

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗВУКА В РАСПЛАВАХ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Глазов В. М., Ким С. Г., Сулейменов Т.

Описана методика, позволяющая при одинаковых частотах в десятки МГц на одном образце исследовать температурные зависимости и скорости распространения, и коэффициента поглощения звука в расплавах.

В результате исследований расплавов селена и теллура получены сложные политермы скорости распространения и коэффициента поглощения звука, которые интерпретируются с привлечением представлений о дроблении цепей в ассоциированной жидкости (селен) и растворении коротких цепей в атомарной матрице расплава (теллур).

Исследования вязкости, плотности и электропроводности расплавов селена и теллура показывают особенности в поведении этих свойств по мере нагрева, которые относят на счет изменений в структуре ближнего порядка [1]. В связи с этим представляют интерес исследования характеристик распространения упругих волн — скорости и коэффициента поглощения.

Следует заметить, что распространение звука в расплавах селена и теллура изучали неоднократно (см. [2]). Однако скорость распространения звука исследовали, как правило, при сравнительно низких частотах (до 10 МГц), а поглощение при более высоких — до 60 МГц. Поскольку структурные изменения могут сопровождаться дисперсией акустических свойств, то для сравнительного анализа результатов предпочтительнее исследование обеих характеристик распространения упругих волн при одинаковых частотах.

Скорость распространения звука при сравнительно высоких частотах 30, 50 МГц в расплавах селена и теллура к настоящему времени не измеряли. Это поставило задачу разработки и создания специальной методики измерений скорости распространения звука при высоких частотах.

Разработанная нами методика основана на импульсно-фазовом методе, суть которого заключается в наблюдении электрической интерференции сигнала, прошедшего через исследуемый расплав, и когерентного опорного напряжения из одного и того же генератора синусоидальных сигналов [3]. Опорное напряжение обычно используют в непрерывном режиме, тогда как прозвучивающий расплав сигнал — в импульсном. Однако при частотах в десятки мегагерц реализация такой схемы затруднительна в связи с тем, что величина опорного сигнала на несколько порядков превышает рабочий сигнал от приемного пьезоэлемента. Это обусловлено большими потерями при прямом и обратном преобразованиях электрических колебаний в упругие и существенным поглощением энергии упругих волн в акустическом тракте. Кроме того, реализация такой схемы привела бы к использованию различных функциональных блок-схем методики для измерений скорости распространения и методики для измерений коэффициента поглощения звука. Неизбежная при этом перекомпоновка приборов электрического тракта совершенно не удовлетворяет условию совместных измерений обеих характеристик процесса распространения звука в одном эксперименте на одном и том же образце и при одной частоте.

В связи с изложенным нами разработана методика, в которой и прозвучивающий расплав сигнал и опорное напряжение используются в импульсном режиме. На рис. 1 представлена функциональная блок-схема установки. Генера-

ратор 1 вырабатывает прямоугольные импульсы длительностью 1—5 мкс и частотой следования ~2 кГц, которые формируют импульсы из высокочастотного напряжения от генератора синусоидальных сигналов 2. От него импульсы с высокочастотным заполнением через волноводы поступают на излучающие пьезоэлементы 3, которые преобразуют электрические импульсы в импульсы упругих колебаний. Далее, уже в виде импульсов ультразвуковых волн через нижние звукопроводы 4 (неподвижные) зондируют одновременно исследуемый расплав 5, размещающийся в контейнере 6, и эталонную жидкость 10 (вода) в контейнере 9. Прошедшие через расплав и эталонную жидкость ультразвуковые импульсы посредством верхних подвижных звукопроводов 7 передаются на приемные пьезоэлементы 8, откуда уже в виде электрических импульсов через волноводы поступают на супергетеродинный приемник 11. Таким образом, парал-

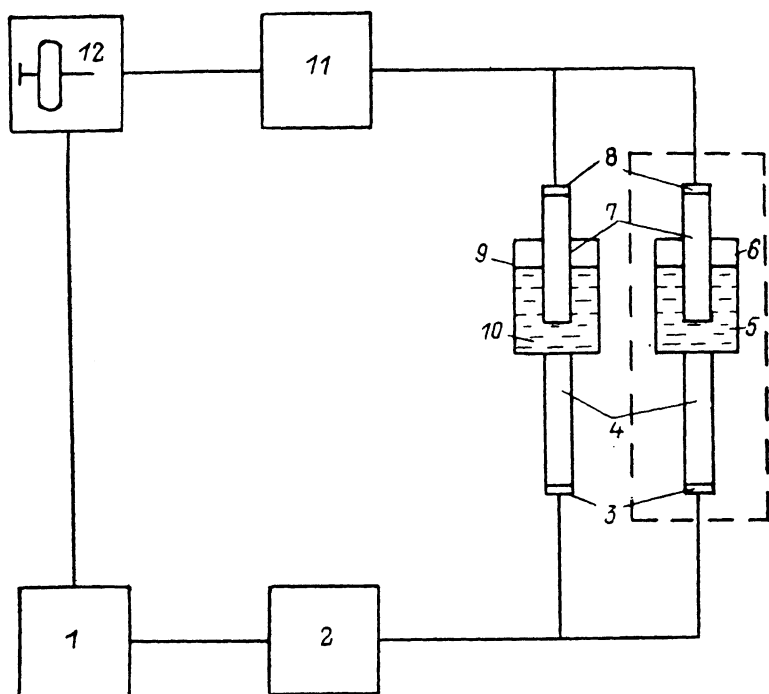


Рис. 1. Функциональная блок-схема установки для исследований коэффициента поглощения и скорости распространения звука в расплавах при высоких температурах и частотах.

ельно соединены две ячейки: измерительная (в штриховом окаймлении на рисунке) и ячейка сравнения, через которую проходит опорный сигнал. Пьезоэлементы 3 и 8 выбираются одинаковыми с частотой основной гармоники ~10 МГц. Звукопроводы 4 и 7 попарно имеют одни и те же геометрические размеры. Следовательно, регулируя величину акустической базы в ячейке сравнения, можно добиться равной длины линий задержек по измерительной ячейке и ячейке сравнения. В результате на экране осциллографа 12 рабочий импульс и опорный импульс налагаются друг на друга. Схематично оба импульса показаны на осциллографе 12 одним прямоугольником.

Добившись наложения обоих импульсов, необходимо зафиксировать ячейку сравнения, т. е. не перемещать ее верхний звукопровод на протяжении всего эксперимента. Теперь при перемещении верхнего звукопровода измерительной ячейки можно наблюдать интерференционные погасания суммарного сигнала. Наблюдая электрическую интерференцию на экране осциллографа, можно определить скорость распространения звука (v_s) по соотношению

$$v_s = \frac{L}{n} f = \lambda f, \quad (1)$$

где L — величина общего перемещения верхнего звукопровода измерительной ячейки при наличии n целых интерференционных погасаний суммарного сигнала. Очевидно, L/n при этом представляет длину волны звука в расплаве. Частота (f) задается генератором синусоидальных сигналов и соответствует частоте одной из нечетных резонансных гармоник используемых пьезоэлементов (дисков из кварца X-среза).

При скорости звука в образце ~ 1000 м/с, несущей частоте импульсов ~ 50 МГц длина звуковой волны составит 20 мкм. Если $L=0.8$ мм, то $n=40$, т. е. 40 интерференционных погасаний при перемещении верхнего звукопровода всего лишь на 0.8 мм. Таким образом, используя индикаторный микрометр с ценой деления 1 мкм для регистрации перемещения звукопровода, можно при этих условиях для фиксированной температуры определить значение скорости звука с максимальной расчетной погрешностью $\sim 0.06\%$.

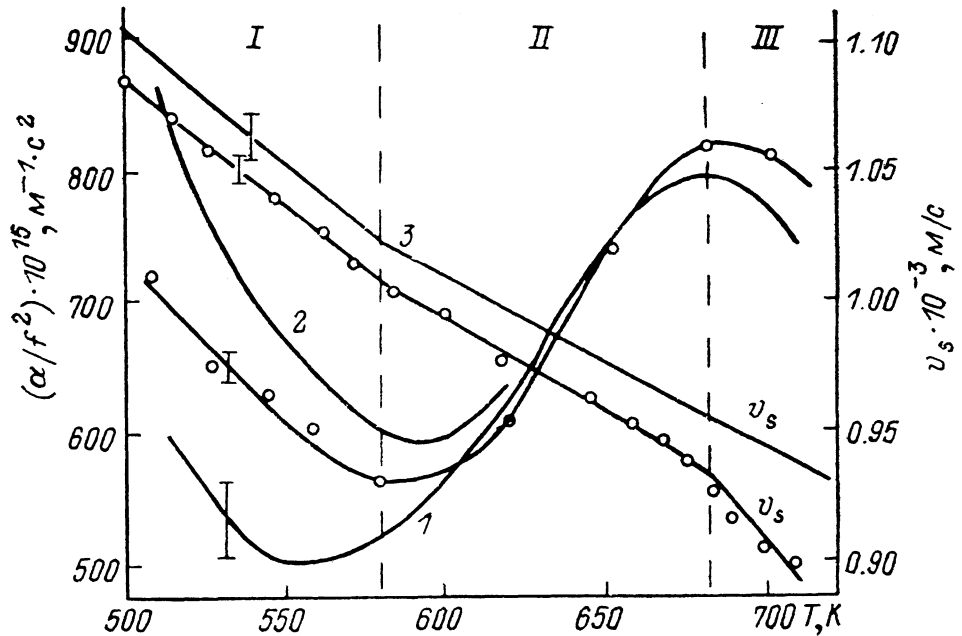


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента поглощения и скорости распространения звука в расплаве селена.

Данные работ: 1 — [6], 2 — [4], 3 — [7].

Что касается измерений коэффициента поглощения звука при тех же частотах, то методика его определения достаточно подробно описана нами в работе [4]. Отметим только, что в результате совмещения определения двух характеристик распространения упругих волн — скорости и коэффициента поглощения на одной установке роль эталонной ячейки при измерении коэффициента поглощения теперь будет играть ячейка сравнения.

На рис. 2 представлены результаты исследований коэффициента поглощения и скорости звука в жидком селене от точки плавления до ~ 700 К. На этом же рисунке нанесены данные работ [6-7] (кривые 1-3 соответственно). Для исследований был использован селен марки «ОСЧ». Измерения проводили в атмосфере высококачистого аргона при несущей частоте импульсов 30 МГц. Данные по скорости звука, полученные в работе [7], соответствуют частоте 5 МГц. Тем не менее результаты до 680 К вполне удовлетворительно согласуются. При более высоких температурах, по нашим результатам, политерма v_s более круто убывает с температурой. В соответствии с характером изменения крутизны политермы v_s мы разбили весь температурный интервал исследований на три участка. На первом участке $dv_s/dT = -0.975$, на втором -0.675 , а на третьем -1.125 м/(сК). По-видимому, на выделенных участках температурного диапазона характер структурных изменений в расплаве различен. Это предположение подтверждается

результатами измерений коэффициента поглощения звука, обычно представляемого в нормированных на квадрат частоты величинах (α/f^2). Следует заметить, что данные работ [5] и [6] (кривые 1 и 2 соответственно), полученные при той же частоте 30 МГц, несколько отличаются в количественном отношении от полученных в настоящей работе результатов, обозначенных светлыми кружками. На участке I наши результаты занимают промежуточные положения по величине α/f^2 . Кроме того, и минимум политермы α/f^2 также располагается между соответствующими минимумами, наблюдавшимися в работах [5, 6].

Интересно отметить, что при температуре ~ 580 К, соответствующей границе между участками I и II на рис. 2, завершается кругое изменение температурной зависимости коэффициента вязкости [8]. И именно при этой температуре имеется первый излом на политерме скорости звука и минимум на кривой α/f^2 . Очевидно, такое совпадение особенностей характера температурной зависимости структурно-чувствительных свойств не случайно. Согласно [8],

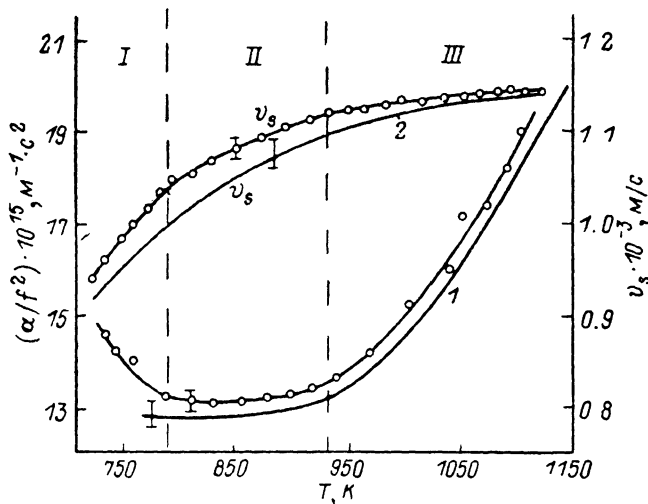


Рис. 3. Температурные зависимости скорости распространения и коэффициента поглощения звука в расплаве теллура.

1 и 2 — данные работы [10].

расплав селена представляет собой ассоциированную жидкость. Структурными единицами в точке плавления являются в основном молекулярные цепи, состоящие из многих тысяч атомов. Естественно предположить, что при нагреве цепи подвергаются интенсивному дроблению. По-видимому, при температуре ~ 580 К интенсивное дробление длинных цепей завершается и структура селена стабилизируется на некотором оптимальном диапазоне размеров цепей, дальнейший интенсивный распад которых требует преодоления некоторого активационного барьера. Можно предположить, что на участке II структурные изменения (в понимании интенсивного дробления цепей) незначительны и определяющим процессом является тепловое разрыхление структуры. При тепловом же разрыхлении структуры, как экспериментально показано в работах [4, 9], поглощение звука растет.

Дальнейший нагрев расплава, очевидно, приводит к возможности преодоления упомянутого выше активационного барьера. В результате при температуре ~ 680 К, соответствующей границе между участками II и III, вновь начинается и продолжается при нагреве дальнейшее дробление цепей. Это, по-видимому, является причиной уменьшения поглощения звука и более крутого убывания политермы v_s на участке III.

На рис. 3 представлены результаты исследований поглощения и скорости звука в расплаве теллура совместно с данными работы [10] по поглощению (кривая 1) и скорости звука (кривая 2). Для исследований использовали теллур

марки ТА-1. Измерения проводили в атмосфере высокочистого аргона при несущей частоте импульсов 50 МГц.

По характеру политермы α/f^2 весь температурный диапазон можно разбить на три участка. На участке I от точки плавления до ~ 790 К поглощение звука с увеличением температуры падает. Убывание политермы α/f^2 авторами [10] не обнаружено. Следует заметить, что измерения они начали не с точки плавления, а на 45° выше последней. На участке II наблюдается очень незначительный рост поглощения звука с температурой и, наконец, на участке III — существенный рост поглощения, соизмеримый с таковым в жидких металлах [9]. На этих же участках имеет место последовательное уменьшение средней величины dv_s/dT . Так, на участке I она составляет ~ 1.5 , на участке II ~ 0.4 и на участке III ~ 0.08 м/(сК). Кардинальное отличие политермы v_s жидкого теллура по сравнению с политермой жидкого селена состоит в том, что в первом случае величина dv_s/dT всюду положительна, а во втором — всюду отрицательна. Очевидно, это отражает и различия в исходных структурах (при $T_{пл}$) и структурных изменениях при нагреве данных расплавов. Если расплав селена, как уже говорилось, представляет собой полностью ассоциированную жидкость, то расплав теллура — лишь частично ассоциированную. В соответствии с [1] структура жидкого теллура в точке плавления представлена ассоциатами в виде цепей из нескольких десятков атомов, погруженных в атомарную матрицу, причем в последней межатомная связь реализована по металлическому тигу, тогда как в цепях — по ковалентному. Существенное различие состоит и в том, что длина цепей в жидком теллуре на несколько порядков меньше, чем в жидком селене. Сумма изложенных различий, очевидно, предопределяет и различие в структурных изменениях, а именно если в жидком селене предпочтительным процессом термического распада длинных цепей является их дробление на более мелкие звенья, то в жидком теллуре распад коротких цепей представляет собой их растворение отдельными концевыми атомами в атомарную матрицу расплава. Действительно, в соответствии с двухструктурной моделью жидкости [11] растворение кластеров (в данном случае цепей) сопровождается спадом сжимаемости и, следовательно, ростом скорости распространения звука. Крутой рост v_s на участке I, по-видимому, связан с интенсивным растворением цепей. Увеличение атомарной составляющей по мере растворения цепей эквивалентно уменьшению доли ассоциатов в общем объеме расплава. Это приводит к уменьшению поглощения звука в жидкости в целом, поскольку уменьшается доля энергии упругих волн, расходуемой на возбуждение внутренних степеней свободы в ассоциатах. По мере нагрева расплава теллура, очевидно, интенсивность растворения убывает. Об этом свидетельствует и уменьшение величины dv_s/dT на участке II. Естественно, структурные изменения при нагреве расплава теллура протекают на фоне общего теплового разрыхления жидкости в целом, которое сопровождается, как правило, ростом поглощения звука. Практическое постоянство α/f^2 на участке II следует рассматривать как результат почти равных количественных проявлений противоположных тенденций — спада поглощения за счет растворения цепей и роста его за счет общего теплового разрыхления структуры.

На участке III интенсивность структурных изменений, судя по величине dv_s/dT , совсем незначительна. Но растворение цепей все же имеет место, поскольку в случае только теплового разрыхления структуры величина dv_s/dT приняла бы отрицательное значение [12]. Таким образом, на участке III наблюдается усиление второй из вышеупомянутых конкурирующих тенденций. Об этом свидетельствует и интенсивность роста политермы α/f^2 . Если в обычных металлах, например индии и свинце, в диапазоне температур $\Delta T = 200$ К α/f^2 возрастает почти в 2 раза [4, 9], то в данном случае только в 1.5 раза.

Таким образом, в результате осуществления методической разработки, предназначенной для совмещения в одном эксперименте измерений как скорости, так и поглощения звука, удалось при одинаковых (высоких) частотах исследовать температурную зависимость этих характеристик процесса распространения звука в расплавах селена и теллура. Полученные зависимости достаточно сложны, и их успешная интерпретация осуществлена на основе привлечения двухструктурной модели расплава теллура, а также двух механизмов термического распада ассоциатов — дробления и растворения. Существенные различия

в поведении политерм скорости распространения и коэффициента поглощения звука в расплавах селена и теллура обусловлены различием в их строении. Если селен является полностью ассоциированной жидкостью, то теллур ассоциирован частично, и наличие атомарной матрицы с подсистемой свободных электронов вносит существенный вклад в поведение рассматриваемых свойств.

Список литературы

- [1] Регель А. Р., Глазов В. М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М., 1982. 320 с.
- [2] Глазов В. М., Ким С. Г. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 4. С. 656—661.
- [3] Байдов В. В., Гитис М. Б., Дымов В. В. и др. // Ультразвуковая техника. 1965. № 2. С. 17—21.
- [4] Глазов В. М., Ким С. Г., Сулейменов Т. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 11. С. 1943—1947.
- [5] Гитис М. Б., Михайлов И. Г., Ниязов С. // Акуст. журн. 1969. Т. 15. В. 2. С. 300—301.
- [6] Ring E. M., Beyer R. T. // J. Acoust. Soc. Am. 1977. V. 62. N 3. P. 582—588.
- [7] Гитис М. Б., Михайлов И. Г. // Акуст. журн. 1967. Т. 13. В. 2. С. 294—296.
- [8] Глазов В. М., Щеликов О. Д. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1974. Т. 10. В. 2. С. 202—207.
- [9] Гитис М. Б., Михайлов И. Г., Ниязов С. // Акуст. журн. 1968. Т. 14. В. 1. С. 57—61.
- [10] Гитис М. Б., Михайлов И. Г. // Письма ЖЭТФ. 1968. Т. 8. В. 5. С. 224—227.
- [11] Глазов В. М., Ким С. Г. // Теплофизика высоких температур. 1987. Т. 25. В. 5. С. 900—906.
- [12] Гитис М. Б., Михайлов И. Г. // Акуст. журн. 1966. Т. 12. В. 2. С. 145—159.

Московский
институт электронной техники

Получена 3.04.1989
Принята к печати 13.04.1989