АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XII 1966 Вып. 1

УДК 534.22

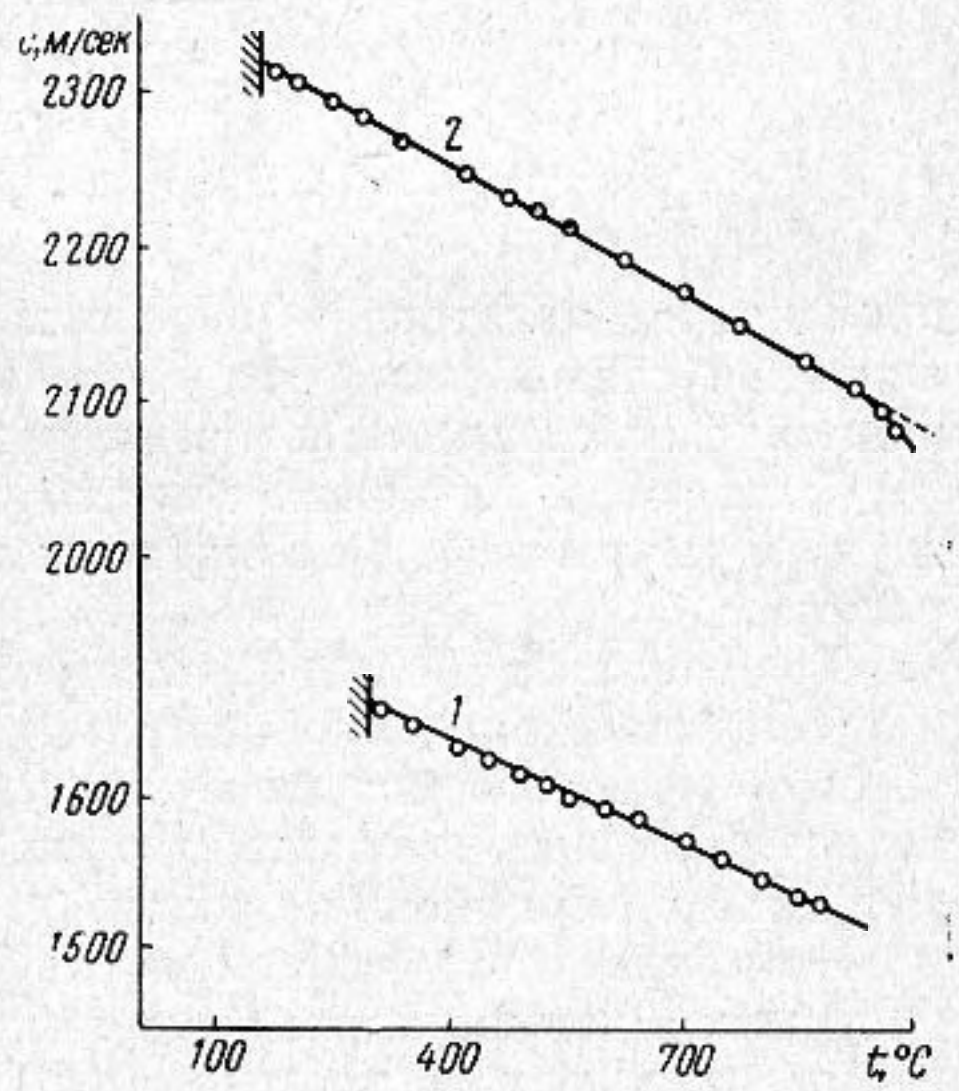
О СВЯЗИ СКОРОСТИ ЗВУКА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

М. Б. Гитис, И. Г. Михайлов

Приводятся результаты измерения скорости звука в жидких Tl, In, Ga, Zn, Cd, Te. Отмечается корреляция электрических и акустических данных жидких металлов в интервале температур от точки плавления до 950°. Предлагается объяснение этого явления на основании теории Мотта.

Ранее [1] нами были произведены измерения скорости распространения ультразвука в жидких Ag, Cu, Pb, Sn, Bi и Sb в широком интервале температур. Была обнаружена корреляция между акустическими и электрическими свойствами расплавленных металлов. Исключение составляла сурьма, у которой, по нашему мнению, в жидком состоянии существуют две структуры.

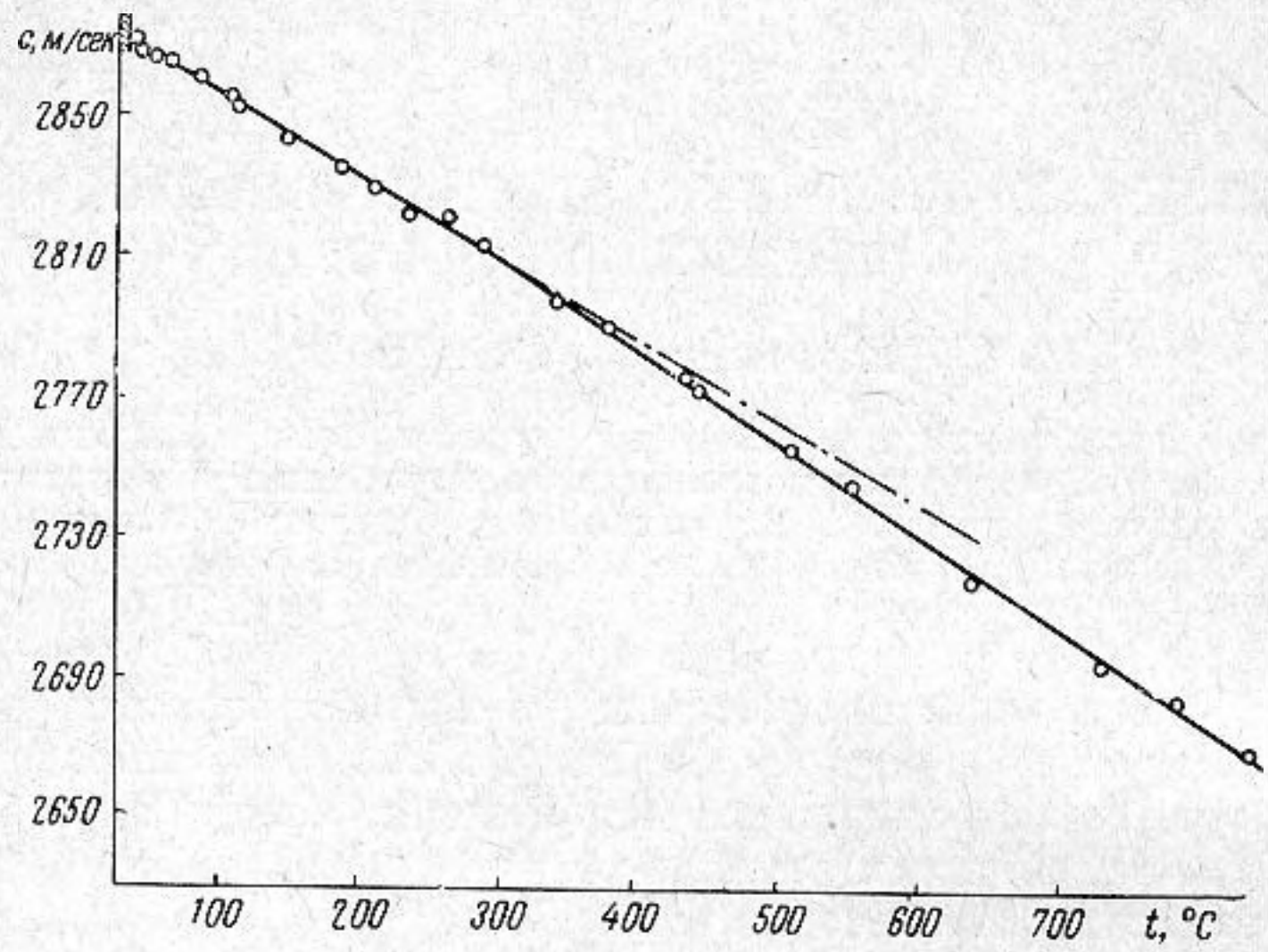
Здесь мы приводим данные по исследованию скорости звука в ряде других расплавленных металлов. На фиг. 1 приведены кривые температурной зависимости скорости звука в жидких таллии и индии. В таллии *1* в диапазоне температур 305—850° хорошо соблюдается линейная зависимость скорости звука. Температурный коэффициент скорости равен 0,231 *м/сек град*. В индии же *2* при температурах от 156 до 875° имеет место линейная зависимость скорости с температурным коэффициентом 0,27 *м/сек град*. При температурах около 900° наблюдается отклонение от линейной зависимости, что, вероятно, связано с интенсификацией изменения структуры ближнего порядка. Аналогичным является и поведение электропроводности в указанных металлах. В таллии она линейно падает с температурой, в индии же, начиная с 850—900° спад электропроводности убыстряется [2].



Фиг. 1

Измерения в жидких таллии и индии проводились также в работе [3]. В индии было получено более низкое, чем обнаруженное нами, значение скорости звука, а температурный коэффициент скорости звука оказался равным 0,5 *м/сек град*. Нам представляется, что такое различие в результатах связано с тем, что авторами работы [3] исследования проводились в очень небольшом интервале температур, а ошибка измерений составляла $\sim 2\%$.

На фиг. 2 приведены температурные зависимости скорости звука в жидком галлии. В галлии при температуре 275° наблюдается небольшое увеличение температурного коэффициента скорости звука. Он возрастает от значения 0,225 *м/сек·град* при температурах ниже 275° до 0,257 *м/сек·град* при более высоких температурах. При этой же температуре в работе [4] обнаружено изменение температурного коэффициента электропроводности. Это указывает, по-видимому, на то, что при перегревах до 250—300° в жидком галлии, как и в висмуте,



Фиг. 2

происходит некоторая перестройка структуры, связанная с ликвидацией следов упаковки, соответствующей твердому состоянию (такой же излом наблюдается и в температурной зависимости сжимаемости).

Таким образом, можно считать установленным, что поведение скорости звука и сжимаемости в жидких металлах отражает изменение структуры расплава.

Представляет большой интерес отыскание связи между упругими и электрическими свойствами жидкого металла. К сожалению, строгое теоретическое рассмотрение этого вопроса в настоящее время затруднительно. Для использования теории жидких металлов, развитой Займаном [5], необходимо знать не только радиальную функцию распределения, но и ее температурную зависимость. Теоретически радиальная функция распределения для жидких металлов пока не определяется. Рентгеновские же данные для расплавов, из которых можно определить функцию распределения, в широком интервале температур отсутствуют.

Теория Мотта [6] дает неверное значение температурного коэффициента электропроводности для большинства металлов, что, по нашему мнению, связано с тем, что в рамках этой теории не учитывается специфика жидкого состояния.

В чистых жидких металлах можно выделить два механизма рассеяния: плазменный и рассеяние электронов на ионах. Первый вид рассеяния является определяющим для щелочных металлов. У остальных металлов преобладает рассеяние на ионах. Как известно [7], в пределах зонной теории металлов температурная зависимость сопротивления рассматривается как результат малых возмущений периодичности тепловыми колебаниями ионов у положения равновесия. Это и приводит к тому, что величина сопротивления оказывается пропорциональной абсолютной температуре. Перенесение этого положения на жидкие металлы дает для температур-

ного коэффициента электропроводности значение $\sim 1 / T_{пл}$, что, как правило, гораздо больше опытных данных.

Вероятно, в металлических расплавах рост температуры приводит не столько к увеличению амплитуды тепловых колебаний, сколько к возрастанию вероятности ухода иона из состояния равновесия. Тогда температурная зависимость электропроводности σ в теории Мотта определяется соотношением

$$\sigma \sim Z\theta^2, \tag{1}$$

где Z — количество свободных электронов на один атом, θ — температура Дебая.

Выражая температуру Дебая через скорость звука и считая концентрацию электронов постоянной, находим

$$\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dt} = \frac{2}{\theta}\frac{d\theta}{dt} = \frac{2}{c}\frac{dc}{dt} + \frac{2}{3\rho}\frac{d\rho}{dt} = \left|\frac{1}{\beta}\frac{d\beta}{dt}\right|, \tag{2}$$

где c — скорость звука, ρ — плотность, β — сжимаемость. Из этой формулы, зная коэффициенты скорости звука и плотности, можно определить $1 / \sigma\, d\sigma / dt$. Сравнение результатов, полученных по формуле (2) с экспериментом, приведено в таблице.

Металл	$\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dt}$, 10^5, *град*$^{-1}$ (эксп.)	$\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dt}$, 10^5, *град*$^{-1}$ [по ф-ле (2)]	$\frac{1}{T_{пл}}$, 10^5, *град*$^{-1}$	Металл	$\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dt}$, 10^5, *град*$^{-1}$ (эксп.)	$\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dt}$, 10^5, *град*$^{-1}$ [по ф-ле (2)]	$\frac{1}{T_{пл}}$, 10^5 *град*$^{-1}$
Ag	52	38	81	Ga	40	23,6	330
Cu	42	33	73,6	Tl	40	33,6	174
Pb	48	41	166,5	In	77	35	232
Bi	44	33,6	184	Sn	52	33	198

Как и следовало ожидать, расчеты по формуле (2) для большинства металлов дают результаты, уменьшенные по сравнению с экспериментальными примерно на 15—20%, что связано с тем, что с ростом температуры амплитуда колебаний атомов у положения равновесия все же несколько возрастает. Только для жидких олова и индия экспериментальные данные для $1 / \sigma\, d\sigma / dt$ и вычисленные по формуле (2) значительно отличаются, что может быть связано с изменением количества свободных электронов или незначительным изменением структуры. Однако приведенные расчеты качественно объясняют корреляцию в результатах акустических и электрических измерений для «нормальных» металлов.

В связи со сказанным выше, представляет большой интерес измерение скорости звука в жидких Zn и Cd. Известно, что электропроводность этих металлов практически не изменяется в широком интервале температур. И Займан [5], и Мотт [6] связывают этот эффект с ростом числа свободных электронов при увеличении температуры. Лишь при достаточно высоких температурах, когда анизотропия ближнего порядка разрушается, прекращается увеличение числа носителей заряда, и электропроводность начинает падать. В этом случае в правой части формулы (2) появляется добавочный член $1 / Z\, dZ / dt$, и температурные коэффициенты электропроводности и сжимаемости уже не пропорциональны друг другу.

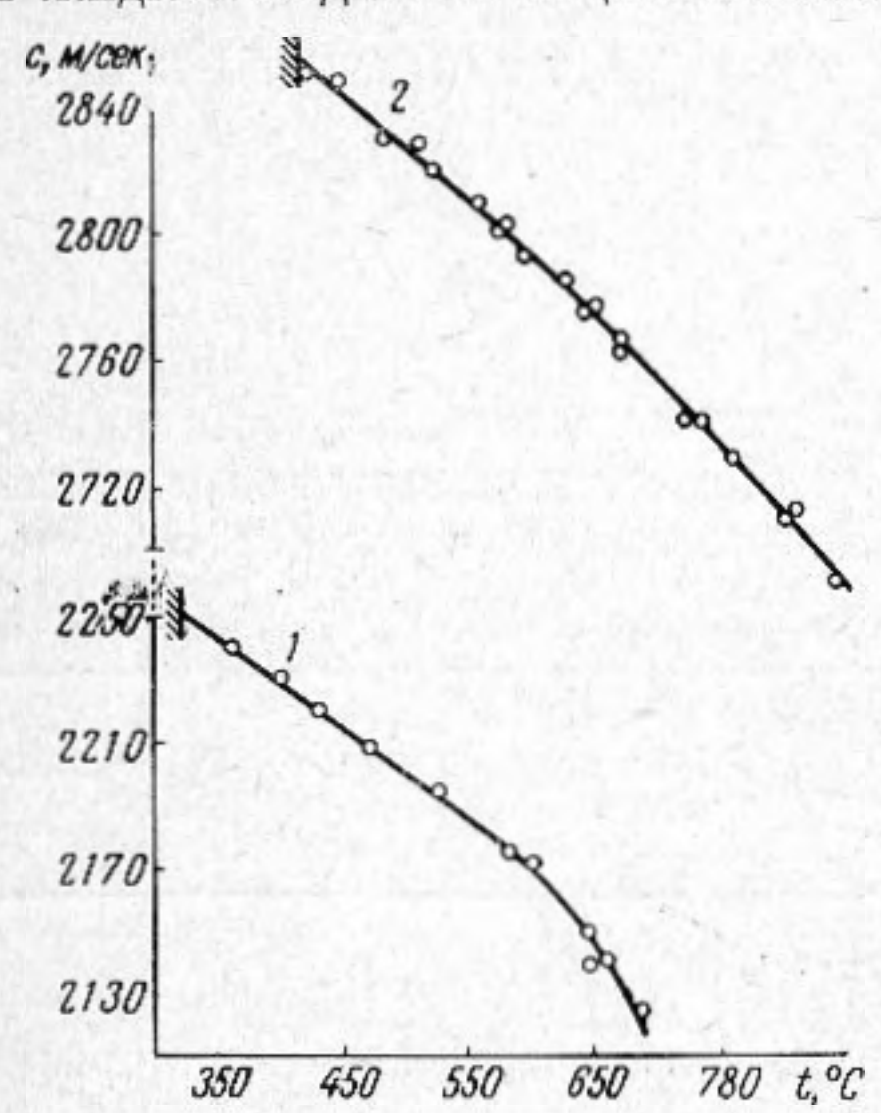
Рост числа свободных электронов, металлизируя связи, должен приводить к уменьшению сжимаемости и росту скорости звука. Действительно, из выражения для сжимаемости твердого металла [7], полученного Френкелем, следует:

$$\beta = \frac{18R_0^4}{A\, Ze^2} \tag{3}$$

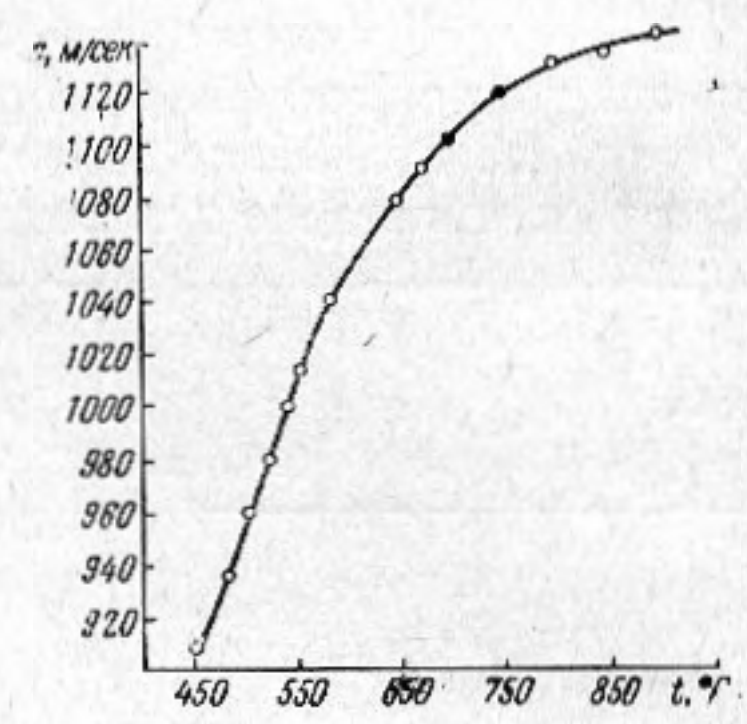
где R_0 — расстояние между ионами, соответствующее минимуму потенциальной энергии, A — постоянная Маделунга, e — заряд электрона.

Это выражение качественно справедливо и для сжимаемости жидких металлов, т. к. оно в основном учитывает только сжимаемость электронного газа. Следовательно, рост Z уменьшает возрастание сжимаемости, обусловленное возрастанием средних расстояний между ионами с повышением температуры. Когда этот процесс прекращается, скорость звука должна начать падать быстрее.

На фиг. 3 приведены температурные зависимости скорости звука в жидких кадмии *1* и цинке *2*. Из графиков видно, что в Cd при температуре выше 650° наступает отклонение от линейного спада скорости звука в сторону более быстрого уменьшения ее. Аналогичная картина наблюдается в цинке при температуре, пре-



Фиг. 3



Фиг. 4

вышающей 700°. Таким образом, экспериментальные результаты качественно согласуются с развиваемыми выше соображениями.

Измерения скорости звука в жидких Cd и Zn были выполнены также в работах [8 и 9], причем была получена линейная зависимость скорости звука от температуры. Такой результат, вероятно, связан с большой погрешностью измерений в этих работах. Это и привело к тому, что большой разброс замаскировал небольшие изменения в скорости звука.

Однако численные оценки для Cd по формуле (2) с учетом изменений числа свободных электронов не приводят к хорошему количественному согласию с экспериментом. Это показывает, что в случае перестройки структуры расплава температурная зависимость электропроводности не выражается такими простыми соотношениями, так как изменение числа свободных электронов должно сопровождаться изменением ближнего порядка.

Изменения температурного коэффициента скорости в жидких Bi и Ga также показывают необходимость уточнения соотношения (1), так как в олове $1 / \sigma \, d\sigma / dt$ и $1 / c \, dc / dt$ изменяются в одну и ту же сторону, а в висмуте и галлии — противоположно. Еще более резко это обстоятельство проявляется в Sb [1], где скорость звука имеет максимум при температуре 850°, а измерения постоянной Холла [2] не указывают на рост числа носителей заряда. Электропроводность также во всяком случае не возрастает [2]. В работе [1] было высказано предположение о связи этого явления с наличием двух структур и с переходом одной структуры в другую с изменением температуры.

Большой интерес для выяснения вопроса о связи электрических и упругих характеристик жидкого металла представляет измерение скоро-

сти звука в жидких полупроводниках. Известно, что ряд полупроводников при плавлении приобретает металлическую проводимость. Типичным представителем такого класса веществ является теллур.

При плавлении постоянная Холла у теллура падает в 10 раз, объем же изменяется аномально мало [10]. Рост числа свободных электронов продолжается и в жидком состоянии. Это поддерживает электропроводность неизменной в широком интервале температур, от плавления до 900—1000°. Следовательно, можно было ожидать, что в теллуре с ростом температуры скорость звука будет увеличиваться. На фиг. 4 приведена температурная зависимость скорости звука жидкого теллура. Как видно из графика, скорость звука в теллуре сначала очень быстро растет практически линейно (температурный коэффициент скорости 0,8 *м/сек·град*). Затем нарастание скорости замедляется. Очевидно, при температурах, превышающих 1000°, т. е. там, где электропроводность начинает падать, начинается и уменьшение скорости.

Таким образом, с рассматриваемых позиций можно качественно понять связь между скоростью звука и электропроводностью и в некоторых жидких полупроводниках. Физически корреляция между электрическими и упругими характеристиками расплавленных металлов, очевидно, связана с тем, что различные структурные перестройки изменяют не только межатомные расстояния, но и количество свободных электронов. Известно, что по отношению к структуре ближнего порядка чувствительны и другие физические свойства жидких металлов, например, вязкость [11]. Поэтому можно думать, что сжимаемость должна коррелировать и с другими структурно-чувствительными свойствами металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Гитис, И. Г. Михайлов. Скорость звука и сжимаемость некоторых жидких металлов. Акустич. ж., 1965, 11, 4, 434—437.
2. А. Р. Регель. Исследование электронной проводимости металлов, сплавов и интерметаллических соединений. Сб. «Структура и свойства жидких металлов». М., 1959, 3—51.
3. O. I. Kleppa. Ultrasonic velocities in some liquid metals. Adiabatic and isotermal compresibilities of liquid metals at their melting points. J. Chem. Phys., 1950, 18, 1331—1336.
4. Г. И. Горяга, Э. Г. Белозерова. Электропроводность жидких галлия и индия. Вест. ЛГУ, 1958, 1, 133—136.
5. J. M. Ziman. A theory of the electrical properties of liquid metals. Phil. Mag., 1961, 6, 1013.
6. N. F. Mott. The resistance of liquid metals. Proc. Roy. Soc., 1934, Ser. A. 146, 465—467.
7. А. Вильсон. Квантовая теория металлов. М., ГТТИ, 1941.
8. Л. А. Пронин и С. И. Филиппов. Состояние жидких металлов на основе акустических данных. Изв. вузов. ЧМ, 1965, 5, 10—18.
9. Н. Б. Казаков, Л. А. Пронин, С. И. Филиппов. Акустические исследования жидких сплавов Sb — Zn. Изв. вузов, ЧМ, 1961, 11, 9—12.
10. А. Р. Регель, Н. П. Покровский. Некоторые особенности температурной зависимости плотности и электропроводности жидких расплавов Te — Se. Ж. техн. физ., 1955, 25, 12, 2093—2096.
11. Е. Г. Швидковский. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М., ГТТИ, 1955.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 6 августа 1965 г.