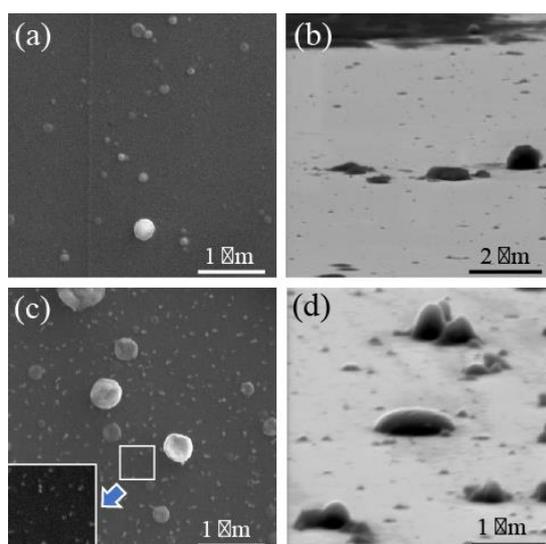


Рисунок 38 - СЭМ-изображения, полученные при нормальном угле (а, с) и под углами 45 ° (б,д) к поверхности пленок ВС, полученных методом LDR PLD на подложке Si путем лазерной абляции смеси бор-алмаз (а, б) В / D2 .6 и (с, д) цели В / D1.5. Вставка на (с) показывает нановключения в матрице пленки

Измерения EDXS подтвердили, что: (а) содержание бора в пленках, полученных с помощью LDR PLD, было больше, чем в мишенях; и (б) химический состав пленок может быть описан формулами как  $BC_{1,7 \pm 0,2}$  и  $BC_{0,6 \pm 0,1}$ , когда использовались смешанные мишени В / D2,6 и В / D1,5, соответственно. Состав пленок и погрешности измерений были оценены на основе EDXS-анализа 5 локальных областей размером около  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup>.

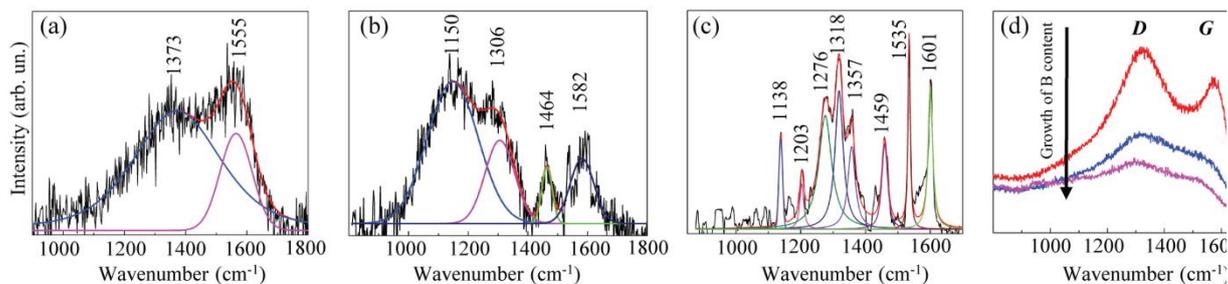


Рисунок 39 - Типичные рамановские спектры, измеренные для пленок ВС, полученных с помощью LDR PLD и (д) HDR PLD из смешанных бор-алмазных мишеней (а) В / D2.6 и (б, с) В / D1.5 мишеней, и (д) двойная бор-графитовая мишень. Длина волны лазерного излучения составляла 405 нм (а-в) и 633 нм (г)

На рисунке 39 показаны полученные спектры комбинационного рассеяния света, измеренные для пленок ВС, полученных методом PLD с низкой и высокой скоростью осаждения на подложки Si. Для пленки ВС, полученной с помощью LDR PLD от мишени В / D2.6, спектр состоял из двух линий, которые обозначены как компоненты D (около  $1350\text{ см}^{-1}$ ) и G (около  $1582\text{ см}^{-1}$ ) (рисунок 39а). Отношение интенсивностей пиков D / G напрямую связано с размером небольших (порядка нескольких нанометров) кластеров упорядоченных ароматических колец в углеродных пленках с  $sp^2$ -связями. Расположение пика G относится к длине связи в  $sp^2$ -координированном углероде и вместе с отношением D / G может использоваться в качестве индикатора расположения связей атомов C. Доля  $sp^3$  обратно пропорциональна отношению D / G. При этом положение пика G уменьшается, а доля  $sp^3$  увеличивается. Это указывает на то, что более толстая пленка ВС, полученная с помощью LDR PLD из смешанной мишени В / D2.6, неоднородна в отношении локального содержания  $sp^3$ -связей. В некоторых местах эта пленка имеет относительно высокую концентрацию  $sp^3$ -связей.

Рамановские спектры пленки ВС, полученные с помощью LDR PLD от смешанной мишени В / D1.5, значительно отличались от спектров, полученных от смешанной мишени В / D2.6. Для большинства локальных областей были обнаружены широкие пики на уровне около  $1200\text{ см}^{-1}$ . Эти пики характерны для легированных В алмазов с высокой концентрацией бора [80]. Пик при  $\sim 1150\text{ см}^{-1}$ ,

который обычно характерен для нанофазного алмаза, вероятно, связан с  $sp^2$ -связями на границах зерен или разорванными  $sp^3$ -связями на поверхности пленки [72]. Рамановский сдвиг пика при  $1306\text{ см}^{-1}$  близок к таковому для наиболее интенсивного пика в рамановском спектре алмаза ( $1332\text{ см}^{-1}$ ). Пик алмаза смещается в сторону меньшего волнового числа с увеличением содержания В. Наличие пиков при  $1582\text{ см}^{-1}$  указывает на образование включений графитоподобной фазы.

Исследования MRS на различных участках этой пленки показали, что относительное содержание алмазоподобной и графитоподобной фаз может варьироваться. Для некоторых точек спектр содержал резкие пики на сдвигах, типичных для алмаза, легированного В ( $1138$ ,  $1276$  и  $1357\text{ см}^{-1}$ ). Пики при  $1464\text{ см}^{-1}$  и  $1459\text{ см}^{-1}$  могут соответствовать модифицированной кубической фазе  $s\text{-BC}_3$ , имеющей пик при  $1417\text{ см}^{-1}$  [77]. Появление узких пиков указывает на высокую степень упорядоченности (кристалличности) алмазоподобных включений в этой пленке BC. Пики при  $1535\text{ см}^{-1}$  и  $1601\text{ см}^{-1}$  относятся к полосе G, природа которой для различных алмазоподобных материалов проанализирована в [81]. Эти линии наблюдались в свежевыращенных CVD алмазных пленках и алмазоподобных материалах. Последняя особенность особенно ярко проявляется в изолированных кристаллитах алмазных пленок. Эта линия также появляется в алмазах после нейтронного облучения. В качестве альтернативы признак присваивается аморфному углероду или микрокристаллическому графиту.

Рамановские спектры пленок BC, полученных с помощью HDR PLD с двойной мишени на подложках Si, показаны на рисунке 39д. Сравнение формы показывает, что относительно низкое содержание В обеспечило спектры комбинационного рассеяния с четким различием между компонентами G и D. Напротив, HDR PLD с более высоким содержанием В привел к спектрам комбинационного рассеяния, в которых компонента D не была так визуально разделена из-за увеличенного уширения пиков. Для пленок BC, полученных с помощью HDR PLD, отношение  $I_D / I_G$  было больше, чем для пленок B C,

полученных с помощью LDR PLD, что указывает на развитие фрагментов графита внутри прежних пленок. Это соотношение уменьшалось с 3,7 до 3,4 с увеличением содержания атомов В. Включение бора в аморфный углерод сместило положение пика G в сторону более низких значений. Для значительно более крупных фрагментов графита меньшее количество дефектов обычно обеспечивает узкие и четко разделенные пики D и G, что было обнаружено для пленок с низким содержанием В. Таким образом, значительный рост содержания бора в пленках (с BC10 до BC0,25), полученных методом HDR-ИЛО, вызвал небольшое увеличение доли sp<sup>3</sup>-связей и способствовал разупорядочению локальной структуры. Этот эффект может быть использован для контроля проводящих свойств полученных пленок.

Исследование твердых растворов ферробриджманита (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> нижней мантии при 25 - 45 ГПа методом LH DAC

Бриджманит (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> со структурой перовскита [82] подтвержден как один из основных минералов нижней мантии на глубинах более 660 км при давлении более 24 ГПа [83]. Встречается также в парагенетических включениях в алмазах нижней мантии.. В процессах магматической эволюции вещества нижней мантии ферробриджманит разлагается в перитектической реакции с расплавом и формой магнезиовюститита и стишовита. Предварительные экспериментальные и данные модели показали потенциальную зависимость растворимости железного компонента при давлении [84]. Кристаллохимия и стабильность ферробриджманита при высоких давлениях и температура имеет решающее значение для понимания структуры, динамики и магматизма и эволюции нашей планеты. Условия устойчивости и реактивное взаимодействие минералов с расплавами нижняя мантия важны для понимания процессы алмазообразования на этих глубинах.

Исследование основных минеральных компонентов нижней мантии стало возможной при использовании LH DAC и использование КР света и рентгеновской спектроскопии. Целенаправленное изучение (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> со структурой конечного состава ограниченного твердого раствора

ферробриджманита. При LH DAC было получено распределение температур (рисунок 40).

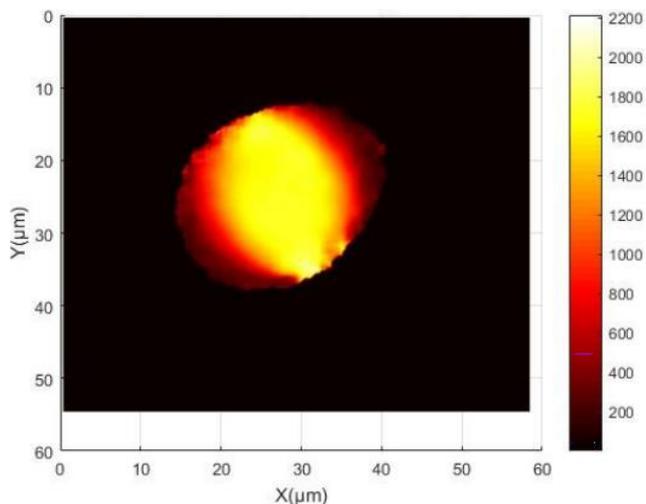


Рисунок 40 - Изображение распределения температуры в  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$

По предварительным экспериментальным данным, твердый раствор  $(\text{MgSiO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3)_{\text{ss}}$  ограничивается  $\sim 20\%$  Fe при давлениях 28-40 ГПа. После проведения LH DAC и электронной микроскопии была получена фазовая диаграмма. Представленная граница на рисунке 41 (пунктирная линия) проходит между двумя фазами ферробриджманит / ферробриджманит + стишовит + магнезиовюстит на рисунке, это кривая растворимости компонента  $\text{FeSiO}_3$  в ферробриджманите.

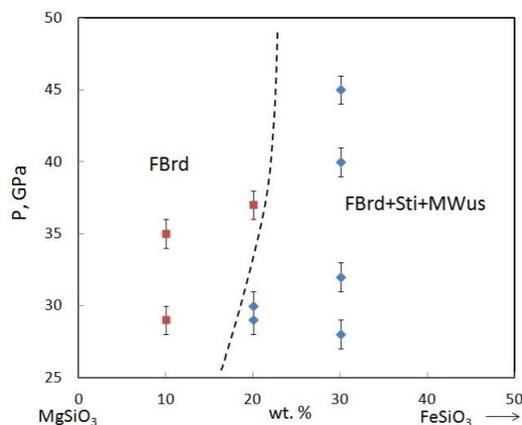


Рисунок 41 - Схема-диаграмма  $\text{MgSiO}_3$  -  $\text{FeSiO}_3$  с вставленной предварительной границей (штриховая линия) кривой растворимости железного компонента  $\text{FeSiO}_3$  в ферробриджманите

## 2.4 Контроль давления в ячейке высокого давления

Для контроля давления в DAC возможно использовать изменение спектра комбинационного рассеяния нижней калеты наковальни. Пики в спектре комбинационного рассеяния закономерно смещаются с ростом давления. В отличие от интенсивности флуоресценции, интенсивность комбинационного рассеяния увеличивается с ростом температуры и имеет более узкие пики, что обеспечивает более достоверное определения давления. Использование калеты алмазной наковальни позволяет определить давление непосредственно в области исследуемого образца. Поэтому этот метод был использован как основной в рамках данной работы. Недостатком является необходимость более чувствительного и точного спектрометрического оборудования. Влияние одноосных напряжений на оптические свойства твердых тел хорошо известны. Например, в спектре комбинационного рассеяния алмаза наблюдается единственный пик, который соответствует трехкратно вырожденным оптическим фононам в отсутствие напряжений; одноосное напряжение вызывает расщепления и сдвиги, которые линейны с напряжением. В случае сжатия вдоль кристаллографического направления алмаза одиночный пик алмаза смещается в высокочастотную область и расщепляется на синглетную и дублетную моды. Этот эффект может быть использован для контроля напряжений в DAC. Обычно алмаз наковальни загружается по оси и спектры комбинационного рассеяния алмазной наковальни измеряются вблизи образца (нижней части кулеты), сжатого между наковальнями. Использование смещения спектров КР для измерения давления в DAC важно, потому что в некоторых случаях рубин не может быть использован как индикатор давления:

- 1) При давлении выше 100 ГПа флуоресценция рубина резко ослабевает, и для ее обнаружения требуются специальные процедуры измерения.
- 2) При негидростатичности образца: сдвиг флуоресценции рубина

чувствителен к его ориентации.

В исследованиях проводился анализ спектра комбинационного рассеяния алмазных наковален под нагрузкой и был предложен метод определения давления по сдвиг высокочастотной части профиля спектров комбинационного рассеяния. Положение кромки пика спектра КР имеет линейную зависимость от давления образца, по крайней мере, до 30 ГПа.[4,5] Недавно диапазон давлений был увеличен до 3 Мбар[10]. В этом мегабарном диапазоне давлений зависимость не является линейной. Однако расщепления рамановской моды не наблюдалось, и высокочастотный край интерпретировался как синглетная алмазная мода.

## 2.5 Выводы к главе 2

Новая принципиальная схема показана на рисунке. Основным новшеством является возможность:

- 1) исследовать КР на двух возбуждающих длинах волн;
- 2) проводить сканирующее КР;
- 3) использовать поляризаторы для ввода лазерного излучения и увеличения амплитуды сигнала на детекторе, что ведет к повышению точности измерения;
- 4) ввода лазерного излучения через не принимающий тепловое излучение объектив;
- 5) определения температуры плавления методом спекл-интерферометрии;
- 6) определения теплопроводности.

Основным новшеством разработанного метода и установки является использование разделение системы нагрева с системой сбора данных. Было

предложено и проведено моделирование новой схемы лазерной оптической системы нагрева образцов в ячейке высокого давления, в которой система лазерного нагрева и оптическая система измерения распределения температуры разделены. Проведено моделирование фокусировки пучка ИК лазера в ячейке высокого давления в предложенной оптической системе, для линз с фокусным расстоянием 30...150 мм.

Продемонстрировано, что обработка спектрального изображения с использованием одномерной минимизации функции (8) позволяет измерять TD микроскопического образца в условиях ЛН с большей точностью и стабильностью, чем обычный метод наименьших квадратов (5), применяемый к функции логарифма. Кроме того, 1D минимизация дала результаты, аналогичные тем, которые были получены при использовании метода аппроксимации Вина в области с высокой температурой (горячая точка). Вблизи зоны нагрева и вдали от места нагрева, метод аппроксимации Вина часто дают температуру выше, чем в центре. Напротив, 1-D минимизация дает разумные значения температуры. Эксперименты с гомогенным нагревом вольфрамовой пластины показывают, что TD  $T(x, y)$  по нагретой поверхности значительно неравномерно и достигает максимума при 2100К и минимума около 1650К. В этом исследовании предполагается, что изменение излучательной способности образца невелико в диапазоне спектральной настройки 610-760 нм и в диапазоне измеренных температур. Результаты исследований были представлены в работе [25]. В рамках данной работы были проведены исследования по трансформации В-С фаз и углерода при высоких давлениях и температурах, проведено изучение трансформации алмаза в луковичные фуллерены, проведено исследование твердых растворов ферробриджманита (Mg, Fe)  $\text{SiO}_3$  нижней мантии при 25 - 45 ГПа методом ЛН DAC.

### **ГЛАВА 3. Двойной акустооптический фильтр для контроля распределения интенсивности лазерного луча на поверхности нагреваемого тела**

Второй важной задачей для LH DAC является изначальный контроль формы распределения температуры на поверхности нагреваемого образца, но для этого необходимо знание в распределение мощности ИК излучения лазера на поверхности нагреваемого образца. К сожалению, по проведенному литературному обзору не было найдено работ о распределение мощности ИК-лазера в DAC.

Поэтому целью исследования в рамках диссертационной работы является демонстрация того, что использование лазерного нагрева при высоких давлениях в сочетании с ТАОФ позволяет одновременно измерять двумерные распределения:

- а) интенсивности инфракрасного лазерного излучения
- б) распределения температуры на образце в ячейке высокого давления.

Также будет показано влияние  $\rho$ -Shaper на форму и положение фокуса инфракрасного лазерного луча на образце, используя ТАОФ. В главе 2 было показано, что применение ТАОФ в системах LH-DAC обеспечивает распределение температуры на образце.[85] Помимо возможности измерения двумерного распределения интенсивности излучения ИК-лазера, использование ТАОФ чрезвычайно полезно для настройки ИК-лазера при нагреве в ячейки высокого давления. Развитие этого метода позволит проводить новые эксперименты, такие как (а) измерения теплопроводности, (б) наблюдение за плавлением материалов при высоком давлении и высокой температуре, и (в) измерения расширения пучка ИК-лазер как функции мощности лазера.

### **3.1 Методика эксперимента по контролю распределения интенсивности лазерного излучения в ячейке высокого давления**

В настоящее время одним из самых популярных лазеров для ЛН является волоконный лазер на YAG (Nd: YAG), легированный неодимом. Nd: YAG-лазеры излучают инфракрасный свет на длине волны 1070 нм. Поскольку лучи инфракрасного лазера невидимы для человеческого глаза, а тепловое излучение от создаваемого им нагрева, иногда перебивает интенсивность отраженного ИК излучения, поэтому трудно найти фокусную плоскость луча инфракрасного лазера, используя стандартную оптическую систему формирования изображения, состоящую только из объектива и оптической камеры. Поэтому было предложено настройка ИК-лазер с помощью ТАОФ. ТАОФ позволяет выделить только излучение от ИК-лазера на оптической камере и позволяет определять положение фокальной плоскости ИК-лазера. В проводимом эксперименте использовалась симметричная винтовая ячейка высокого давления с системой поршень-цилиндр, оснащенный парой алмазных наковален бриллиантовой огранки I типа с размером ювет 300 мкм. В качестве гaskety использовалась фольга из нержавеющей закалённой стали толщиной 250 мкм. При подготовке гaskety она была продавлена в DAC до 40 мкм, затем DAC была разгружена. Далее гasketa была помещена на автоматизированную установку по резке микроотверстий, и было прорезано отверстие диаметром 100 мкм, которое служило камерой для образца. Хлорид натрия (NaCl) загружали между образцами Pt / Fe и алмазными наковальнями для тепловой изоляции, чтобы обеспечить эффективный лазерный нагрев образца. Давление измеряли непосредственно перед лазерным нагревом, по смещению положения пиков флуоресценции небольшого рубинового маркера (10 мкм) помещенного рядом с исследуемым образцом. Эксперимент по лазерному нагреву проводился на многофункциональной установке, описанной в главе 2.

Поскольку размер образца в DAC обычно не превышает 100 мкм, используются микрообъективы с большим рабочим отрезком (20 мм), для того чтобы направить луч инфракрасного лазера на поверхность образца[58]. Для измерения распределения температуры требуется, чтобы поверхность нагреваемого образца находилась в фокусе спектроскопической системы во время измерений LH-DAC. Изначально в системе LH-DAC, фокальная плоскость оптической системы визуализации совпадает с фокальной плоскостью спектральной системы ТАОФ, но она может не совпадать с фокальной плоскостью инфракрасного нагревающего лазера (рисунок 42).

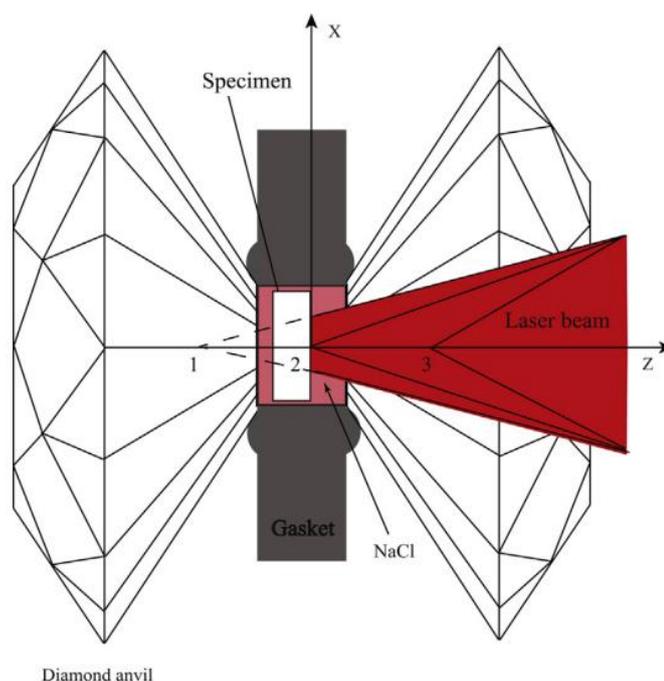


Рисунок 42 - Схема лазерного нагрева образца в ячейке с алмазной наковальней, показывающий возможные положения фокальных плоскостей (ИК) лазерного излучения. Ось z направлена в сторону объектива

Следовательно, необходимо изначально найти разницу между положения фокуса ИК-лазера и фокуса оптической системы. На рисунке 43 показано поведение инфракрасного лазерного излучения или латеральных сканов относительного распределения интенсивности лазера с длиной волны 1070 нм в

различных положениях фокальной плоскости, полученных системой формирования изображений ТАОФ. На рисунке 43 видно, что распределение поля интенсивности инфракрасного лазерного излучения сильно неоднородно. Но его центр не смещается, поэтому можно говорить о том, что лазерный луч выровнен относительно центра.

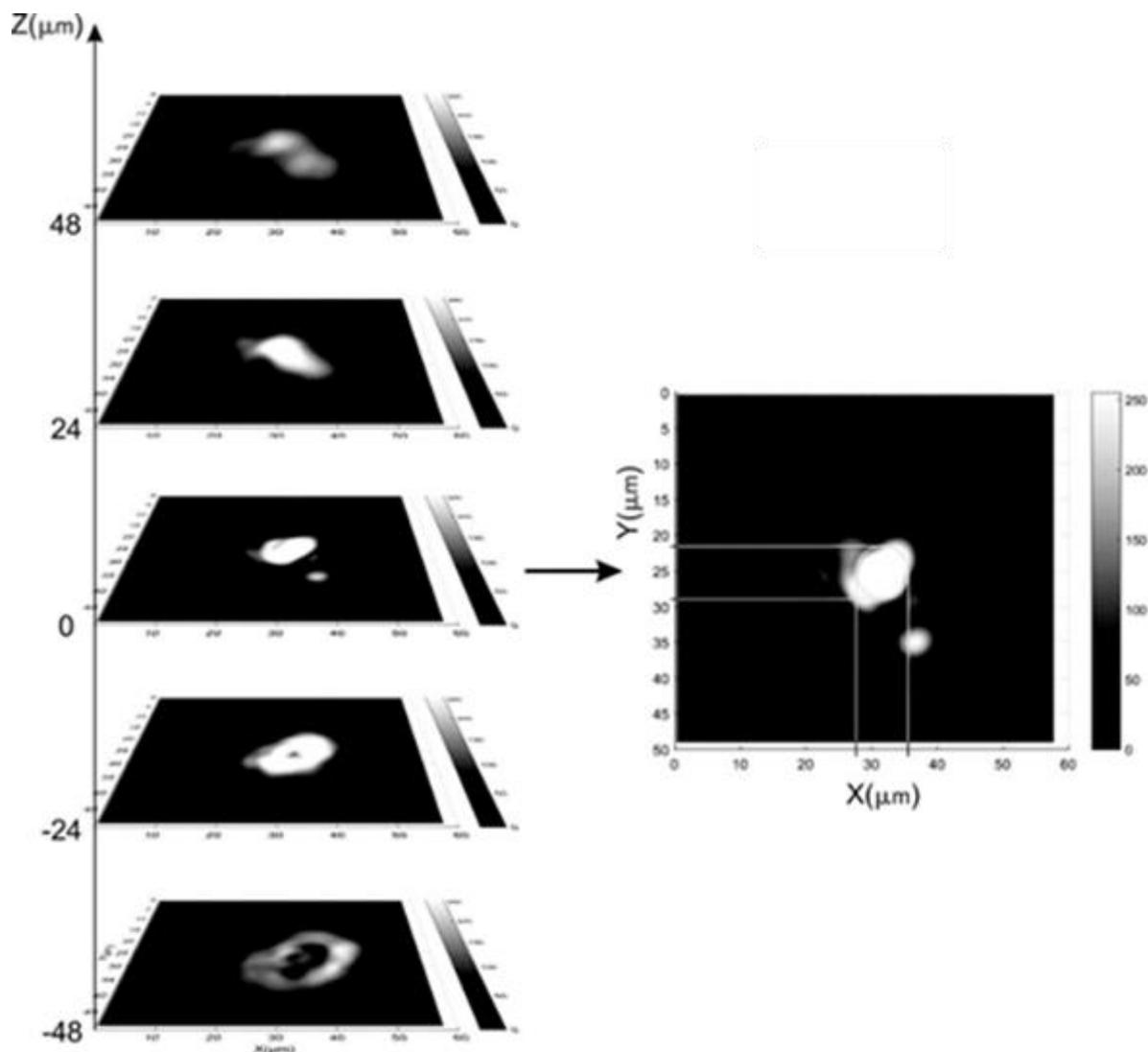


Рисунок 43 - Боковые сканы пятна лазерного излучения, снятые ТАОФ на длине волны  $\lambda = 1038$  нм, снятые в разных положениях  $z$  без pi-Shaper.

Положение  $z = 0$  соответствует фокусировке лазера на поверхности пластины Pt. Мощность лазерного излучения составляла 5 Вт

### 3.2 Результаты эксперимента по контролю интенсивности лазерного излучения в ячейках высокого давления

Проведенные измерения показывают, что диаметр лазерного пятна в фокусе составляет около 8 мкм. Он не имеет идеальной формы, в силу неоднородной отражающей поверхности исследуемого образца Pt. При этом глубина фокусировки составляет около 96 мм. Это связано с тем, что осевой отклик оптической системы, используемой в нашей системе, описывается кривой  $V(z)$ [86]. Выражение для изменения сигнала как функция расстояния  $Z$  от образца:

$$VZ = \frac{V}{0} \int_0^{\alpha} P^2 \theta R \theta \exp i 2kZ \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (28)$$

где  $V$  - сигнал микроскопа от идеально отражающей поверхности, расположенной в фокальной плоскости, а  $\theta$  - угол раскрытия объектива,  $P(u)$  - функция зрачка объектива,  $R(\theta)$  - коэффициент отражения, а  $k$  - волновой вектор[87]. В формуле (28) зависимость дифокусировки  $Z$  определяется слагаемым  $\exp(2ikZ)$ , а  $k$  является  $z$ -компонентой волнового вектора. Поэтому, высокое значение глубины фокуса было неожиданным. Скорее всего это связано с тем, что ИК излучение лазера не полностью заполняет входной зрачок микрообъектива и поэтому уменьшает реальный угол раскрытия. Одной из основных целей использования  $\pi$ -Shaper является создание почти плоского распределения мощности инфракрасного лазера на образце, даже если такое распределение мощности лазера не является гарантией однородного распределения температуры при лазерном нагреве. Это задача является непростой - получить такое распределение, используя  $\pi$ -shaper в системе LH-DAC без системы визуализации ИК излучения, использованного в этом исследовании на

основе ТАОФ. Чтобы исследовать влияние  $\rho$ i-Shaper на форму лазерного луча на поверхности образца, были проведены ряд экспериментов, изучая форму инфракрасного лазерного луча на поверхности нагретого образца внутри DAC, как функцию расфокусировки объектива и вращения обода (PSR) на  $\rho$ i-Shaper. На рисунке 44а показано двумерное распределение относительной интенсивности ИК-лазерного излучения на образце железа в DAC, когда обод на  $\rho$ i-Shaper был установлен на  $PSR = 1$  мм. Одномерное (1D) распределение интенсивности лазерного излучения вдоль линии, проходящей через фокальную точку объектива, видно на рисунке 44б. 1D распределение интенсивности лазерного излучения в фокальной плоскости оптической системы в сканирующей конфокальной микроскопии называется функцией рассеяния точки (PSF). PSF иллюстрирует, - «то, что должно быть точечным фокусом геометрической оптики». Для простой функции зрачка боковое распределение (поле в фокальной плоскости) задается функцией  $j_1$  [88].

$$\Phi(r_t) = \frac{J_1(kr_t \sin\alpha)}{kr_t \sin\alpha} \quad (29)$$

$r_t = \sqrt{x^2 + y^2}$ , а  $J_1$  - цилиндрические Бессель функция. Форма PSF ИК-лазера похожа на идеальную функцию  $j_1$  с радиусом 5 мкм. Интенсивность боковых лепестков в десять раз ниже интенсивности основного пика (рисунок 44б). Форма поля при  $PSR = 1$  мм указывает на то, что комбинация  $\rho$ i-Shaper и объектива действует как совершенная система фокусировки [89].

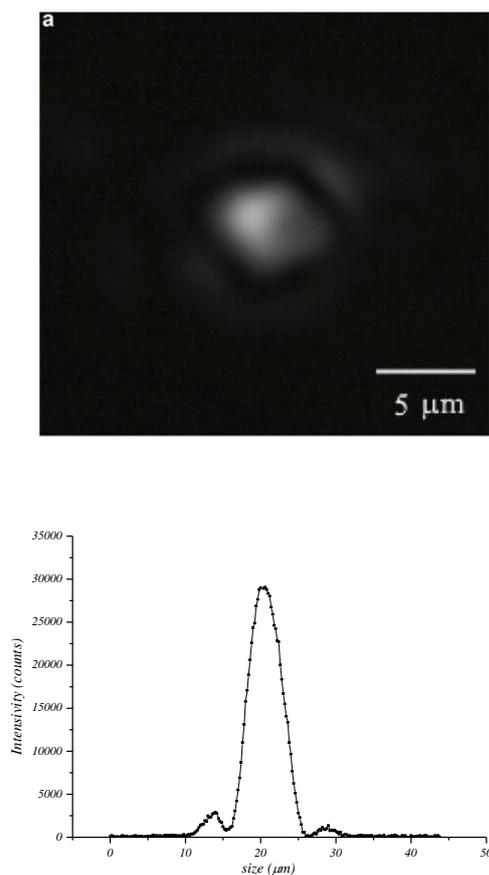


Рисунок 44 - а) двумерное распределение интенсивности инфракрасного (ИК) лазерного излучения на стальной прокладке в ячейке с алмазной наковальней при 1 ГПа (давление измерялось до и после лазерного нагрева) при положении пишера (PSR) = 1 мм;  
 б) распределение интенсивности инфракрасного лазерного излучения вдоль линии, пересекающей центр рис. 44а. Мощность лазера 2 Вт

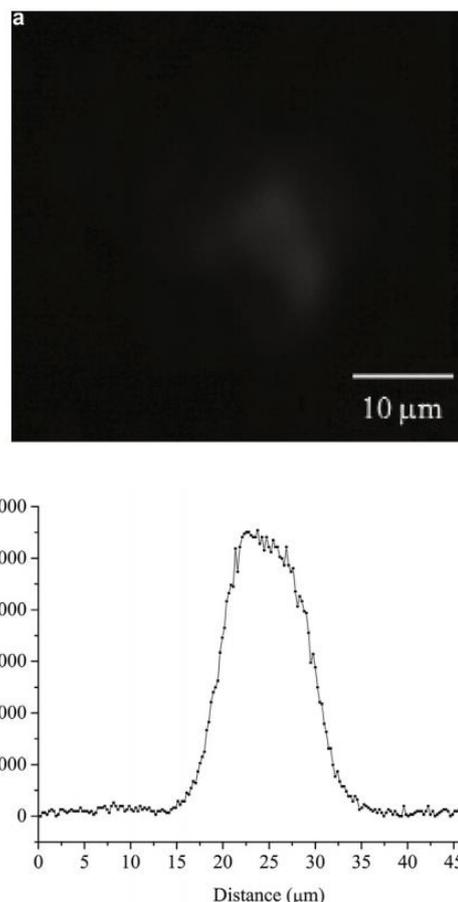


Рисунок 45 - а) двумерное распределение интенсивности инфракрасного (ИК) лазерного луча на стальной прокладке в ячейке с алмазной наковальней при 1 ГПа (давление измерялось до и после лазерного нагрева), когда положение пишера было установлено на PSR = 3 мм и расфокусировка  $Z = 0$ ;  
 б) распределение интенсивности инфракрасного лазерного луча вдоль линии, пересекающей центр рис. 45а. Мощность лазера составляла 2 Вт

На рисунке 45а показано двумерное и одномерное распределение интенсивности мощности ИК-лазера на поверхности образца в DAC, когда положение обода было установлено на  $PSR = 3$  мм. Диаметр лазерного пятна составляет около 20 мкм. Это в два раза выше, чем у пятна при  $PSR = 1$  мм. Мы видим, что форма пятна не совсем «плоская вершина» (рисунок 45б); однако интенсивность лазерного излучения однородна в пределах пятна диаметром 15 мкм. Рисунок 46 демонстрирует двухмерное и одномерное распределение интенсивности, когда положение обода было  $PSR = 3$  мм. Форма пучка напоминает бублик, так как основная интенсивность сосредоточена вдоль обода диаметром 35 мкм (рисунок 46б).

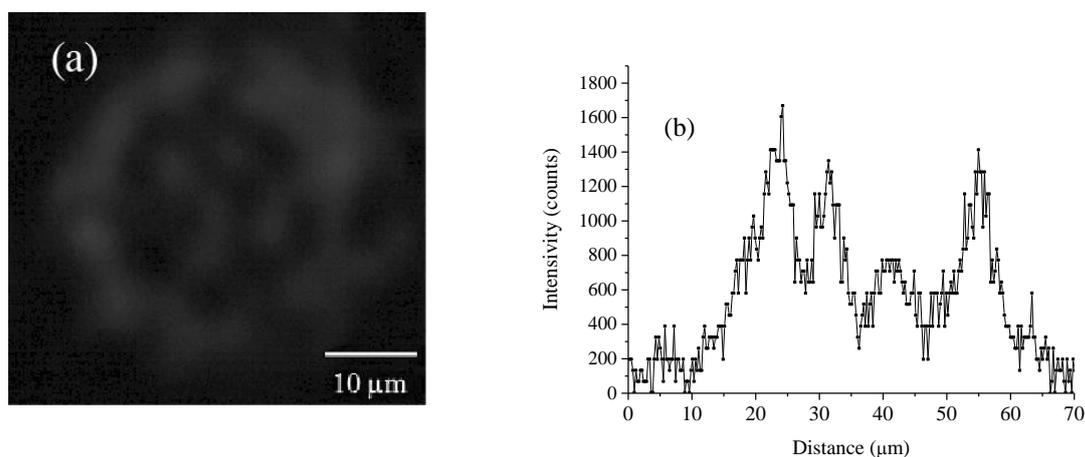


Рисунок 46 - а) Двухмерное распределение интенсивности инфракрасного лазерного луча на стальной прокладке в ЦАП при 1 ГПа (давление измерялось до и после лазерного нагрева), когда положение *ri-Shaper* было установлено на  $PSR = 3$ . Мм; б) Распределение интенсивности инфракрасного лазерного луча вдоль линии, пересекающей центр. Мощность лазера составила 2 Вт

На рисунке 47а показана общая интенсивность луча как функция от настройки обода *ri-шейпера*, когда он находится в фокусе ( $Z = 0$ ). На рисунке 47а показано изображение стальной прокладки (гаскеты), когда она была в фокусе оптической системы. Максимум интенсивности ИК-лазера достигается, когда положение *r-шейпера* равно  $PSR = 1$  мм, что указывает на то, что фокус

объектива OB1 совпадает с фокусировкой ИК-лазера, когда  $PSR = 1$  мм. Поскольку  $PSR$  изменяется от -8 до 6 мм, общая интенсивность изменяется, как показано на рисунке 47а. Форма этой кривой указывает на то, что вращение обода  $\pi$ -шейпера приводит к смещению фокуса ИК лазера.

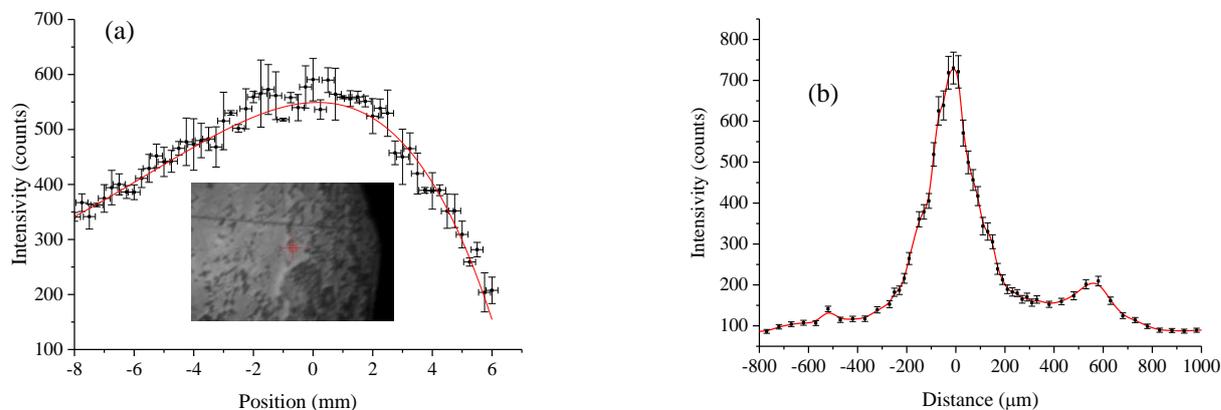


Рисунок 47 - а) Общая интенсивность инфракрасного лазерного луча на стальной прокладке в DAC при 1 ГПа (давление измерялось до и после лазерного нагрева) как функция положения  $\pi$ -Sharera. Интенсивность была усреднена по площади изображения (232x220 пикселей) и мощности лазера при 2 Вт. На вставке показана железная пластина в DAC. Красный крест расположен в центре лазерной области; б) интенсивность инфракрасного лазерного луча в ЦАП в разных положениях микрообъектива; Площадь изображения соответствует 232x220 точек, а мощность лазера при 2 Вт.  $\pi$ -Sharer был установлен с поворотом -1 мм. Положение  $Z = 0$  совпадает с фокальной плоскостью оптической системы

Измерения общей интенсивности лазерного луча в зависимости от расфокусировки  $z$  показаны на рисунке 47б, когда  $PSR = 1$  мм. Интенсивность принимает максимум при  $Z = -8$  мкм. Положение двух небольших пиков может указывать на то, что они являются результатом отражения ИК излучения от алмазных кулет. Интенсивность уменьшается в четыре раза при расфокусировке  $Z=200$  мкм. На рисунке 48 показано поведение интенсивности инфракрасного лазерного луча в зависимости от расфокусировки  $Z$  для  $PSR = -1$  мм. Вращение

pi-shaper приводит к резкому снижению интенсивности отраженного ИК излучения. ИК излучение почти в пять раз ниже при  $Z = -100$  мкм (рисунок 48а) по сравнению с фокусом (рисунок 48б). Форма пятна при  $Z = -100$  мкм и по форме близка к «плоской вершине» (рисунок 48а) диаметром около 60 мкм. Такая форма лазерного луча подходит для однородного нагрева поверхности образца; однако измерения температуры в этой позиции не дают правильного определение температуры в связи расфокусировкой оптической системы. Расфокусировка на  $Z = 60$  мкм (рис. 8б) придает лазерному лучу форму пончика. Расфокусировка в противоположном направлении ( $Z = 100$  мм) приводит к распространению интенсивности лазера; однако, он сохраняет свою фокусирующую форму. На рисунке 49 показано поведение интенсивности инфракрасного лазерного луча, усредненной по области изображения  $232 \times 220$  пикселей, в зависимости от расфокусировки  $Z$ : для  $PSR = -4$  мм и  $PSR = 3$  мм. Для  $PSR = 0$  мм положение максимальной интенсивности (фокус) достигается, когда расфокусировка составляет около  $-150$  мкм (рисунок 49а). Знак минус указывает, что положение фокуса должно быть расположено внутри алмазной наковальни; положение 1 (рисунок 42). Положение фокуса перемещается почти до 300 мм для  $PSR = 3$  мм. Таким образом, вращение обода pi-Shaper в отрицательную область PRS перемещает фокус инфракрасного лазерного луча внутрь задней наковальни; положение 2 (рисунок 42). Вращение обода pi-Shaper в положительную область PRS перемещает фокус инфракрасного лазерного луча внутри передней наковальни; позиция 3 на рисунке 42. Теперь можно сформулировать правильный способ использования pi-Shaper.

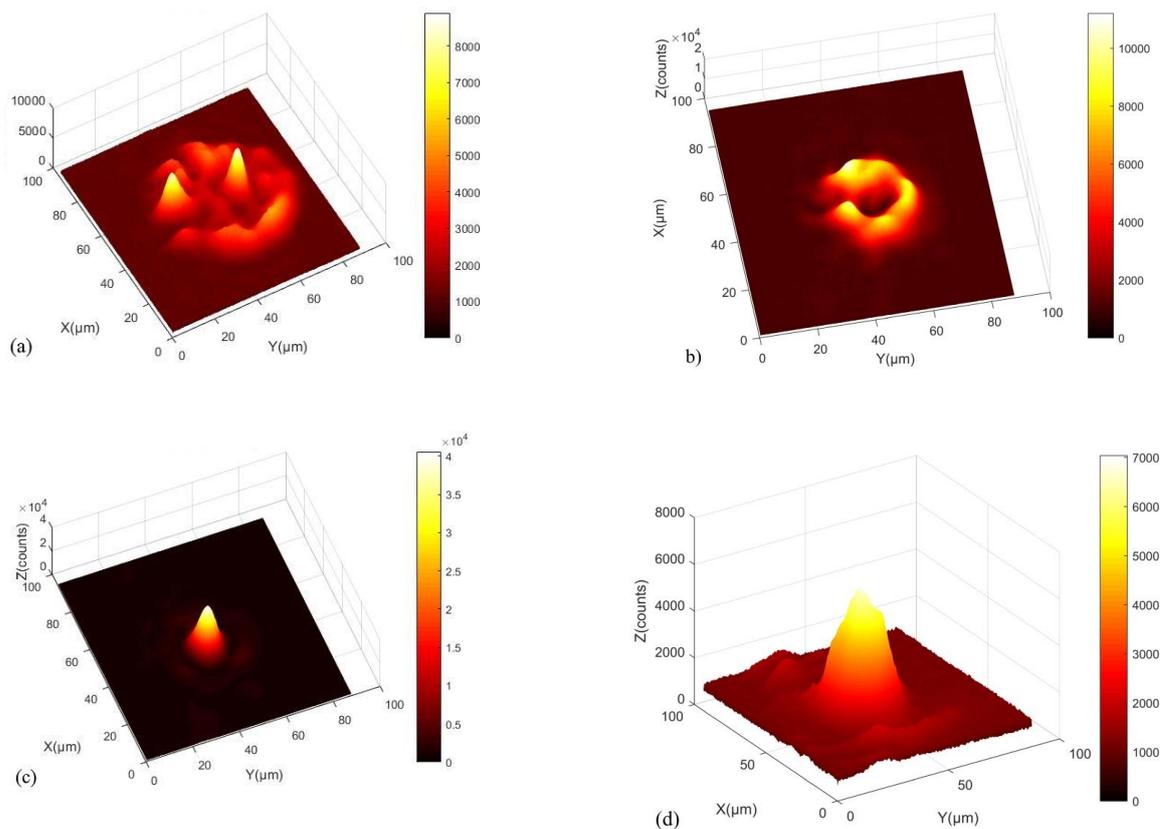


Рисунок 48 - Квазидвумерное распределение мощности ИК-лазера на стальной прокладке в DAC при 1 ГПа (давление измерялось до и после лазерного нагрева) в зависимости от положения фокуса при настройке  $\pi$ -шейпера PSR = -1 мм: (а)  $Z = -100$  мкм; (б)  $Z = -60$  мкм; (с)  $Z = 0$  мкм; (д)  $Z = 100$  мкм

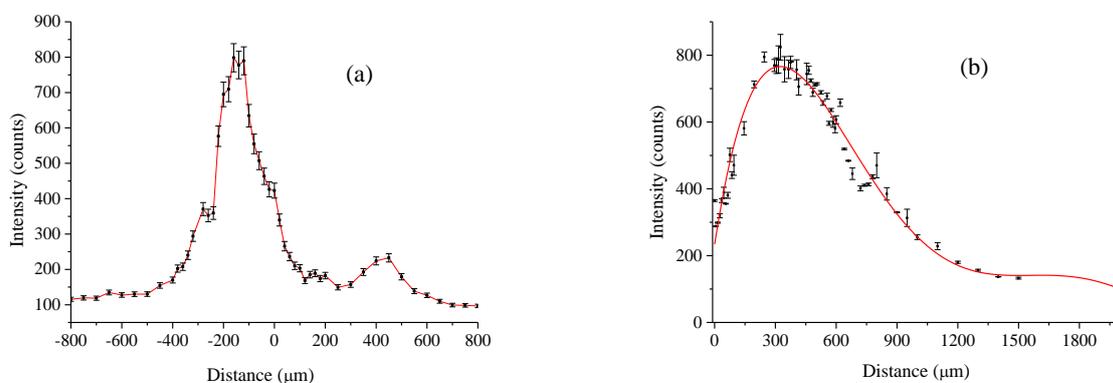


Рисунок 49 - а) Двухмерное распределение интенсивности инфракрасного лазерного луча на стальной прокладке в DAC при 1 ГПа (давление измерялось до и после лазерного нагрева) Интенсивность инфракрасного лазерного луча на

стальной прокладке в DAC при 1 ГПа в виде функция как функция расфокусировки, когда настройка *pi-Shaper* была: (а)  $PSR = -4$  мм; (б)  $PSR = 3$  мм. Нулевое положение совпадает с фокальной плоскостью оптической системы. Мощность лазера составляла 2 Вт

Объект в DAC должен находиться в фокусе оптической системы. В этом случае распределение ИК излучения на поверхности образца должно иметь форму функции *jinc* (рисунок 44). Для того чтобы получить более однородное распределение мощности лазера на поверхности образца, обод  $\pi$ -шейпера должен быть установлен на  $PSR < 1$  мм. Тогда покрываемая площадь ИК излучения образца увеличивается до 20 мкм. Нежелательной является установка обода  $PSR > 1$  мм, так как при этом происходит перемещение фокусировки ИК излучения внутрь алмаза; позиция 3 (рисунок 42). Использование *pi*-шейпера и TAOTF также обеспечивает простой способ настройки лазерного излучения на поверхности нагреваемого образца. Во-первых, положение формирователя луча устанавливается на  $PSR = 1$  мм, а затем, перемещая образец вдоль оси *z*, можно найти фокус инфракрасного лазерного луча. На рисунке 49 показано двумерное распределение интенсивности инфракрасного лазерного луча на поверхности образца в разных положениях расфокусировки. В фокусе ( $Z = 0$ ) диаметр лазерного луча наименьший. Определение фокусировки инфракрасного лазерного луча является важной задачей, так как фокусировка лазерного луча внутри алмазной наковальни может повредить наковальню.

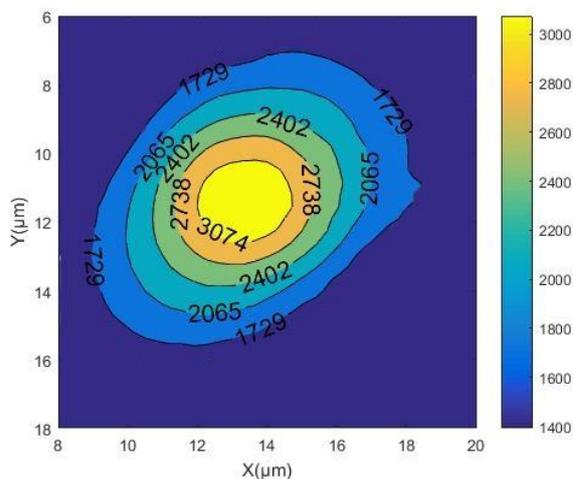


Рисунок 50 - Двухмерное распределение температуры на поверхности пластины

Pt, нагретой в DAC, при 40 ГПа при мощности лазера 18 Вт, длине волны 640-750 нм и времени воздействия 6 с.

Заполненный контурный график с отображением изолиний на цветовой карте с заполненными участками между

изолиниями

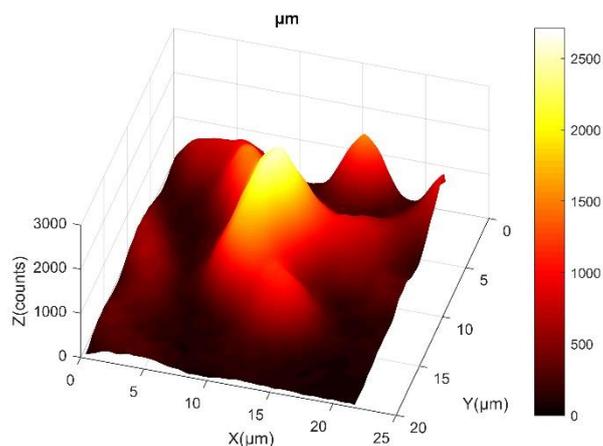


Рисунок 51 - Распределение лазерного излучения

Очевидно, что только pi-Shaper дает возможность сглаживать распределение температуры (рисунок 50). На рисунке 50 и рисунок 51 показаны одновременные измерения двумерного распределения интенсивности и распределения температуры на поверхности пластины Pt в DAC при лазерном нагреве. Видно, что размер области с температурой выше 1700 К очень близок к размеру лазерного пятна. Видимый размер фокусного пятна составляет 5 мкм. Реальный размер меньше на 7% из-за прохождения излучения через алмаз 2,5 мм. Глубина перетяжки фокусировки ( $24 \text{ мкм} \cdot n = 24 \cdot 2,4 = 58 \text{ мкм}$ , где  $n$  - показатель преломления алмаза) [90] и близка к глубине, когда фокусировка выполняется вне DAC (рисунок 43).

### 3.3 Выводы к главе 3

Было показано, что использование LH-DAC в сочетании с ТАОТФ позволяет одновременно измерять (а) двумерные распределения интенсивности ИК-лазерного луча и (б) распределение температуры на образце LH в DAC. Было показано, что формирователь перемещает фокальную плоскость ИК-лазера от фокальной плоскости оптической системы LH-DAC. Кроме того, ТАОТФ обеспечивает возможность для контроля формы пятна ИК-лазера на поверхности нагреваемого образца. Также было показано влияние  $\pi$ -шейпера на форму и положение фокуса инфракрасного лазерного луча на образце с использованием ТАОТФ. Для 10x объектива наименьший диаметр луча ИК-лазера на образце оказался равным примерно 10 мкм в случае, когда фокусная плоскость ИК-лазера совпадает с фокальной плоскостью оптической системы формирования изображения LH-DAC. Наконец, мы показали, что самый большой диаметр ИК-лазера составлял 20 мкм, когда настройка на ободке  $\pi$  – шейпера составляла 3 мм. Насколько нам известно, в литературе нет упоминаний о лазерном нагреве в DAC с использованием такого метода. Что еще более важно, помимо возможности измерения двумерного распределения мощности ИК-лазера, этот метод особенно полезен для настройки ИК-лазера для нагрева в DAC. Результаты были представлены в работе[59]

## **ГЛАВА 4. Методы контроля начала плавления веществ в ячейках высокого давления**

Цель этой главы – продемонстрировать, что использование системы ЛН в сочетании с ТАОФ позволяет контролировать температуру плавления исследуемых образцов под действием инфракрасного лазера 1070 нм и вести наблюдение за процессом плавления. Статистический анализ выбранной области спекл-интерференционных картин на поверхности твердого образца (вольфрамовой пластины) при лазерном нагреве был применен для обнаружения начала плавления. Преимущество этого метода состоит в том, что система ЛН-ТАОФ обеспечивает двумерное (2D) распределение температуры под ЛН образца с пространственным разрешением 5 мкм. Информация о распределении температуры в сочетании со статистической обработкой спекл изображений позволяет определить площадь и температуру начала плавления.

Температуру плавления твердого тела при лазерном нагреве не всегда можно определить с помощью контактных методов. Поэтому уже были использованы различные бесконтактные методы обнаружения для определения температуры точки плавления материалов при лазерном нагреве и высоких давлениях, такие как: прямое визуальное наблюдение движения образца во время плавления, изменение отражательной способности образца, разрыв в зависимости мощности лазера от температуры образца, связанные с плавлением изменения на поверхности образца и потеря рентгеновских дифракционных линий [91, 92]. Однако во многих исследованиях, по-видимому, простых материалов возникли противоречия из-за разногласий между экспериментами, а также между экспериментальными данными и теорией [92]. На сегодняшний день наиболее точным методом определения начала плавления в экстремальных условиях является метод дифракции рентгеновских лучей. Но использование метода дифракции рентгеновских лучей невозможно для аморфных материалов. Кроме

того, это требует гомогенного распределения температуры внутри нагреваемого образца, при этом плавление может не происходить во всем объеме, а начаться только на поверхности образца. Бёлер предложил использовать визуальное наблюдение движения жидкости в виде спекл-интерференционной картины для определения температуры плавления. К сожалению, количественные критерии определения температуры плавления не были предоставлены. В свою очередь в работе [93] для контроля начала плавления был предложен новый метод анализа изображений спекл-интерференционных картин в ЛН-DAC как способ определения количественных измерений, которые позволяют объективно определить начало плавления вещества. Недостатком вышеупомянутых методов было то, что распределение температуры на поверхности нагретого образца при лазерном нагреве не является равномерным, а анализ спектр структур брался по всей поверхности нагретого вещества.

#### **4.1 Методика эксперимента измерения начала плавления в ячейках высокого давления**

Поэтому для уменьшения влияния градиента температур и определения начала плавления в рамках диссертационной работы был предложен новый метод - системы ЛН в сочетании с ТАОФ, который является передовым инструментом для определения точки плавления твердого тела при лазерном нагреве. Чтобы определить начало плавления, в предложенном методе проводится анализ спекл-интерференционной картины в выбранной области поверхности исследуемого образца, нагретого лазером. Анализ изображений спекл-интерференционных картин в системе ЛН уже использовался для количественных измерений перехода плавления [92]. Преимущество подхода, предложенного в этой работе,

заключается в том, что система ЛН-ТАОТ обеспечивает контроль поверхностного распределения абсолютной температуры[22]. В следствии чего, определение температуры плавления является более точным, чем в случае точечного пирометра, использованного в работе[92]. Для проверки работоспособности предложенного метода рассматривалось поведение спекл-картины как функции температуры при лазерном нагреве на поверхности вольфрамовой пластины изучали в вакуумной спектральной лампе (SI6-100).

Для измерения распределения температуры на поверхности вольфрамовой пластины при лазерном нагреве был использован ТАОТФ в сочетании с камерой для изображения, как описано в главе 2. Преимущество использования ТАОТФ состоит в том, что во время лазерного нагрева можно определить распределение как температуры, так и интенсивности отраженного лазерного излучения. Для нагрева образца используется ИК волоконный лазер высокой мощности (IPG Photonics, YLR-100-AC-Y11), работающий на длине волны 1070 нм. Экспериментальная установка для лазерного нагрева и контроль температуры и спекл-поведения представлена на рисунке 18 и не требует внесения изменений в нее.

На рисунке 52 показано распределение температуры на пластине при мощности лазера 9 Вт. На рисунке 53 показано изображение лазерного луча, полученное при 1040 нм. На изображении видна четкая спекл-структура, аналогичную той, которая обсуждалась в работе [92].

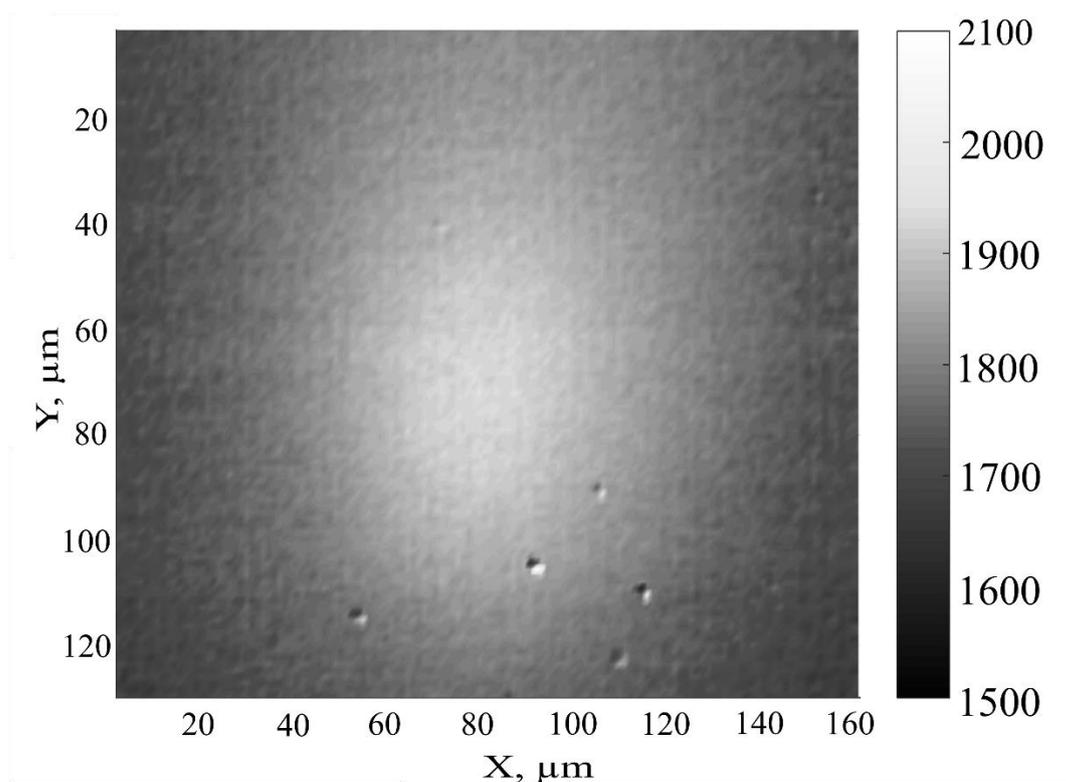


Рисунок 52 - Распределение температуры на поверхности вольфрамовой пластины при лазерном нагреве. Мощность лазера составляла  $P = 9$  Вт.

Время воздействия 1 с

## 4.2 Обработка результатов

Тщательный анализ изображений показал, что интенсивность спеклов колебалась непосредственно под областью ЛН в момент приближения к точке плавления исследуемого вещества. Очевидно также, что из-за неоднородности температуры под лазерным лучом динамика спекл-флуктуаций также должна быть неоднородной (рисунок 53). Поэтому представляет интерес анализ процесса спекл-флуктуации при лазерном нагреве в выбранной области, где интенсивность флуктуации оказалась максимальной и соответствует максимальной температуре.

Область внутри прямоугольника, показанного на рисунке 53, была выбрана для анализа.

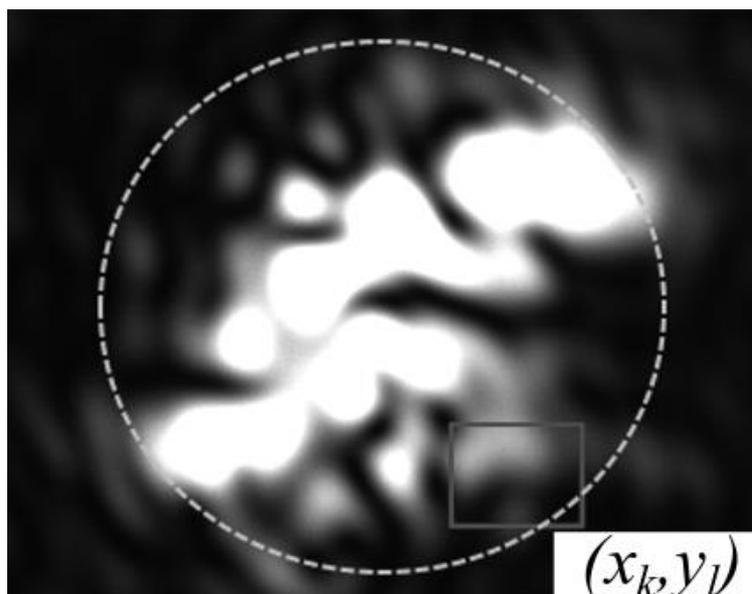


Рисунок 53 - Спекл-изображение отраженного луча ИК лазер снят при 1040 нм. Время выдержки составило 1 мс. Окружность показывает площадь нагрева, а площадь в пределах квадрата - это площадь измерений. Поле зрения 127 \* 163 мкм

Обозначим координату каждого пикселя в выбранной области  $S$  как  $(x_k, y_l)$ , где индекс  $k$  и  $l$  лежат в диапазонах:  $k = 1:L, K = 65, l = 1:L, L = 58$ . Пусть  $I(P, t_i, x_k, y_l)$  интенсивность сигнала на матричном приемнике в пикселе  $(x_k, y_l)$ , пропорциональным интенсивности отраженного ИК сигнала от образца на длине волны 1040 ат в момент времени  $t_i$ , при мощности  $P$  ИК лазера. В течении  $LH$   $I(P, t_i, x_k, y_l)$  записывалась с интервалом  $\Delta t$  тогда  $t_i = t_0 + i\Delta t$ , где  $i = 1.2.3...N$ . Абсолютное значение разницы интенсивностей к моменту времени  $t_{i+1}$  и к текущему моменту времени  $t_i$  для пикселя  $(x_k, y_l)$  мы определим как  $\Delta I(P, t_i, x_k, y_l)$ :

$$\Delta I(P, t_i, x_k, y_l) = |I(P, t_{i+1}, x_k, y_l) - I(P, t_i, x_k, y_l)| \quad (30)$$

Рисунок 54 в момент времени  $t_i, \Delta I_S(P, t_i)$ ,

$$\Delta I_S(P, t_i) = \frac{\sum_{k=1}^{k=K} \sum_{l=1}^{l=L} \Delta I_S(P, t_i, x_k, y_l)}{K * L} \quad (31)$$

Пусть  $\langle \Delta I_S(P) \rangle$  среднее значение по площади S функции  $\Delta I_S(P, t_i)$  в течение всего периода LH, тогда:

$$\langle \Delta I_S(P) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \Delta I_S(P, t_i)}{N} \quad (32)$$

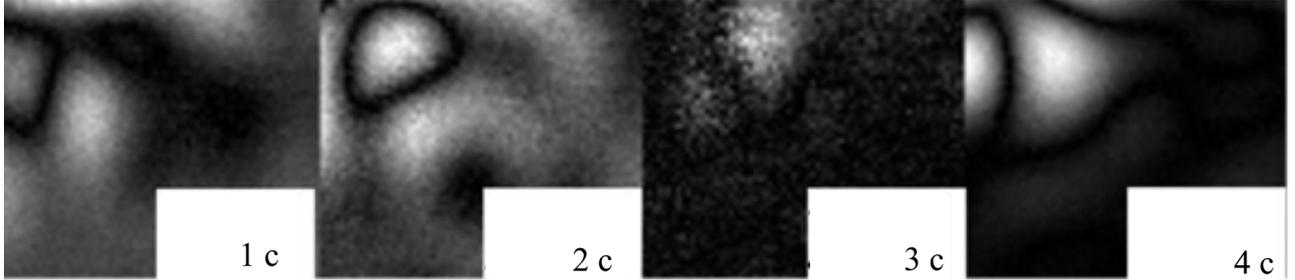


Рисунок 54 - Изменение изображений спеклов  $\Delta I$  выбранной области S в зависимости от времени. Длина волны составляла 1040 нм, а мощность лазера 12 Вт

Тогда интенсивность флуктуаций спеклов в момент времени  $t_i$  можно охарактеризовать параметром  $\delta(P, t_i)$ ,

$$\delta(P, t_i) = \Delta I_S(P, t_i) - \Delta I_S(P), \Delta I_S(P, t_i) \quad (33)$$

Поведение  $\delta(P, t_i)$  как функции мощности P лазера для двух различных значений мощностей лазера показано на рисунке 55. Оно имеет колебания. Мы можем видеть, что амплитуда флуктуаций  $\delta(P, t_i)$  намного выше при 13 Вт, чем при 11 Вт. Пусть  $\delta(P)^2$  - сумма квадратов  $\delta(P, t_i)$ :

$$\delta(P)^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \delta(P, t_i)^2}{N - 1} \quad (34)$$

Значение  $\delta(P)^2$  можно рассматривать как меру интенсивности спекл-колебаний. На рисунке 56 показано поведение  $\delta(P)^2$  в зависимости от мощности ИК-лазера: значение  $\delta(P)^2$  увеличивается с ростом мощности лазера и имеет максимальное значение при мощности 13 Вт. После этой точки  $\delta(P)^2$  спадает. Мы связываем такое поведение с плавлением вольфрама: при увеличении мощности

выше 13 Вт жидкий вольфрам уходит от лазерного пятна под воздействием силы тяжести и капиллярных эффектов.

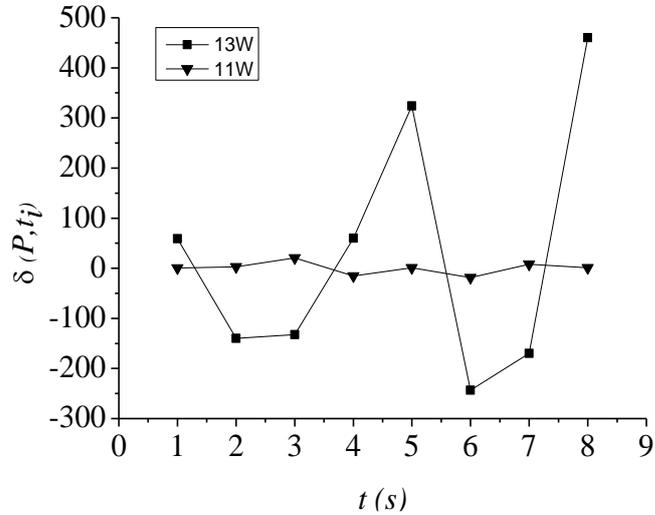


Рисунок 55 - Поведение параметра  $\delta(P, t_i)$  как функции времени для различных мощностей ИК-лазера

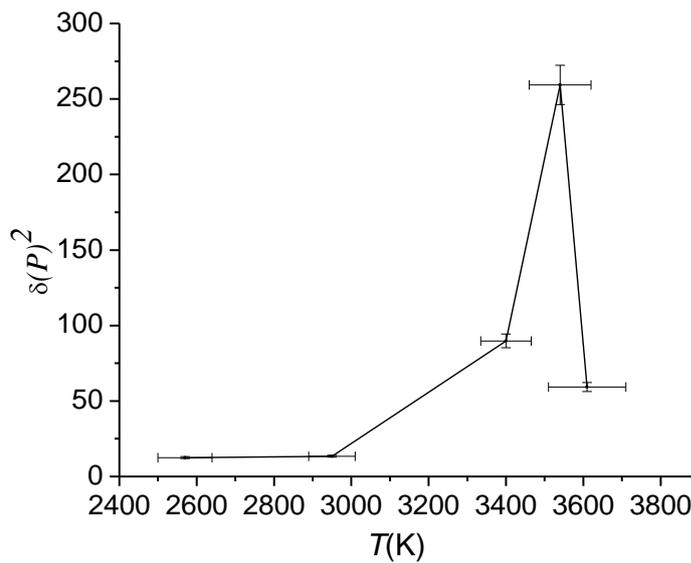


Рисунок 56 - Интенсивность спекл-флуктуации  $\delta(P, t_i)$  как функция температуры внутри области измерения

Точность определения температуры плавления может быть повышена путем проведения экспериментов с большим числом точек между 3400 и 3700 К, как

видно из рисунка 56. На основе выше изложенного видно два основных преимущества предлагаемой методики по сравнению с другими методами. Прежде всего то, что предложенный метод позволяет изучать динамику плавления: и можно определить начальную точку процесса плавления при 3000 К на рисунке 56 и точку, когда твердое вещество плавится (3540 К на рисунке 56). Кроме того, можно изучить температурную зависимость процесса плавления на одной и той же области, поскольку в месте нагрева лазера можно создавать сильный градиент температуры. Возможность изучения спекл-динамики небольшого выбранного поля нагретой области, по-видимому, имеет преимущество перед техникой, предложенной в [33, 92], где корреляционная функция по всей нагретой области измеряется в течение ЛН. В результате изменение корреляционной функции не так резко, как изменение интенсивности спекл-флуктуаций вблизи точки плавления, что затрудняет очень точное определение температуры. Это связано с тем, что в работе [22] наблюдается изменение флуктуаций интенсивности спеклов в широком диапазоне температур [92], так как изменение температуры внутри пятна ЛГ может достигать 800 К [94]. Отметим также, что в нашем подходе изменение параметра  $\delta(P, t_i)$  носит колебательный характер. Мы не объясняем физику такого поведения. Дальнейшие исследования и разработка программного обеспечения требуют получения полной картины физического явления, наблюдаемого с помощью спекл-изображения при лазерном нагреве металлов.

### 4.3 Выводы к главе 4

В главе показано, что использование ТАОФ и анализ динамики спекл-структур позволяет определить температуру плавления вольфрамовой пластины и

исследовать процесс плавления вольфрама в условиях ЛН. Резкое изменение флуктуации спеклов отчетливо видно, когда мощность лазера создает такие температуры поверхности вольфрамовой пластины что достигается температура плавления. При этом температура плавления связана с наибольшим изменением колебаний интенсивности спеклов с плавлением. В дальнейшем данный метод будет применен для контроля процессов плавления в DAC.

## ГЛАВА 5. Метод контроля теплопроводности веществ в ячейках высокого давления

Несмотря на текущий прогресс в изучении характеристик планетарных материалов в экстремальных условиях, прямое измерение теплопроводности железа и его соединений в условиях давления и температур ядра Земли остается сложной задачей. В случае чистого железа наиболее приемлемые экспериментальные значения теплопроводности  $k$  были получены с применением закона Видемана – Франца:

$$k = \frac{L_0 \cdot T}{\rho} \quad (35)$$

где  $L_0 \approx 2,44 \times 10^{-8}$  Вт  $\Omega$  К<sup>-2</sup> - полу- эмпирическое число Лоренца), электропроводности  $\rho$ , измеренного экспериментально примерно при 200 ГПа и 4500 К [95]. Однако такой подход впоследствии подвергся критике со стороны работ [96, 97], чьи вычисления предсказывали существенное нарушение закона Видемана – Франца в экстремальных условиях из-за электрон-электронное рассеяния. Первая попытка непосредственного измерения теплопроводности железа внутри алмазного наковальни с лазерным нагревом (LH-DAC) была сделана [98], в которой был выполнен статический односторонний лазерный нагрев железной фольги, сжатой в аргоне, с одновременным пирометрическим контролем температуры с обратной стороны образца и с стороны нагрева (рисунок 57а). Затем та же самая установка была численно смоделирована с помощью стационарного анализа методом конечных элементов, и теплопроводность железа была уточнена путем достижения наилучшего соответствия между моделируемым распределением температуры и двумя температурами, измеренными на железной фольге в эксперименте. Слабым местом такого метода является плохое соотношение количества экспериментальных данных к моделируемым параметрам, доступны только два значения температур для проверки многопараметрической численной модели.

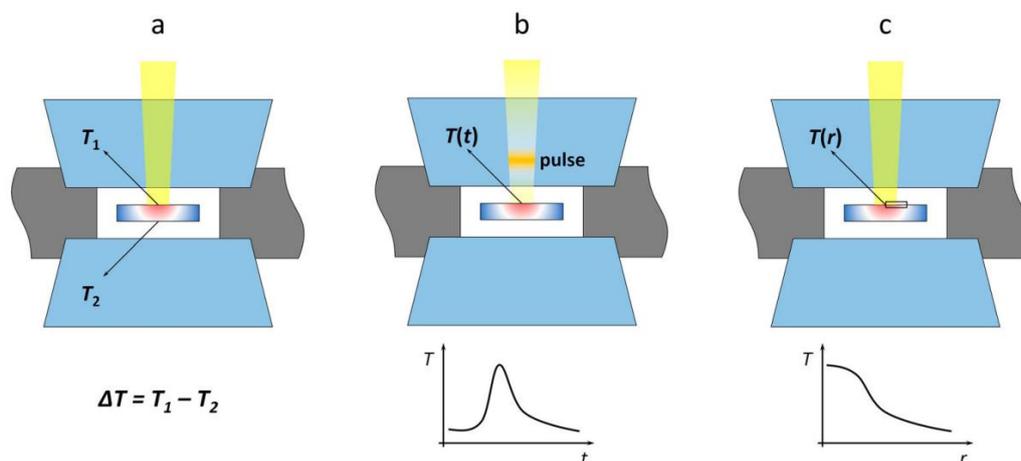


Рисунок 57 - Схематическое изображение методов LH-DAC, используемых для непосредственного измерения теплопроводности : а) двухточечный осевой тепловой градиент (статический нагрев), б) временная тепловая структура (динамическая нагрев), с) радиальный тепловой градиент (статический нагрев)

Позже, та же научная группа модернизировала вышеописанную экспериментальную установку и добавила возможность динамического нагрева импульсным лазером и измерила изменение температуры на противоположных сторонах железной пластинки с разрешением по времени (рисунок 57 (б)). Действительно пара температурных кривых с временным разрешением действительно содержит больше информации, чем просто два измерения температуры от статического нагрева, соответствующая динамическая численная модель становится зависимой не только от времени, но и от теплоемкостей образца и среды под давлением. Далее будет показано, что отношение данных параметров в случае схемы статического нагрева может быть значительно улучшено путем экспериментального измерения не только двухточечного осевого градиента температуры в LH-DAC, как описано выше, но и радиального распределения температуры по пятну лазерного излучения (рисунок 57(с)). Именно возможность получения распределения температуры совместно с распределением лазерного излучения на образце с помощью (TAOTF), имеет решающее значение для дальнейшего конечно-элементного анализа

теплопроводности[99]. Это преимущество не обеспечивает ни один из известных методов.

### **5.1 Подготовка эксперимента по определению теплопроводности Fe в ячейках высокого давления**

Испытательным образцом для предлагаемой методики была железная пластинка (чистота 99,9%, толщина 16 мкм, диаметр 80 мкм), полученная путем сжатия железного порошка между алмазами наковален. В дальнейшем образец был заложен в DAC с калетами 300 мкм, между двумя изолирующими слоями  $Al_2O_3$  толщиной  $\sim 6$  мкм. Изображение заложенного образца Fe при давлении 54 ГПа представлено на рисунке 58. Размер отверстия в гаскете из вольфрама составлял 100 мкм.

Для моделирования теплопроводности необходимо точно знать расстояния ( $< 0.5$  мкм) элементов внутри рабочего объема. Обычно эти расстояния определяются при помощи микрометра на начальном давлении и пересчёта полученного расстояния, используя уравнения состояния вещества для конечного давления. Что не является прямым измерением, а микрометры имеют весьма большую погрешность  $\sim 1$  мкм, а измерения ведутся на поверхностях DAC, что вносит дополнительный вклад в погрешность.

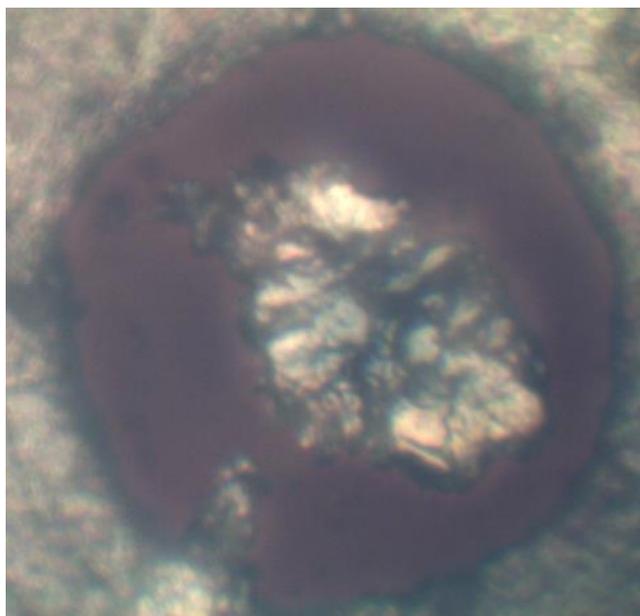


Рисунок 58 - Образец Fe в ячейке DAC при давлении 54 ГПа. Для контраста подсветка с обратной стороны красная

Поэтому для измерения толщины образца в DAC был предложен бесконтактный метод, основанный на интерференции в тонких пленках. Спектроскопический метод измерения коэффициента преломления и толщины тонких пленок хорошо известен и активно применяется [100-102], но он не был реализован для DAC. Основной идеей возможности его применения, является то, что сжимающую среду  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно рассматривать как прозрачную тонкую пленку  $\sim 30\text{-}50$  мкм с коэффициентом преломления  $n_2 = 1.75$  при  $P = 50$  ГПа [103], между средой алмаза  $n_2 = 2.36$ . Для возможности применения этого метода, установка LH DAC была модифицирована (рисунок 59б) в систему освещения была установлена полевая диафрагма, что позволило создать в фокусе объектива OBJ x50 пятно белого света размером 20 мкм. Тогда для тонкой пленки (рисунок 59 (а)) несложно получить, что:

$$\Delta = 2d\sqrt{(n_2^2 - \sin^2(\alpha))}, \quad (36)$$

где  $\alpha$  – угол падения света на сжимающую среду. Но считая, что вблизи фокального пятна падающую световую волну можно считать почти плоской [104], то  $\sin^2(\alpha) \approx 0$ . Тогда можно применить формулу [102]:

$$d = \frac{m}{2n(\vartheta_2 - \vartheta_1)} \quad (37)$$

где  $\vartheta_1 = \frac{1}{\lambda_1}$ ,  $\vartheta_2 = \frac{1}{\lambda_2}$   $\lambda_1$  - длина волны 1го максимума,  $\lambda_2$  - длина волны m-го максимума.

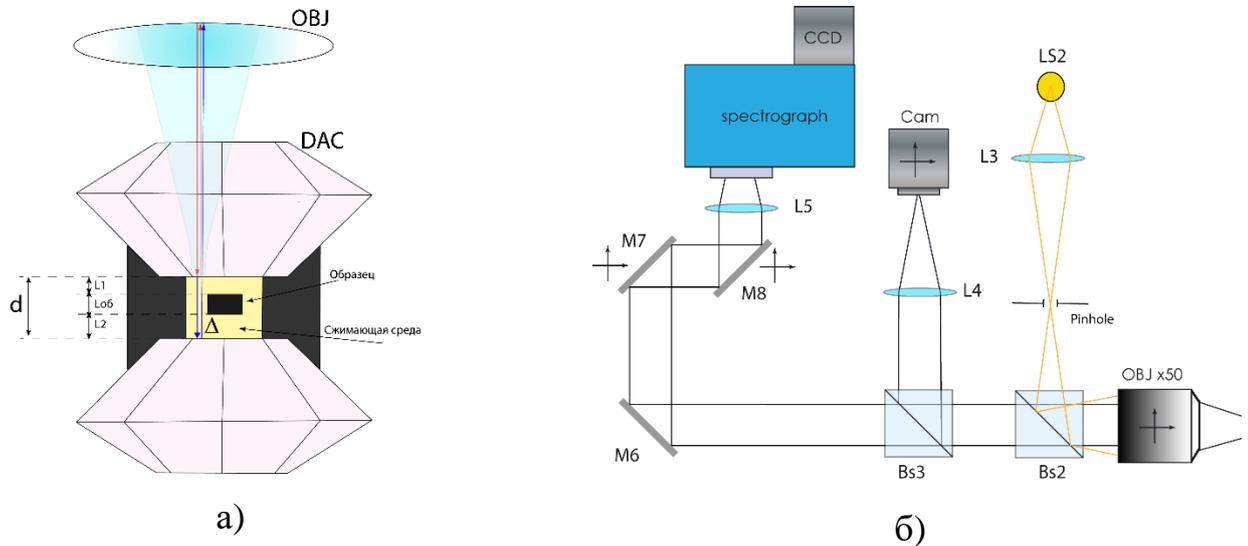


Рисунок 59 - а) изображение хода лучей белого света в DAC, б) Установка для измерения толщины образца

Измерения толщины образца в DAC проводилось в 3 этапа:

1) Нижняя изолирующая пластина  $Al_2O_3$  была сжата в DAC до давления  $\sim 45$  ГПа, ее толщина была измерена предложенным методом и составила  $l_2 = 6,5$  мкм.

2) Верхняя изолирующая пластина  $Al_2O_3$  была сжата в DAC до схожего давления, и толщина составила  $l_1 = 6$  мкм.

3) Затем DAC была собрана с 2-мя изолирующими пластинами и исследуемым образцом железа рисунок 59а. И было проведено измерение ее толщины. Полученный спектр отраженного белого света представлен на рисунке 60. по которому было установлено что  $d = 16$  мкм. Тогда нетрудно вычислить толщину образца  $l_{об} = d - l_2 - l_1 = 3.5$  мкм. Для достоверности полученные данные были сравнены с микрометрическим методом и расхождений в пределах погрешности не наблюдалось (таблица 1).

Таблица 1 - Сравнение двух методов измерения расстояния в DAC

Слой	Интерференционный (мкм)	Микрометрический (мкм)
$Al_2O_3$ (верхний)	$6 \pm 0,1$	$8 \pm 2$
Fe	$3,4 \pm 0,1$	$5 \pm 2$
$Al_2O_3$ (нижний)	$6,5 \pm 0,1$	$6 \pm 2$

Преимущество данного метода заключается в том, что: 1) он может обеспечить высокую точность измерения  $\sim 0,1$  мкм, измерения на основе механических микрометров могут обеспечить лишь 1 мкм; 2) бесконтактный и может обеспечить измерение толщине непосредственно во время ЛН.

Давление оценивалось по спектру комбинационного рассеяния алмазной наковальни и составило  $54 \pm 1$  ГПа. При таком давлении стабильными модификациями железа являются гексагональная плотноупакованная (ГПУ)  $\epsilon$ -Fe (стабильная до  $\sim 1900$  К) и гранецентрированная кубическая (ГЦК)  $\gamma$ -Fe (стабильная от  $\sim 1900$  К до температуры плавления 2500 – 3000 К). ЛН-DAC и геометрия образца приведены на рисунке 59а.

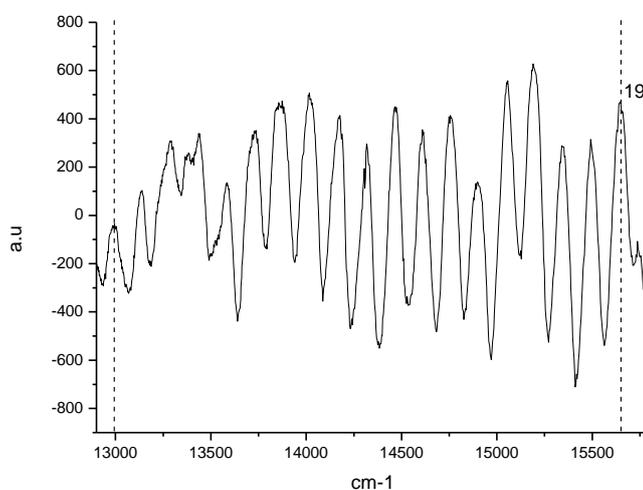


Рисунок 60 - Спектр интерференции белого света между кулетами DAC

Эксперимент по одностороннему статическому лазерному нагреву с получением распределения температуры проводился на установке LH DAC описанной в главе 2. Профиль фокусировки лазера был отрегулирован так, что он был слегка похож на пончик, используя формирователь луча pi-Shaper 6\_1064 (AdlOptica) и измерен с использованием визуализации TAOF вблизи 1064 нм. Объединение системы лазерного нагрева в ячейке с алмазными наковальнями с TAOF (LH-DAC-TAOTF) позволяет одновременно измерять:

- а) относительное инфракрасное (ИК, 1070 нм) распределение мощности на поверхности образца в DAC;
- б) распределение температуры при лазерном нагреве образца под высоким давлением в ЦАП;
- в) дает возможность контролировать форму пятна ИК-лазера на поверхности нагреваемого образца.

Нагрев осуществлялся при мощности лазера 13,75 Вт. При этом только часть мощности лазера была поглощена образцом. Оценка была осуществлена с использованием коэффициентов отражения Френеля интерфейсов «воздух - алмаз», «алмаз -  $Al_2O_3$ » и « $Al_2O_3$  - железо» при нормальном падении с использованием показателей преломления, перечисленных в Таблица 2. Для алмаза и  $Al_2O_3$  в качестве эталона значения при  $\sim 50$  ГПа были получены с использованием длины волны  $\lambda$ , отличной от 1064 нм, поэтому была применена следующая экстраполяция.

Таблица 2 - Показатели преломления алмаза,  $Al_2O_3$  и Fe

	$n$	$k$	$\lambda$ (nm)	$P$ (GPa)	публи кации
3 <i>алма</i>	2.41	0	700	0	
	2.39	0	1064	0	
	2.36	0	1550	50	
	2.34	0	1064	50	
3 <i>Al<sub>2</sub>O</i>	1.75		1550	0	
	1.76		1064	0	
	1.72		1550	54.4	
	1.73		1064	54.4	
<i>Fe</i>	6	6.5	2000	35.5	
	5	4.3	2000	50.2	
	4.2	4.4	1000	35.5	
	3.5	2.9	1000	50.2	

## 5.2 Обработка результатов

Во время эксперимента по ЛН было получено 61 монохроматическое изображение нагретого пятна в диапазоне от 620 до 750 нм с шагом 2 нм и экспозицией 1/44 с при помощи системы формирования изображений на основе ТАОФ, подробно описанного в гл.2-3. Затем полученные спектры прошли предобработку и использовались для одномерной нелинейной аппроксимации

методом наименьших квадратов, описанной в гл.2., для точного выделения распределения температуры по нагретому пятну. В силу того, что лазерное излучение и распределения температуры центрально симметричны, то для упрощения модели было предложено использовать полярную систему координат с осью в точке центра масс пятна нагрева. Для поиска центра масс область с сигналом меньше 5 % следует не учитывать, так как она ниже уровня сигнал/шум (рисунок 61). Тогда для координат  $(X_c, Y_c)$  центра масс интенсивности получим:

$$X_c = \frac{(Z_1 * X_1 + \dots + Z_N * X_N)}{\sum_{i=0}^N Z_i} \quad (38)$$

$$Y_c = \frac{(Z_1 * Y_1 + \dots + Z_N * Y_N)}{\sum_{i=0}^N Z_i}$$

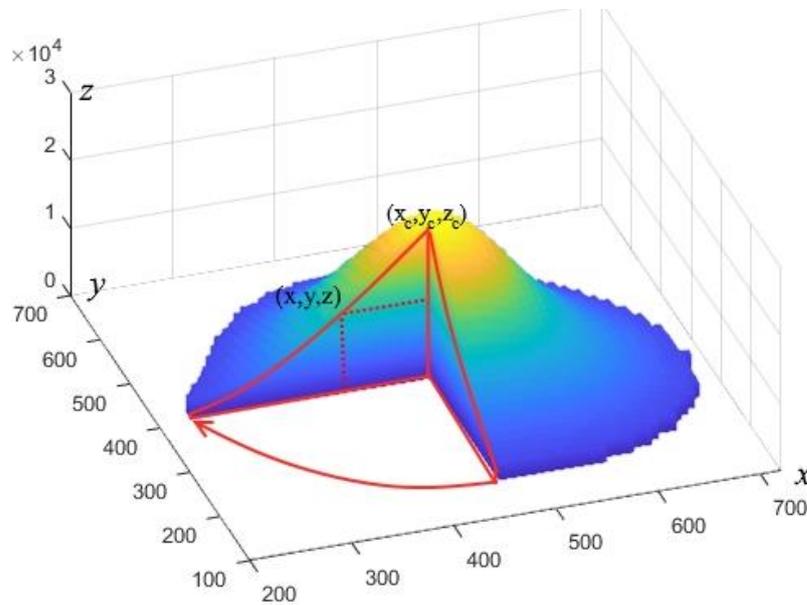


Рисунок 61- Излучение от нагретого тела на длине волны 630 нм

Где n-номер пикселя изображения. Тогда:

$$I_{av}(\rho) = \int_0^{2\pi} Z(\rho, \varphi) d\varphi \quad (39)$$

При переходе к полярным координатам, было выполнено нахождение средней интенсивности  $I_{av}(\rho)$  для всех значений  $\rho$  с шагом 0,2 по выборке пикселей  $(x, y)$  полученной путем вращения  $\rho$  на  $2\pi$ . Для избежания не

включения некоторых пикселей в расчёт, было проведено предварительное разбиение каждого пикселя на матрицу 10x10. Затем 1D спектры использовались для одномерной нелинейной аппроксимации методом наименьших квадратов. И таким образом был получен переход из 2D в 1D.

Усредненное по радиусу распределение температуры по фокусу лазера, полученное из температурного отображения, приведено на рисунке 62. Излучение от нагретого тела на длине волны 630 нм..

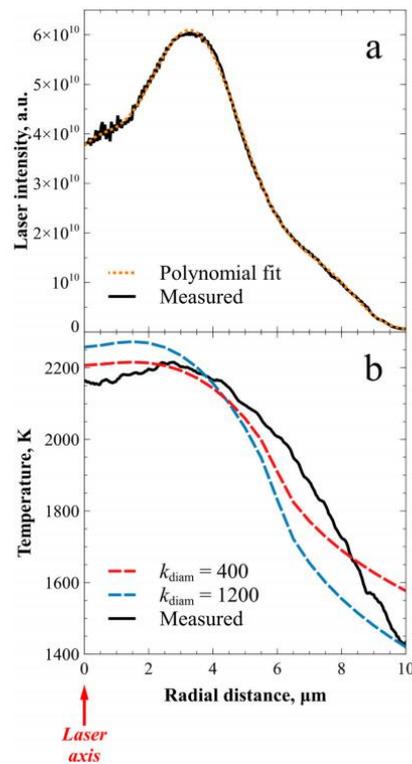


Рисунок 62 - а) усредненный по радиусу профиль лазерного излучения на образце в форме бублика, измеренном около 1064 нм с использованием изображения ТАОТФ (также показано полиномиальное приближение, используемое в дальнейшем численном моделировании); б) усредненное по радиусу распределение температуры по фокусу лазера, полученное в эксперименте (черная линия), и с использованием численного моделирования (красная линия - теплопроводность алмаза  $400 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , синяя линия - теплопроводность алмаза  $1200 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ).

Обратная задача получения теплопроводности образца из экспериментально измеренного распределения температуры была решена с помощью итерационного численного моделирования в институте ИГМ СО РАН. Каждой итерации теплопроводности высокого давления железа и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уточнялись с использованием метода Ньютона, чтобы минимизировать

$$R = \max \sqrt{|T_{meas}(r_i) - T_{calc}(r_i)|} \quad (40)$$

где  $T_{meas}$  и  $T_{calc}$  измеряются и вычисляются температуры соответственно в радиальной точке  $r_i$ . Теплопроводность как железа, так и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при высоком давлении была параметризована как линейные функции температуры  $k(T) = a + bT$ . Теплопроводность деталей LH-DAC (прокладка из вольфрама, седла из карбида вольфрама и стальной корпус (рисунок 59а) были взяты из справочных данных давления окружающей среды [105]. Для того что бы учесть факт того, что теплопроводность алмазных наковален может существенно различаться в зависимости от содержания азота [106], было выполнено два отдельных расчета с теплопроводностью алмазов  $400$  и  $1200 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$  соответственно (рисунок 63). На каждом шаге итерации уравнения Рейнольдса Навье – Стокса решались с использованием программного пакета ANSYS Fluent, который позволял моделировать двухсторонний теплообмен как внутри LH DAC, так и пассивное охлаждение DAC за счет конвекции воздуха (воздух моделировался в Boussinesq приближение с термомеханическими свойствами, взятыми из интегрированной базы данных ANSYS). Использовалась модель DAC внутри воздушной камеры  $2 \times 2 \times 2 \text{ м}^3$ , что позволило установить фиксированную температуру воздуха  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  на внешних границах в качестве единственного граничного условия. Для расчета использовалась неструктурированная вычислительная сетка из 5 миллионов ячеек с переменным шагом от  $10^{-2} \text{ м}$  (вблизи внешних границ) до  $10^{-9} \text{ м}$  (в зоне фокусировки лазерного излучения). Источник тепла генерировался полным поглощением лазерной интенсивности (пропущено 55% от  $13,75 \text{ Вт}$ ) с радиальным распределением в фокусе.

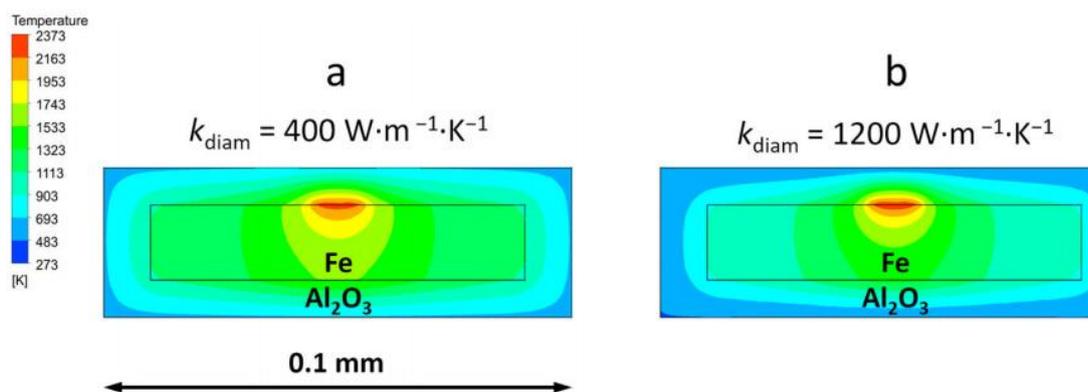


Рисунок 63 - Численное моделирование распределения температуры в эксперименте в предположении алмазатеплопроводность (а)  $400 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , (б)  $1200 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

Рассчитанное распределение температуры в образце, полученном после схождения метода, показано (рисунок 63). Разница между рассчитанным и экспериментально измеренным радиальным распределением температуры по лазерному фокусному пятну показана на рисунке 63(б). Поскольку обе теплопроводности были уточнены одновременно, также было оценено их соотношение: вынужденное изменение теплопроводности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\pm 10\%$  относительно наилучшего соответствия привело примерно к тому же относительному изменению теплопроводности Fe, но с противоположным знаком. Хотя общий радиальный градиент температуры не сильно отличается между моделями с «низкой» ( $400 \text{ Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ ) и «высокой» ( $1200 \text{ Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ ) теплопроводностью алмаза, немного лучшее согласие первого с экспериментально измеренным распределением температуры согласуется с алмазами типа Ia, используемыми в качестве наковален (алмазы типа Ia являются наиболее распространенными, содержат больше азота и, следовательно, демонстрируют более низкую теплопроводность). Разница в температурном поле между моделями с «низкой» и «высокой» теплопроводностью алмаза, показанными на рисунке 63, также предполагает, что в случаях, когда теплопроводность алмазных наковален априори неизвестна, можно попытаться проверить полученное температурное поле с помощью измерения осевого

градиента температуры. Таким образом, использование двухстороннего картирования температуры ТАОТФ или, по крайней мере, «обычной» пирометрии LH-DAC для измерения пиковой температуры на «обратной» стороне образца, может значительно повысить чувствительность и точность предлагаемой методики, потому что неопределенность в теплопроводности алмазных наковален доминирует в результирующей неопределенности численно восстановленной теплопроводности образца железа.

### 5.3 Выводы к главе 5

Наблюдаемое отклонение расчетной формы распределения температуры от экспериментально измеренного в самой внешней части фокальной точки лазера может быть вызвано фазовой границей между высокотемпературной богатой  $\gamma$ -Fe частью образца и окружающей низко-температурной фазы  $\epsilon$ -Fe, которую сложно смоделировать, используя только линейную зависимость  $k(T)$ . Полученное значение теплопроводности  $\gamma$ -Fe при 54 ГПа, равное  $\sim 50 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ , полностью согласуется с полученным методом импульсного LH-DAC. Однако общая тенденция увеличения теплопроводности  $\gamma$ -Fe с температурой, определяемая измерениями удельного сопротивления, не была подтверждена нашими данными, что позволяет предположить, что закон Видемана – Франца следует использовать с осторожностью, по крайней мере, в исследуемом диапазоне РТ.

## Заключение

Результаты диссертационной работы кратко сводятся к следующему:

1) Проведен анализ бесконтактных методов определения распределения температур поверхности объектов с возможностью их применения для ячеек высокого давления. Показано, что все попытки получить достоверные результаты о поверхностном распределении температуры опирались на степень черноты или среднюю температуру, что приводило к недостоверным данным термодинамической температуры. Впервые для расчета температуры использован математический метод линеаризации МНК, чтобы уменьшить проблему 2D нелинейной аппроксимации МНК.

2) Проведено моделирование схемы системы нагрева образцов в DAC, в которой система лазерного нагрева и система измерения гиперспектра разделены. Показано, что установка с разделёнными системами нагрева и измерения температуры обладает двумя преимуществами. Во-первых, юстировка оптической системы измерения гиперспектра проводится независимо от юстировки ИК лазера. Во-вторых, использование подвижной линзы с фокусным расстоянием 30-40 мм позволяет получить оптимальное пятно ИК лазера на образце

3) Впервые предложен метод одновременного контроля распределения интенсивности ИК лазера на образце в DAC и распределения температуры основанный на ТАОФ.

4) Впервые предложен метод контроля температуры плавления на основе спекл-интерферометрии в ячейках высокого давления.

5) Впервые разработана установка измерения комбинационного рассеяния в ячейках высокого давления совместно с лазерным нагревом и измерением температуры при помощи ТАОФ. Показано, что спектр КР измеряется с точностью  $\Delta\nu = 2 \text{ см}^{-1}$  при возбуждении лазерным излучением с длиной волны

$\lambda = 532$  нм и  $\Delta\nu = 1$  см<sup>-1</sup> при возбуждении лазерным излучением с длиной волны  $\lambda = 405$  нм.

б) На основе проведенных экспериментов по лазерному нагреву бор-углеродных систем в DAC, при давлении  $P = 25$  ГПа и  $T=2400$  К подтвержден фазовый переход графитоподобной фазы в алмазоподобную. Методом LN DAC была подтверждена зона нестабильности алмаза в диапазоне давлений 55-115 ГПа при температуре 2400 К.

7) Опробирован метод контроля теплопроводности при высоких давлениях и температурах. Также представлены результаты для  $\gamma$ -Fe в условиях, схожих с ядрами планет Земной группы ( $\sim 50$  ГПа,  $\sim 2000$  К). Теплопроводность составляет  $50 \pm 10$  Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, что согласуется с более ранними оценками по импульсным измерениям.

## Список сокращений и условных обозначений

АО – акустооптика

АОФ – акустооптический фильтр

DAC – ячейка высокого давления на алмазных наковальнях

KP – комбинационное рассеяние

LH – лазерный нагрев

PSF – функция рассеяния точки

PSR – положение  $\rho_i$  Shaper

PLD – импульсное лазерное осаждение

SBP – пирометрия спектральной яркости

TAOF – двойной акустооптический фильтр

## Литература

1. Ступников, В.А. и Б.М. Булычев. Высокие давления в химии. Алмаз и алмазоподобные материалы, технические и синтетические аспекты. — Москва:УМО, 2012.—112 с.
2. Ращенко, С.В.  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$  (10Å ФАЗА) как резервуар  $H_2O$  в мантийных условиях: образование, структура и стабильность по данным экспериментов IN SITU:дис. ... канд. геолого-минералогических наук, Новосибирск, 2015. — 130.
3. Zinin, P.V., L.C. Ming, H.A. Ishii, R. Jia, T. Acosta, E. Hellebrand. Phase transition in  $BC_x$  system under high-pressure and high-temperature: Synthesis of cubic dense  $BC_3$  nanostructured phase // Journal of Applied Physics. — 2012, v.111 (11), p. 114905.
4. Zinin, P.V., L.C. Ming, S.K. Sharma, S.M. Hong, Y. Xie, T. Irifune, T. Shinmei. Synthesis of new cubic  $C_3N_4$  and diamond-like  $BC_3$  phases under high pressure and high temperature // Journal of Physics: Conference Series. — 2008, v.21 p. 062002.
5. Zinin, P.V., A.V. Nozhkina, R.I. Romanov, V.P. Filonenko, S.A. Titov, I. Trojan, V.Y. Fominski, K.M. Bulatov, A.A. Bykov, I.B. Kutuza, A. Anokhin, A.M. Lomonosov. Synthesis, Characterization of Elastic and Electrical Properties of Diamond-like  $BC_x$  Nano-Phases Synthesized under High and Low Pressures // Mrs Advances. — 2018, v.3 (1-2), p. 45-52.
6. Popova, S.V., V.V. Brazhkin, T.I. Dyuzheva. Structural phase transitions in highly compressed substance and the synthesis of high-pressure phases // Physics-Uspekhi. — 2008, v.51 (10).
7. Стишов, С.М. Фазовые переходы для начинающих . — Изд. 3-е, доп. — М.-Ижевск : ИКИ, 2019 . —170 с.
8. Стишов, С.М. Азбука высоких давлений . — М.-Ижевск : ИКИ, 2019 . — 140 с.

9. Блок, С.,Г. Пьермариини. Алмазные наковальни открывают новые возможности в физике высоких давлений // Успехи Физических Наук. — 1979, v.127 (4), p. 706-718.
10. Dubrovinsky, L.N., Dubrovinskaia, V.B. Prakapenka, A.M. Abakumov. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar // Nature Communications. — 2012, v.3 p. 7.
11. Eremets, M.I., Troyan. I.A Conductive dense hydrogen // Nature Materials. — 2011, v.10 (12), p. 927-931.
12. Troyan, I., A. Gavriluk, R. Ruffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A.P. Drozdov, M.I. Eremets. Observation of superconductivity in hydrogen sulfide from nuclear resonant scattering // Science. — 2016, v.351 (6279), p. 1303-1306.
13. Drozdov, A.P., M.I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system // Nature. — 2015, v.525 (7567), p. 73.
14. Ming, L.C., W.A. Bassett. Laser heating in the diamond anvil press up to 2000°C sustained and 3000°C pulsed at pressures up to 260 kilobars // Review of Scientific Instruments. — 1974, v.45 (9), p. 1115-1118.
15. Goncharov, A.F., J.A. Montoya, N. Subramanian, V.V. Struzhkin, A. Kolesnikov, M. Somayazulu, R.J. Hemley. Laser heating in diamond anvil cells: developments in pulsed and continuous techniques // Journal of Synchrotron Radiation. — 2009, v.16 p. 769-772.
16. Магунов, А.Н. Спектральная пирометрия — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012 . — 248 с.
17. Heinz, D.L., R. Jeanloz, Temperature measurements in the laser-heated diamond cell // in High-Pressure Research in Mineral Physics, Y. Syono, Editor. -1987. American Geophysical Union, Washington, D. C., p.113-127.
18. Prakapenka, V.B., A. Kubo, A. Kuznetsov, A. Laskin, O. Shkurikhin, P. Dera, M.L. Rivers, S.R. Sutton. Advanced flat top laser heating system for high pressure

- research at GSECARS: application to the melting behavior of germanium // *High Pressure Research*. — 2008, v.28 (3), p. 225-235.
19. Kavner, A., W.R. Panero. Temperature gradients and evaluation of thermoelastic properties in the synchrotron-based laser-heated diamond cell // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 2004, v.143-44 p. 527-539.
  20. Chigarev, N., P. Zinin, M. Li-Chung, G. Amulele, A. Bulou, V. Gusev. Laser generation and detection of longitudinal and shear acoustic waves in a diamond anvil cell // *Applied Physics Letters*. — 2008, v.93 (18), p. 181905.
  21. Burgess, K., V. Prakapenka, E. Hellebrand, P.V. Zinin. Elastic characterization of platinum/rhodium alloy at high temperature by combined laser heating and laser ultrasonic techniques // *Ultrasonics*. — 2014, v.54 p. 963–966.
  22. Machikhin, A.S., P.V. Zinin, A.V. Shurygin, D.D. Khokhlov. Imaging system based on a tandem acousto-optical tunable filter for in situ measurements of the high temperature distribution // *Optics Letters*. — 2016, v.41 (5), p. 901-904.
  23. Bykov, A.A., I.B. Kutuza, P.V. Zinin, A.S. Machikhin, I.A. Troyan, K.M. Bulatov, V.I. Batshev, Y.V. Mantrova, M.I. Gaponov, V.B. Prakapenka, S.K. Sharma. Combined laser heating, and tandem acoustooptical filter for 2-D temperature distribution on the surface of the heated microobject // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2018, v.46 p.
  24. Bulatov, K.M., P.V. Zinin, Y.V. Mantrova, A.A. Bykov, M.I. Gaponov, A.S. Machikhin, I.A. Troyan, I.B. Kutuza. Simultaneous measurements of the two-dimensional distribution of infrared laser intensity and temperature in a single-sided laser-heated diamond anvil cell // *Comptes Rendus Geoscience*. — 2019, v.351 (2-3), p. 286-294.
  25. Bulatov, K.M., Y.V. Mantrova, A.A. Bykov, M.I. Gaponov, P.V. Zinin, A.S. Machikhin, I.A. Troyan, V.I. Batshev, I.B. Kutuza. Multi-spectral image processing for the measurement of spatial temperature distribution on the surface of the laser heated microscopic object // *Computer Optics*. — 2017, v.41 (6), p. 864-868.

26. Булатов, К.М., П.В. Зинин, «Обработка спектральных изображений, полученных с использованием DirectShow-совместимых видеокамер, синхронизированных с акустооптическими перестраиваемыми фильтрами, для измерения распределения абсолютной температуры и излучательной способности нагретых тел». in свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017662623 2017.
27. Bulatov, K.M., A.N. Semenov, A.A. Bykov, A.S. Machikhin, K.D. Litasov, P.V. Zinin, S.V. Rashchenko. Measurement of thermal conductivity in laser-heated diamond anvil cell using radial temperature distribution // High Pressure Research. — 2020, p. 1-10.
28. Popov, M.C., Valentin; Kulnitskiy, Boris; Kirichenko, Alexey ; Bulatov, Kamil; Bykov, Alexey; Zinin, Pavel; Blank, Vladimir. Transformation of diamond to fullerene-type onions at pressure 70 GPa and temperature 2400 K // NANO. — 2020, p.
29. Bassett, W.A. The birth and development of laser heating in diamond anvil cells // Review of Scientific Instruments. — 2001, v.72 (2), p. 1270-1272.
30. Bell, P.M., H.K. Mao, K. Goettel. ULTRAHIGH PRESSURE - BEYOND 2-MEGABARS AND THE RUBY FLUORESCENCE SCALE // Science. — 1984, v.226 (4674), p. 542-544.
31. Weir, C.E., E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg, E.N. Bunting. Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres // Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A — 1959, v.6A (1), p. 55–62.
32. Jamieson, J.C., A.W. Lawson, N.D. Nachtrieb. New Device for Obtaining X-Ray Diffraction Patterns from Substances Exposed to High Pressure // Review of Scientific Instruments. — 1959, v.30 (11), p. 1016-1019.
33. Yilbas, B.S. Laser heating applications : analytical modelling // ed. Vol. — 2012 Waltham, MA: Elsevier. xiii, 310 p.
34. Merrill, L., W.A. Bassett. Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies // Review of Scientific Instruments. — 1974, v.45 (2), p. 290-294.

35. Letoullec, R., J.P. Pinceaux, P. Loubeyre. The membrane diamond anvil cell: A new device for generating continuous pressure and temperature variations // *High Pressure Research*. — 1988, v.1 p. 77.
36. Dunstan, D.J., I.L. Spain. Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. — 1989, v.22 (11), p. 913-923.
37. Van Valkenburg, A. Visual Observations of High Pressure Transitions // *Review of Scientific Instruments*. — 1962, v.33 p. 1462.
38. Okuchi, T., R. Hemley, A new gasket material for higher resolution NMR in diamond anvil cells // *High Pressure Research*. — 2005, p.503-509.
39. Forman, R.A., G.J. Piermarini, J.D. Barnett, S. Block. Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence // *Science*. — 1972, v.176 (4032), p. 284.
40. Piermarini, G.J., S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman. Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar // *Journal of Applied Physics*. — 1975, v.46 (6), p. 2774-2780.
41. Miletich, R., D.R. Allan, W.F. Kuhs. High-Pressure Single-Crystal Techniques // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2000, v.41 (1), p. 445-519.
42. Miletich, R., D. Allan, W. Kuhs. High-Pressure Single-Crystal Techniques // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2000, v.41 p. 445-519.
43. Куин, Т. Температура — М.: Мир, 1985 . — 448 с.
44. Снопко В, Н. Спектральные методы оптической пирометрии нагретой поверхности // ed. Vol. — 1988 Минск: Наука и техника.
45. Gulyaev, I.P., A.V. Dolmatov. Spectral-brightness pyrometry: Radiometric measurements of non-uniform temperature distributions // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. — 2018, v.116 p. 1016-1025.
46. Gulyaev, I., V.I. Kuzmin, D. Sergachev, A. Dolmatov. Автоматизированный комплекс для высокотемпературных испытаний материалов в плазменных потоках (Automated system for high-temperature materials tests in plasma flows)

- // Multi-core processors, parallel programming, PLD, signal processing signals.  
— 2017, v.7 p. 183-190.
47. Campbell, A.J. Measurement of temperature distributions across laser heated samples by multispectral imaging radiometry // *Review of Scientific Instruments*. — 2008, v.79 (1), p. 015108.
  48. Zinin, P.V., A.A. Bykov, A.S. Machikhin, I.A. Troyan, K.M. Bulatov, Y.V. Mantrova, V.I. Batshev, M.I. Gaponov, I.B. Kutuza, S.V. Rashchenko, V.B. Prakapenka, S.K. Sharma. Measurement of the temperature distribution on the surface of the laser heated specimen in a diamond anvil cell system by the tandem imaging acousto-optical filter // *High Pressure Research*. — 2019, p. 1-19.
  49. Rainey, E.S., G.A. Kavner. Peak scaling method to measure temperatures in the laser-heated diamond anvil cell and application to the thermal conductivity of MgO // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 2014, v.119 (11), p. 8154-8170.
  50. Benedetti, L.R., Guignot, D.L. Farber. Achieving accuracy in spectroradiometric measurements of temperature in the laser-heated diamond anvil cell: Diamond is an optical component // *Journal of Applied Physics*. — 2007, v.101 (1), p. 013109.
  51. Jephcoat, A.P., S.P. Besedin. Temperature measurement and melting determination in the laser-heated diamond-anvil cell // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*. — 1996, v.354 (1711), p. 1333-1360.
  52. Zinin, P.V., A.A. Bykov, A.S. Machikhin, I.A. Troyan, K.M. Bulatov, Y.V. Mantrova, V.I. Batshev, M.I. Gaponov, I.B. Kutuza, S.V. Rashchenko, V.B. Prakapenka, S.K. Sharma. Measurement of the temperature distribution on the surface of the laser heated specimen in a diamond anvil cell system by the tandem imaging acousto-optical filter // *High Pressure Research*. — 2019, v.39 (1), p. 131-149.
  53. Elachi, C. Waves in active and passive periodic structures: A review // *Proceedings of the IEEE*. — 1976, v.64 (12), p. 1666-1698.

54. Mazur, M.M., K.M. Makhmudov, V.I. Pustovoyt. Tunable dye laser with an acoustooptic CaMoO<sub>4</sub> filter // *Soviet Journal of Quantum Electronics*. — 1988, v.18 (4), p. 453-455.
55. Пустовойт В. И., П.В.Э. Акустооптические спектральные устройства: состояние и перспективы // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Приборостроение»*. — 2011, v.S2 p. 6-15.
56. Draper, N.R., H. Smith. *Applied Regression Analysis* // ed. Vol. — 1966 New York: Wiley. ix, 407.
57. Verhoeven, J.W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996) // *Pure and Applied Chemistry*. — 1996, v.68 (12), p. 2223-2286.
58. Ming, L.C., W.A. Bassett. Laser heating in the diamond anvil press up to 2000°C sustained and 3000°C pulsed at pressures up to 260 kilobars // *Review of Scientific Instruments*. — 1974, v.45 (9), p. 1115-1118.
59. Bulatov, K.M., P.V. Zinin, Y.V. Mantrova, A.A. Bykov, M.I. Gaponov, A.S. Machikhin, I.A. Troyan, I.B. Kutuza. Simultaneous measurements of the two dimensional distribution of infrared laser intensity and temperature in a diamond anvil cell for geophysical applications. // *Comptes rendus Geoscience*. — 2018, p. doi.org/10.1016/j.crte.2018.06.011.
60. Григорьянц, А.Г., В.В. Васильцов. Пространственная структура излучения мощных волноводных лазеров для технологий // *Инженерный журнал: наука и инновации*. — 2012, (6), p. 6.
61. Климков, Ю.М. *Прикладная лазерная оптика*. — М.: Машиностроение, 1985. — 128 с.,
62. Terner, J., A. Campion, M.A. El-Sayed. Time-resolved resonance Raman spectroscopy of bacteriorhodopsin on the millisecond timescale // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 1977, v.74 (12), p. 5212-5216.
63. Sahoo, S.K., S. Umapathy, A.W. Parker. Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy: Exploring Reactive Intermediates // *Applied Spectroscopy*. — 2011, v.65 (10), p. 1087-1115.

64. Soleimaninejad, H., F. Matroodi, S.H. Tavassoli. Raman Spectroscopy of Iranian Region Calcite Using Pulsed Laser: An Approach of Fluorescence Suppression by Time-Gating Method // *International Journal of Spectroscopy*. — 2012, v.2013 .
65. Parker, J.H., D.W. Feldman, M. Ashkin. Raman Scattering by Silicon and Germanium // *Physical Review*. — 1967, v.155 (3), p. 712-714.
66. Kim, S.B., R.M. Hammaker, W.G. Fateley. Calibrating Raman Spectrometers Using a Neon Lamp // *Applied Spectroscopy*. — 1986, v.40 (3), p. 412-415.
67. Blank, V.D., V.D. Churkin, B.A. Kulnitskiy, I.A. Perezhogin, A.N. Kirichenko, V.N. Denisov, S.V. Erohin, P.B. Sorokin, M.Y. Popov. Phase diagram of carbon and the factors limiting the quantity and size of natural diamonds // *Nanotechnology*. — 2018, v.29 (11), p. 115603.
68. Kulnitskiy, B., V. Churkin, M. Popov, A.V. Dmitriev, I. Perezhogin, L. Ivanov, V. Blank, G.,. Formation of Onion-like Structures from Pitch Coke under Pressure // *Journal of Siberian Federal University. Mathematics and Physics*. — 2018, v.11 p. 513-518.
69. Popov, M.Y., V.D. Churkin, B.A. Kulnitskiy, A.N. Kirichenko, K.M. Bulatov, A.A. Bykov, P.V. Zinin, V. Blank. Transformation of diamond to fullerene-type onions at pressure 70 GPa and temperature 2400 K // *Nanotechnology*. — 2020, v.31 (31), p. 315602.
70. Japel, S., B. Schwager, R. Boehler, M. Ross. Melting of copper and nickel at high pressure: the role of d electrons // *Phys Rev Lett*. — 2005, v.95 (16), p. 167801.
71. Moussa, J.E., M.L. Cohen. Constraints on T for superconductivity in heavily boron-doped diamond // *Physical Review B*. — 2008, v.77 (6), p. 064518.
72. Bhaumik, A., R. Sachan, S. Gupta, J. Narayan. Discovery of High-Temperature Superconductivity ( $T_c = 55$  K) in B-Doped Q-Carbon // *ACS Nano*. — 2017, v.11 (12), p. 11915-11922.
73. Романов, Р.И., В.Ю. Фоминский, П.В. Зинин, И.А. Троян, Д.В. Фоминский, П.С. Джумаев, В.П. Филоненко. Влияние бора на структуру и проводимость

- тонких пленок, получаемых лазерной абляцией алмаза при 700°C // Письма в ЖТФ. — 2018, v.44 (12), p. 16-24.
74. Filonenko, V.P., A.V. Nozhkina, R.I. Romanov, P.V. Zinin, S.A. Titov, A.M. Lomonosov, P.D. Pupyrev, K.M. Bulatov, A.A. Bykov, A.S. Anokhin, I.B. Kutuza, I.A. Troyan, V.Y. Fominskii. Synthesis of New Materials in the Boron–Carbon System // *Glass and Ceramics*. — 2018, v.74 (11-12), p. 434-439.
75. Polyakov, S.N., V.N. Denisov, B.N. Mavrin, A.N. Kirichenko, M.S. Kuznetsov, S.Y. Martyushov, S.A. Terentiev, V.D. Blank. Formation of Boron-Carbon Nanosheets and Bilayers in Boron-Doped Diamond: Origin of Metallicity and Superconductivity // *Nanoscale research letters*. — 2016, v.11 (1), p. 11-11.
76. Zinin, P.V., I. Kudryashov, N. Konishi, L.C. Ming, V.L. Solozhenko, S.K. Sharma. Identification of the diamond-like B-C phases by confocal Raman spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biological Spectroscopy*. — 2005, v.61 (8), p. 2386-2389.
77. Zinin, P.V., L.C. Ming, I. Kudryashov, N. Konishi, S.K. Sharma. Raman spectroscopy of the BC<sub>3</sub> phase obtained under high pressure and high temperature // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 2007, v.38 (10), p. 1362-1367.
78. Szirmai, P., T. Pichler, O.A. Williams, S. Mandal, C. Bäuerle, F. Simon. A detailed analysis of the Raman spectra in superconducting boron doped nanocrystalline diamond // *physica status solidi (b)*. — 2012, v.249 (12), p. 2656-2659.
79. Sikora, A., O. Bourgeois, J.C. Sanchez-Lopez, J.N. Rouzaud, T.C. Rojas, A.S. Loir, J.L. Garden, F. Garrelie, C. Donnet. Effect of boron incorporation on the structure and electrical properties of diamond-like carbon films deposited by femtosecond and nanosecond pulsed laser ablation // *Thin Solid Films*. — 2009, v.518 (5), p. 1470-1474.
80. May, P.W., W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, K.N. Rosser. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films // *Diamond and Related Materials*. — 2008, v.17 (2), p. 105-117.

81. Zaitsev, A.M. Optical properties of diamond: a data handbook // ed. Vol. —2013: Springer Science & Business Media.
82. Irifune, T.,T. Tsuchiya, 2.03 - Mineralogy of the Earth – Phase Transitions and Mineralogy of the Lower Mantle // in Treatise on Geophysics, G. Schubert, Editor. -2007. Elsevier, Amsterdam, p.33-62.
83. Ringwood, A.E. Composition and petrology of the earth's mantle / A. E. Ringwood // McGraw-Hill international series in the earth and planetary sciences., ed. Vol. —1975 New York: McGraw-Hill.
84. Irifune, T.,T. Tsuchiya, Mineralogy of the Earth – Phase Transitions and Mineralogy of the Lower Mantle //. -2007. p.33-62.
85. Bykov, A.A., I.B. Kutuza, P.V. Zinin, A.S. Machikhin, I.A. Troyan, K.M. Bulatov, V.I. Batshev, Y.V. Mantrova, M.I. Gaponov, V.B. Prakapenka, S.K. Sharma,Iop, Combined laser heating and tandem acousto-optical filter for two-dimensional temperature distribution on the surface of the heated microobject // in Xxxii International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. -2018. Iop Publishing Ltd, Bristol,
86. Sheppard, C.J.R.,T. Wilson. Effects of High Angles of Convergence On  $V(Z)$  in the Scanning Acoustic Microscope // Applied Physics Letters. — 1981, v.38 (11), p. 858-859.
87. Zinin, P.V., W. Arnold, W. Weise,S. Berezina, Theory and Applications of Scanning Acoustic Microscopy and Scanning Near-Field Acoustic Imaging // in Ultrasonic Nondestructive Evaluation: Engineering and Biological Material Characterization, T. Kundu, Editor. -2012. Taylor & Francis, Boca Raton, p.612-687.
88. Goodman, G., Government Policy Toward Commercial Aviation: Competition and the Regulation of Rates // in I. Introduction:. -1944. Columbia University Press, p.1-3.
89. Zinin, P., W. Weise, O. Lobkis, O. Kosolov,S. Boseck. Fourier optics analysis of spherical particles image formation in reflection acoustic microscopy // Optik. — 1994, v.98 p.

90. Zinin, P.V., V. Prakapenka, K. Burgess, S. Odake, N. Chigarev, S. Sharma. Combined laser ultrasonics, laser heating and Raman scattering in diamond anvil cell system // *Review of Scientific Instruments*. — 2016, v.87 (12), p. 123908.
91. Boehler, R. Laser heating in the diamond cell: techniques and applications // *Hyperfine Interactions*. — 2000, v.128 (1-3), p. 307-321.
92. Salem, R., S. Matityahu, A. Melchior, M. Nikolaevsky, O. Noked, E. Sterer. Image analysis of speckle patterns as a probe of melting transitions in laser-heated diamond anvil cell experiments // *Review of Scientific Instruments*. — 2015, v.86 (9), p. 5.
93. Errandonea, D., B. Schwager, R. Ditz, C. Gessmann, R. Boehler, M. Ross. Systematics of transition-metal melting // *Physical Review B*. — 2001, v.63 (13), p. 132104.
94. Zinin, P.V., A.S. Machikhin, I.A. Troyan, K.M. Bulatov, A.A. Bykov, Y.V. Mantrova, V.I. Batshev, M.I. Gaponov, I.B. Kutuza, S.V. Rashchenko, V.B. Prakapenka, S.K. Sharma. Measurement of the Temperature Distribution on the Surface of the Laser Heated Specimen in a Diamond Anvil Cell System by the Tandem Imaging Acousto-Optical Filter // *High Pressure Research*. — 2019, p. In press.
95. Ohta, K., Y. Kuwayama, K. Hirose, K. Shimizu, Y. Ohishi. Experimental determination of the electrical resistivity of iron at Earth's core conditions // *Nature*. — 2016, v.534 (7605), p. 95-8.
96. Pourovskii, L.V., J. Mravlje, A. Georges, S.I. Simak, I.A. Abrikosov. Electron-electron scattering and thermal conductivity of  $\epsilon$ -iron at Earth's core conditions // *New Journal of Physics*. — 2017, v.19 (7), p. 073022.
97. Xu, J., P. Zhang, K. Haule, J. Minar, S. Wimmer, H. Ebert, R.E. Cohen. Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Solid Iron at Earth's Core Conditions from First Principles // *Physical Review Letters*. — 2018, v.121 (9), p. 096601.
98. Konopkova, Z., P. Lazor, A. Goncharov, V. Struzhkin. Thermal conductivity of hcp iron at high pressure and temperature // *High Pressure Research*. — 2011, v.31 p. 228-236.

99. Bulatov, K., A. Semenov, A. Bykov, A. Machikhin, K. Litasov, P. Zinin, S. Rashchenko. Measurement of thermal conductivity in laser-heated diamond anvil cell using radial temperature distribution // *High Pressure Research*. — 2020, v.40 p. 1-10.
100. Kim, K., S. Kwon, H.J. Pahk. Fast Analysis of Film Thickness in Spectroscopic Reflectometry using Direct Phase Extraction // *Current Optics and Photonics*. — 2017, v.1 (1), p. 29-33.
101. Merklein, T.M. High resolution measurement of multilayer structures // *Applied Optics*. — 1990, v.29 (4), p. 505-511.
102. Allpress, K.N., B.J. Cowell, A.C. Herd. The vinyl acetate content of packaging film: A quantitative infrared experiment // *Journal of Chemical Education*. — 1981, v.58 (9), p. 741.
103. Cao, X., Y. Wang, X. Li, L. Xu, L. Liu, Y. Yu, R. Qin, W. Zhu, S. Tang, L. He, C. Meng, B. Zhang, X. Peng. Refractive index and phase transformation of sapphire under shock pressures up to 210 GPa // *Journal of Applied Physics*. — 2017, v.121 (11), p. 115903.
104. Zinin PV, W.W. Theory and applications of acoustic microscopy. *Ultrasonic Nondestructive Evaluation: Engineering and Biological Material Characterization*. // CRC Press 2003 ed. ed. Vol.
105. Perecherla, A., W. Williams. Room-Temperature Thermal Conductivity of Cemented Transition-Metal Carbides // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2005, v.71 p. 1130-1133.
106. Yue, D., Y. Gao, L. Zhao, Y. Yan, T. Ji, Y. Han, C. Gao. In situ thermal conductivity measurement in diamond anvil cell // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2019, v.58 p. 040906.