

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ
им. В.А. КОТЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН)

На правах рукописи



ШАМСУТДИНОВА ЕЛИЗАВЕТА СЕРГЕЕВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИ ПОМОЩИ
АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Кузнецова Ирен Евгеньевна

Москва – 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Исследование акустических и электрофизических свойств жидкостей и суспензий при помощи акустических волн.....	22
1.1. Исследование электрофизических свойств суспензий.....	22
1.2. Исследование вязкости жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.....	27
1.3 Исследование вязкости жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических слоистых структурах.....	33
1.4 Исследование акустических и электрофизических свойств жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.....	37
1.5. Исследование механических и температурных свойств суспензий при помощи объемных акустических волн.....	61
Глава 2. Исследование влияния электропроводности жидкости на характеристики акустических волн в структуре «пьезоэлектрическая пластина – воздушный зазор – жидкость».....	77
2.1. Влияние электропроводности жидкости на характеристики акустических волн в структуре «пьезоэлектрическая пластина – воздушный зазор – жидкость».....	78
2.2. Разработка метода бесконтактного определения электропроводности жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.....	87
Глава 3. Исследование влияния фазового перехода жидкость – лед на характеристики акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.....	93
3.1. Фазовый переход невязкой, непроводящей жидкости в лед.....	93
3.2. Фазовый переход невязкой, электропроводной жидкости в лед.....	98
Заключение.....	109
Список литературы.....	113

Список сокращений и условных обозначений

АВП — акустические волны в пластинах

АУ — Фармацевтический активированный уголь

АЧХ — амплитудно-частотная характеристика

АЦ —анализатор цепей

ВМ — вазелиновое масло RAJOL WP 150

ВШП — встречно-штыревые преобразователи

ИИЭ — изоляция измерительных электродов

ЛОАВ — продольные объемные акустические волны

ЛЗ – линия задержки

ОАВ — объемные акустические волны

ПАВ — поверхностные акустические волны

СМ — силиконовое масло ПМС-100

SH-волна — акустическая волна с поперечно-горизонтальной поляризацией

SPAN80 — сорбитан моноолеат SPAN80 Sigma Aldrich

Введение

Как известно [1], агрегатным состоянием в физике называют термодинамическую фазу вещества. Твердые тела обладают формой и объемом и характеризуются жестким закреплением атомов в кристаллической решетке.

Жидкость, в отличие от твердых тел, не имеет формы и кристаллической структуры. Существует два типа жидкостей, кардинально различающихся по химическим и физическим свойствам. Это полярные и неполярные жидкости. Полярные жидкости и растворы на их основе, как правило, отличаются высокой диэлектрической проницаемостью. Это связано с наличием электрического дипольного момента молекул вещества. В таких материалах наблюдается разная электроотрицательность атомов, из-за этого приобретает полярность молекул. К полярным жидкостям относятся вода, спирты, ацетон, глицерин и др.

Самым распространенным сильнополярным растворителем на Земле является вода (H_2O). Как известно, вода играет уникальную роль как химическое соединение, определяющее возможность существования всех живых организмов на Земле. Своей уникальностью вода обязана водородным связям, точнее их количеству. С их помощью одна молекула воды может связаться с четырьмя другими молекулами. Такие контакты ощутимо менее прочны, чем ковалентные связи, и разорвать каждую водородную связь по отдельности достаточно просто. Однако, в воде таких взаимодействий очень много, и вместе они заметно ограничивают свободу ее молекул, не давая им легко отрываться друг от друга, например, при нагревании. Каждая из водородных связей сама по себе существует ничтожную долю секунды - они постоянно разрушаются и возникают вновь. Но при этом в любой момент большая часть молекул воды оказывается вовлечена во взаимодействие с соседними молекулами. Вода обладает самой высокой удельной теплоемкостью среди жидкостей и твердых тел [2].

Неполярные вещества, в отличие от полярных, обладают низкой диэлектрической проницаемостью [3]. В таких жидкостях электроотрицательность атомов внутри молекул является практически одинаковой. Строение молекул таких веществ – симметричное, сумма дипольных моментов отдельных связей внутри молекулы близка к нулю. К неполярным жидкостям относятся бензин, нефть, бензол, вазелиновое масло, керосин и др.

Помимо описанных жидкостей существует большое количество растворов и суспензий на их основе. Они характеризуются своими физическими свойствами, такими как уровень кислотности [4], электропроводность [5 - 7], мутность [8], содержание растворенного кислорода в растворе [9], чистота [10], вязкость [11], плотность [7] и другие.

Как известно, длительное время основными конструкционными материалами в промышленности, машиностроении, ракетостроении, автомобилестроении, приборостроении и т.д. являлись различные металлы и сплавы. В процессе их эксплуатации в качестве смазочных или топливных материалов использовались различные масла и углеводородные жидкости. Однако, с развитием технологий появилось большое количество новых композитных материалов, которые постепенно заменяют традиционно используемые металлы и сплавы. Взаимодействие этих новых композитных материалов с ранее использовавшимися технологическими жидкостями приводит к изменению свойств этих жидкостей. Это может происходить в результате, например, их возможного загрязнения микро и наночастицами новых конструкционных материалов. Однако, характер изменения свойств технологических жидкостей в результате такого взаимодействия неизвестен. В связи с этим возникает необходимость как адаптации ранее существовавших методов контроля свойств технологических жидкостей, используемых в вышеуказанных устройствах, так и разработке новых подходов к этой проблеме.

Следует также отметить, что к технологическим жидкостям относится и технологическая вода, которая также должна соответствовать определенным характеристикам для соблюдения условий эксплуатации устройств.

Важной проблемой современного общества также является загрязнение окружающей среды [12, 13], в том числе новыми загрязнителями типа микропластика, антибиотиков, различных твердых отходов и т.д. В связи с этим разработка новых методов и усовершенствование существующих методов контроля состояния водной среды также является актуальной научной задачей.

Таким образом, разработка новых и совершенствование существующих методов для контроля свойств различного типа жидкостей, суспензий и растворов является важной и актуальной задачей. Подобные методы могут быть использованы как для определения одного конкретного параметра, например, вязкости, так и для определения целого набора физических параметров исследуемого вещества.

Следует отметить, что исследования физических свойств воды, как одного из фундаментальных веществ на планете, начались еще в конце 18 века и продолжаются до сих пор. К настоящему времени свойства воды исследованы в различных условиях ее существования. В том числе при комнатной температуре [14], в переохлажденном состоянии [15] и при экстремальных давлениях [16]. Исследования проводились различными способами, такими как рамановская спектроскопия [17 - 19], рентгеновская абсорбционная спектроскопия [20], дифференциальная сканирующая калориметрия высокого давления [21] и т.д.

Помимо исследования физических свойств воды существуют работы, посвященные исследованию электрофизических параметров суспензий на основе неполярных жидкостей с различными включениями. Данные исследования носят ситуативный характер для конкретных технических задач и в них исследуются такие свойства как электропроводность и

диэлектрическая проницаемость жидкостей [22 - 24]. Что касается вязкости и модулей упругости таких жидкостей, то данная информация практически отсутствует.

Одним из интереснейших аспектов сосуществования жидких и твердых сред является возможность фазового перехода из жидкого состояния в твердое состояние вещества. Такой фазовый переход первого рода характеризуется скачкообразным изменением производных термодинамических потенциалов по температуре и давлению. Этот процесс вызывает пристальный интерес ученых и активно изучается как теоретически, так и экспериментально [25 - 27]. Следует отметить, что помимо фундаментального значения, изучение данного процесса имеет огромное практическое значение. Давно известна проблема оледенения самолетов и кораблей при понижении температуры окружающей среды ниже нуля, что может приводить к авиакатастрофам и кораблекрушениям.

В последние годы также возникла проблема, связанная с изменением климата. Последствия этого процесса, заключаются, в том числе, в более резком колебании температуры, например, на Крайнем Севере. При этом возникают условия, при которых в течение непродолжительного периода времени жидкость может несколько раз менять свое агрегатное состояние, превращаясь в лед и обратно в жидкость. Это может приводить к поломкам устройств, разрушению инфраструктуры, нарушениям технологических процессов и техногенным катастрофам.

Для контроля за такими фазовыми переходами было предложено использовать датчики на различных физических принципах. С помощью электрооптического метода определяли наличие и толщину льда по изменению интенсивности и поглощения оптического излучения для авиационной промышленности [28]. В [29] предлагается к использованию волоконно-оптический датчик детектора льда на поверхности обшивки самолета. В патенте [30] используются радиочастотные методы для детектирования и предсказания образования льда по изменению

диэлектрической проницаемости материала. Помимо прочего использовались микромеханические датчики [31], индуктивные устройства [32], оптические и вибрационные датчики гололеда [33, 34].

Известно, что примеси и различного рода включения, такие как микро- и наночастицы твердых материалов или растворы солей, изменяют свойства фазового перехода вода-лёд [35, 36]. Эти изменения также необходимо оценивать для уверенной эксплуатации многих устройств в условиях низких температур [37].

Следует отметить, что основной проблемой существующих кондуктометрических [38] или емкостных [39] датчиков для жидкостей является контакт измерительной структуры (электродов) с исследуемым объектом. Это приводит к быстрой деградации устройства и недостаточной их надежности в период эксплуатации. Данная проблема особенно актуальна при анализе свойств агрессивных сред или сред, находящихся в экстремальных условиях при высоких давлениях или температурах.

Одним из методов, свободным от этих недостатков, является метод, основанный на использовании акустических волн [40]. Акустическая волна представляет собой упругое взаимодействие молекул внутри вещества при этом перенос энергии происходит без переноса самого вещества. В настоящее время известно большое количество различных типов акустических волн. При распространении в звукопроводе из единственного материала они разделяются на три больших класса: объемные акустические волны (ОАВ), поверхностные акустические волны (ПАВ) и акустические волны в пластинах (АВП) [41 - 43].

ОАВ распространяются в безграничном объеме материала и в общем виде могут быть трех типов: продольные ОАВ, быстрые поперечные ОАВ и медленные поперечные ОАВ. В случае присутствия одновременно нескольких компонент смещения их называют квазипродольными или квазипоперечными [42].

В случае появления границы между воздухом и пьезоактивной полубесконечной средой, акустическая волна будет распространяться в приповерхностном слое по границе кристалла. Такая волна называется поверхностной акустической волной (ПАВ). Если глубина ее проникновения в кристалл составляет 1-2 длины волны (λ), то такая волна называется волной Рэлея, и она характеризуется эллиптической поляризацией. Если глубина проникновения ПАВ в кристалл составляет от 50λ и больше, и смещение частиц среды происходит в плоскости кристалла и перпендикулярно направлению распространения волны, то такая волна называется волной Гуляева-Блюстейна или SH ПАВ [41, 42].

В случае многослойной структуры возможно существование таких ПАВ как волны Лява [44], волны Сезава [45], псевдоповерхностные ПАВ [46] и т.д.

В случае ограничения среды с двух сторон, в ней распространяются акустические волны в пластинах. Эти волны подразделяются на антисимметричные (A_n) и симметричные (S_n) волны Лэмба и волны с поперечно-горизонтальной поляризацией (SH_n) нулевого ($n=0$) и высших порядков ($n=1, 2, 3\dots$). Порядок волны (n) характеризует количество полуволен, укладывающихся по толщине пластины [43, 47].

Для возбуждения акустических волн в пьезоэлектрических пластинах и ПАВ используется обратный пьезоэффект. В этом случае на поверхности пьезоэлектрика располагаются два встречно-штыревых преобразователя (ВШП), каждый из которых представляет из себя две гребенки, вложенные друг в друга. Один из них является возбуждающим, а другой – приемным. Электроды этих преобразователей изготовлены из металла. В этом случае, приложенное к ВШП электрическое напряжение приводит к механической деформации пьезоэлектрического материала и возникновению пьезоактивной акустической волны на соответствующей частоте. Частота волны задается геометрическими размерами штырей ВШП. Следует отметить, что пьезоактивные акустические волны сопровождаются пьезоэлектрическим

полем, распространяющимся с той же частотой и в том же направлении, что и волна. В связи с тем, что скорость акустической волны в пьезоэлектрической пластине на пять порядков меньше, чем скорость электромагнитной волны, то такие устройства называются линиями задержки (ЛЗ). В качестве пьезоэлектрических материалов используются ниобат лития, танталат лития, кварц, ниобат калия, пьезокерамика и другие материалы или структуры на их основе. Акустическая волна характеризуется такими параметрами, как частота, фазовая и групповая скорости, коэффициент электромеханической связи K^2 , поляризация, поглощение и т.д. [41, 42, 48].

Для возбуждения объемных акустических волн используются резонаторы. Это могут быть резонаторы, возбуждаемые продольным и поперечным электрическим полем в зависимости от геометрии электродов [49].

Для возбуждения и детектирования акустического сигнала используются векторные анализаторы цепей.

Физический механизм, лежащий в основе акустоэлектрических датчиков жидкости, может быть описан следующим образом. При изменении свойств жидкости, контактирующей с пьезоэлектрическим звукопроводом, характеристики акустической волны любого типа (фаза, амплитуда, время задержки) также меняются. В случае изменения физических свойств жидкости, например, ее электропроводности при помощи калибровочных растворов можно построить калибровочные зависимости, по которым в дальнейшем можно определять физические свойства других неизвестных жидкостей. Исследуемое вещество в этом случае не контактирует с ВШП, а находится между ними. Это позволяет предотвратить взаимодействие исследуемого вещества с электродами.

Кроме того, электрическое поле, сопровождающее пьезоактивную волну, проникает за пределы звукопровода. Эта особенность позволила разработать бесконтактные акустоэлектрические методы определения

диэлектрической проницаемости и проводимости тонких пленок [50, 51]. Однако, подобных методов для жидкости разработано не было.

Отличительной особенностью акустических волн в пластинах является существование набора чувствительных волн разных порядков, которые могут зондировать исследуемый образец. Их взаимодействие с веществом определяется величиной коэффициента электромеханической связи волны, ее затуханием и поляризацией. В случае АВП их механические смещения распределены по всей толщине пластины. Таким образом, возбуждающий и принимающий ВШП можно разместить на той стороне пластины, которая свободна от исследуемой жидкости. Это еще более расширяет область применения АВП для разработки и создания жидкостных датчиков.

В настоящее время известны акустические датчики для определения вязкости жидкости, основанные на SH ПАВ и ОАВ [52 – 56], на основе резонансного акустического метода [57, 58]. Подобные датчики также используются для исследования дисперсных систем с биологическими объектами [59], наносuspензий [60], различных масел [61], компонентов нефти [62]. Существуют работы, направленные на создание новых методов исследования материалов, например, с помощью СВЧ акустического метода [63 – 65].

Однако, работ, посвященных исследованию взаимодействия акустических волн с неполярными жидкостями и суспензиями на их основе, не так много. Известны исследования акустических волн в неполярных диэлектриках He I и He II [66]. Кроме того, разрабатывались идентификаторы бензина и масла на SH ПАВ, волнах в пластинах и резонаторах с поперечным электрическим полем [67 - 69]. Разрабатываются методы для определения свойств растительных масел [70].

Известны также акустические датчики для контроля за свойствами фазового перехода вода-лед. Например, ультразвуковой метод использовался для измерения толщины льда [71] и характеристик фазового перехода вода-лед с использованием ПАВ [72 - 74] и SH ПАВ [75 - 79]. Между тем,

использование других типов акустических волн в слоистых структурах и пьезоэлектрических пластинах [80 - 86], может позволить разработать более чувствительные методы для контроля за фазовыми переходами жидкость – твердое тело и образованием льда.

Следует отметить, что разработка датчиков жидкости невозможна без предварительного проведения теоретического анализа распространения акустических волн в звукопроводах, находящихся в контакте с жидкостями. Это позволяет определить геометрические размеры устройства и его ожидаемые параметры до проведения трудоемких и затратных экспериментов. Однако, для такого анализа необходимо знать свойства жидкостей (диэлектрическая проницаемость, вязкость, модули упругости, плотность), для анализа которых предполагается разработка датчиков.

Таким образом, проведенный анализ литературы показал, что в основном исследования особенностей распространения акустических волн в акустических звукопроводах, находящихся в контакте с жидкостью, проводились для поверхностных акустических волн и акустических волн в пьезоэлектрических пластинах. В качестве жидкостей в основном анализировалась вода или водные растворы NaCl и глицерина. Предполагалось, что для анализа вязкости жидкости наиболее предпочтительными являются волны с поперечно-горизонтальной поляризацией. Однако, наличие большого количества акустических волн высших порядков в пластинах из различных пьезоэлектриков позволило предположить существование других типов волн с необычными механическими поляризациями. Кроме того, комбинация различных типов волн и различных пьезоэлектриков может привести к новому подходу разработки селективных методов определения только механических или электрофизических свойств жидкостей. Также интерес представляет исследование свойств не только полярных, но и неполярных жидкостей, в том числе с нано- и микровключениями из новых композитных материалов. Это

относится и к исследованию фазовых переходов таких жидкостей в твердое состояние при помощи акустических методов.

Целью данной работы является исследование физических свойств жидкостей, суспензий, растворов и их фазовых переходов в твердое состояние с помощью пьезоактивных объемных акустических волн и акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.

В работе в качестве объекта исследования используются суспензии на основе вазелинового масла, силиконового масла и глицерина с добавками сорбитана моноолеата (SPAN80) и микрочастиц активированного угля; одномолярные водные растворы хлоридов натрия, калия, аммония, кальция, железа (III), никеля. В качестве эталонных жидкостей используются дистиллированная вода и глицерин.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследование электрофизических свойств суспензий.
2. Исследование вязкости жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах и структурах на их основе.
3. Исследование электропроводности жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.
5. Исследование механических и температурных свойств суспензий при помощи объемных акустических волн.
6. Разработка метода бесконтактного определения электропроводности жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.
7. Исследование влияния фазового перехода невязкая, непроводящая жидкость – лед на характеристики акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.
8. Исследование влияния фазового перехода невязкая, проводящая жидкость – лед на характеристики акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.

Научная новизна работы

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований:

1. Показано, что с помощью метода, основанного на использовании объемных акустических волн, можно исследовать свойства полярных и неполярных жидкостей, а именно, скорость звука, температурный коэффициент скорости, температурный коэффициент задержки, температурный коэффициент расширения, модуль упругости и температурный коэффициент модуля упругости в жидкости. При этом достаточно измерить лишь время задержки продольной объемной акустической волны в исследуемой среде.
2. Найдены акустические волны, распространяющиеся в пластинах YZ, YX LiNbO₃, ST,X, ST,X+90 SiO₂ и 36YX, 36YZ LiTaO₃ и структурах Si/ZnO, Si/AlN, обладающие эллиптической поляризацией в плоскости звукопровода, при этом у данного типа волн отсутствует нормальная к поверхности звукопровода компонента механического смещения.
3. Показано, что электрическое поле, сопровождающее пьезоактивную волну нулевого порядка с поперечно-горизонтальной поляризацией (SH₀) в пластине YX LiNbO₃ проникает в проводящую жидкость, которая находится на расстоянии менее 900 мкм от поверхности пьезоэлектрической пластины, при характеристиках SH₀ волны $f = 2.067$ МГц и $\lambda = 2$ мм (a – частота, λ – длина волны). При этом фаза и амплитуда волны меняются, что позволяет однозначно судить об электропроводности исследуемой жидкости.
4. Показано, что вносимые потери (S_{12}) для акустических волн в диапазоне частот от 15 до 50 МГц в пластинах YZ, YX LiNbO₃, ST,X, STX+90 SiO₂ и 36YX, 36YZ LiTaO₃ при $h/\lambda=1.67$ увеличиваются при изменении контактирующей среды с воздуха на воду и лёд, причем $S_{12}^{\text{воздух}} < S_{12}^{\text{вода}} < S_{12}^{\text{лед}}$. Показано, что по стабилизации вносимых потерь можно определить полное превращение воды в лёд.

Научная и практическая ценность работы

Научная значимость работы определяется результатами по исследованию взаимодействия акустических волн в пластинах, находящихся в контакте с жидкостями, суспензиями и льдом. Обнаружением акустических волн с механической поляризацией в плоскости пластины и минимальной компонентой механического смещения, нормальной к поверхности пластины. Это позволило предложить эти волны для реализации датчиков с высокой селективностью к вязкости, что позволяет минимизировать влияние перекрестных факторов, таких как температура и электропроводность, на результаты измерений. Научной новизной также обладают результаты теоретического анализа свойств акустических волн в пьезоэлектрических пластинах, находящихся в контакте с жидкостью, свойства которой изменяются в процессе фазового перехода первого рода жидкость-лед. Полученные теоретические результаты легли в основу разработки акустических методов, позволяющих решать прикладные задачи, связанные с контролем оледенения авиационных и морских конструкций, улучшением прогнозирования ситуативных изменений агрегатного состояния жидкостей, что критически важно для предотвращения техногенных катастроф в климатически нестабильных регионах. Практическая значимость работы связана с разработкой и созданием методов, позволяющих проводить исследования с минимальными объемами образцов (менее 1 мл), что важно для работы с редкими, дорогими или ограниченными по доступности жидкостями. Полученные результаты могут быть использованы для контроля качества смазочных материалов, масел, топлив и других технологических жидкостей в машиностроении, автомобилестроении и нефтепереработке.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Акустические свойства суспензии и их температурные коэффициенты (скорость звука, температурный коэффициент скорости, температурный коэффициент задержки, температурный коэффициент расширения, модуль упругости и температурный коэффициент модуля упругости) могут быть определены одновременно из измерений только

времени задержки продольной объемной акустической волны при разных температурах (5°C - 25°C) для одной и той же жидкостной пробы объемом 1 мл в одном экспериментальном цикле. Данный подход применен для определения вышеуказанных параметров суспензий на основе вазелинового масла с такими наполнителями как микро- и нано-частицы активированного угля и SPAN80.

2. В пластинах и структурах на основе слабо пьезоактивных материалов (ST кварц, Si/ZnO, Si/AlN) существуют акустические волны высших порядков с эллиптической поляризацией упругих смещений в плоскости звукопровода и отсутствием нормальной к поверхности звукопровода компоненты механического смещения. Эти волны обладают чувствительностью к вязкости жидкости на два порядка большей, чем к электропроводности и температуре той же жидкости.

3. Электрическое поле, сопровождающее пьезоактивную акустическую волну нулевого порядка с поперечно-горизонтальной поляризацией (SH_0) $f = 2.067$ МГц, $\lambda = 2$ мм в пластине YX ниобата лития, проникает в жидкость с произвольной электропроводностью, находящуюся на расстоянии не более 900 мкм от поверхности пластины, что приводит к изменению фазы и амплитуды этой волны. Это позволяет бесконтактно измерять объемную электропроводность жидкости в диапазоне 0.4 См/м – 21.1 См/м.

4. Для вносимых потерь (S_{12}) на распространение акустических волн высших порядков в частотном диапазоне 15 - 50 МГц в пьезоэлектрических пластинах YZ, YX LiNbO₃, ST,X, STX+90 SiO₂ и 36YX, 36YZ LiTaO₃, находящихся в контакте с воздухом, водой или льдом, всегда выполняется соотношение $S_{12}^{\text{воздух}} < S_{12}^{\text{вода}} < S_{12}^{\text{лед}}$. Достижение насыщения величины $S_{12}^{\text{лед}}$ при -15°C соответствует формированию однородного льда. В диапазоне температур от -5°C до -15°C на поверхности пластины существует двухфазная система вода - лед.

Достоверность

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена использованием широко известных методов измерения характеристик акустических сигналов, подтверждается их воспроизводимостью, надежностью примененных методов исследования и обработки данных. Полученные результаты не противоречат устоявшимся представлениям, приведенным в научной литературе, а дополняют их. Полученные результаты были признаны научной общественностью при обсуждениях на специализированных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на отечественных и международных конференциях, среди которых: XXXIV, XXXV и XXXVI сессия Российского акустического общества (Москва, 2022, 2023, 2024), Девятая международная конференция по физической электронике IPES-9 (Ташкент, Узбекистан, 2024), LXVIII Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, Беларусь -2024), 32-я, 33-я и 34-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь- 2022, 2023, 2024г), 18-й, 19-й, 20-й Молодежный конкурс имени Ивана Анисимкина (Москва, 2022, 2023, 2024), VI и VIII Международный фестиваль науки «Micro- and nanotechnology: research and applications. Science festival for young scholars». (Саратов. 2021, 2024), XVII Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2022г.)

Результаты диссертации опубликованы в следующих отечественных и международных рецензируемых изданиях:

1*. Anisimkin, V., Kolesov, V., Kuznetsova, A., Shamsutdinova, E., Kuznetsova, I. An Analysis of the Water-to-Ice Phase Transition Using Acoustic Plate Waves // Sensors. – 2021. – Т. 21. – №. 3. – С. 919, DOI: 10.3390/s21030919

2*. Анисимкин В.И., Кузнецова И.Е., Шамсутдинова Е.С. Особенности детектирования электрических характеристик проводящих жидкостей с

- помощью нормальных акустических волн// Радиотехника и электроника.- 2022.- Т.67.- №8.- С. 807-815. DOI: 10.31857/S0033849422080022 (английская версия: Anisimkin V.I.; Kuznetsova I.E.; Shamsutdinova E.S. Specific Features of Detection of Electric Characteristics of Conductive Liquids Using Normal Acoustic Waves // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2022. – Т. 67. – №. 8. – С. 1022 – 1029. DOI: 10.1134/S1064226922080022)
- 3*. Smirnov A. Anisimkin, V., Voronova, N., Shamsutdinova, E., Li, P., Ezzin, H., Zh. Qian, T. Ma, Kuznetsova, I. Multimode design and piezoelectric substrate anisotropy use to improve performance of acoustic liquid sensors // Sensors. – 2022. – Т. 22. – №. 19. – С. 7231. DOI: 10.3390/s22197231
- 4*. Anisimkin, Vladimir; Shamsutdinova, Elizaveta; Li, Peng; Wang, Bin; Zhu, Feng; Qian, Zhenghua; Kuznetsova, Iren Selective Detection of Liquid Viscosity Using Acoustic Plate Waves with In-Plane Polarization // Sensors. – 2022. – Т. 22. – №. 7. – С. 2727. DOI: 10.3390/s22072727
- 5*. Шамсутдинова Е.С., Анисимкин В.И., Фионов А.С., Смирнов А.В., Колесов В.В., Кузнецова И.Е. Совершенствование методов исследования электрофизических и вязкостных свойств жидкостей // Акустический журнал, 69, 1, с. 56-62 (2023) DOI: 10.31857/S0320791922600238 (английская версия: Shamsutdinova E. S., Anisimkin V. I., Fionov A. S., Smirnov A. V., Kolesov V. V., Kuznetsova I. E. Improvement of methods for studying the electrophysical viscous properties of liquids // Acoustical Physics, 2023, Vol. 69, No. 1, pp. 87–92. DOI: 10.1134/S1063771022700531)
- 6*. Smirnov, A., Anisimkin, V., Shamsutdinova, E., Signore, M. A., Francioso, L., Zykov, K., Baklaushev, V., Kuznetsova, I. Acoustic Waves in Piezoelectric Layered Structure for Selective Detection of Liquid Viscosity // Sensors. – 2023. – Т. 23. – №. 17. – С. 7329. DOI: 10.3390/s23177329
- 7*. Anisimkin V.I., Voronova N.V., Shamsutdinova E.S., Smirnov A., Datsuk E., Kashin V., Kolesov V., Filippova N., Kotsyurbenko O., Kuznetsova I. Determination of acoustic properties of paraffin oil mixed with activated coal

nanoparticles or SPAN80 using only BAW time delay measurement // Sensors and Actuators A: Physical, 2024, 379, 115893. DOI: 10.1016/j.sna.2024.115893

Результаты диссертации опубликованы в следующих трудах российских конференций:

8*. Шамсутдинова Е. С., Смирнов А. В., Кузнецова И.Е. Бесконтактное влияние электропроводности жидкости на характеристики SH0-волны // XXXVI Сессия РАО, г. Москва, 21-25 октября 2024. ISBN 978-5-89118-890-7. С. 637. DOI: 10.34756/GEOS.2024.17.38908

9*. Анисимкин В.И., Кузнецова И.Е., Шамсутдинова Е.С. Особенности измерения электрофизических свойств проводящих жидкостей с помощью акустических волн Лэмба высших порядков // XXXV Сессия РАО, г. Москва, 13-17 февраля 2023 г. С. 592. DOI: 10.34756/GEOS.2023.17.38501

10*. Шамсутдинова Е.С., Анисимкин В.И., Фионов А.С., Колесов В.В., Кузнецова И.Е. Исследование физических свойств жидкостей электроакустическим методом // XXXIV Сессия РАО, г. Москва, 14-18 февраля 2022 г. DOI: 10.34756/GEOS.2021.17.38156

Ссылки на публикации автора в тексте диссертации помечены звездочкой (1*, 2*...).

Личный вклад автора

Автором были проведены все теоретические исследования, представленные в научно-квалификационной работе. Ею проведено планирование и постановка экспериментов. Экспериментальные данные получены либо самим автором, либо совместно с соавторами работ, опубликованных по теме диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает в себя введение, три главы и заключение. Полный объем диссертации составляет 124 страницы с 41 рисунком и 12 таблицами. Список литературы состоит из 122 ссылок.

Во введении описана актуальность тематики, представлен аналитический обзор основной литературы по существующим методам

анализа свойств различных жидкостей и фазовых переходов жидкость - лед, в том числе использующим акустические методы. На основании проведенного обзора литературы представлена степень разработанности темы исследования. Также описаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту и степень апробации полученных результатов.

В первой главе диссертации исследованы акустические и электрофизические свойства таких неполярных жидкостей как силиконовое и вазелиновое масло и суспензий на их основе. Определены их диэлектрическая проницаемость, электропроводность. При помощи объемных акустических волн и акустических волн в пьезоэлектрических пластинах и структурах на их основе определены их вязкость, скорость звука, температурный коэффициент скорости, температурный коэффициент задержки, температурный коэффициент расширения, модуль упругости и температурный коэффициент модуля упругости

Во второй главе диссертации проведен поиск метода для селективного определения электропроводности жидкости с помощью акустических волн в пьезоэлектрических пластинах. Для этого вначале проведен теоретический анализ распространения акустических волн в структуре «жидкость с произвольной электропроводностью – воздушный зазор – пьезоэлектрическая пластина». Получены зависимости фазовой скорости и затухания поперечно-горизонтальной акустической волны нулевого порядка в YX пластине ниобата лития от электропроводности жидкости. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили выводы теории и позволили разработать методику бесконтактного определения электропроводности жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.

В третьей главе изучено влияние фазового перехода первого рода воды и водных растворов хлоридов в твердое состояние на характеристики акустических волн высших порядков в пьезоэлектрических пластинах.

В **Заключении** приведены основные выводы и результаты диссертационной работы.

Глава 1. Исследование акустических и электрофизических свойств жидкостей и суспензий при помощи акустических волн

Как уже говорилось выше, неполярные жидкости обладают низкой диэлектрической проницаемостью. Они используются в косметологии, нефтяной и пищевой промышленности, фармакологии и во многих других отраслях. Часто, сталкиваясь с необходимостью использования сложносоставной неполярной жидкости следует знать её электрофизические параметры. В основном для этого требуется использовать специальное оборудование.

Кроме того, объем образцов для исследования в большинстве существующих устройств начинается от 15 мл, а в некоторых и от 100 мл. Для определенных отраслей этот объем достаточно значителен. В связи с этим в данной главе предлагаются усовершенствованные электрофизический и акустический методы определения некоторых акустических и электрофизических свойств жидких сред с малым объемом исследуемого образца.

1.1. Исследование электрофизических свойств суспензий

Одним из способов определения диэлектрической проницаемости жидкости ε является измерение электрической емкости конденсатора C , заполненного исследуемой жидкостью [3]:

$$\varepsilon = \frac{C(\Delta h)}{C_0}, \quad (1.1)$$

где C_0 – геометрическая емкость электродов конденсатора; $C(\Delta h) = C(h_2) - C(h_1)$ – разница емкостей конденсатора при разных уровнях исследуемой жидкости. Разные уровни жидкости используются для того, чтобы избежать влияния краевых эффектов электродов на полученные результаты.

По геометрической форме различают плоские, сферические и цилиндрические конденсаторы. Диэлектрическая проницаемость для каждого случая рассчитывается по-разному из-за площади поверхности электродов. В

данной работе использовались электроды цилиндрической формы. Геометрическая емкость C_0 таких электродов рассчитывается по формуле:

$$C_0 = \frac{2\pi\epsilon_0\Delta h}{\ln\left(\frac{D}{d}\right)}, \quad (1.2)$$

где $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м – постоянная диэлектрическая проницаемость; D и d – диаметры внешнего и внутреннего электродов соответственно.

В итоге для определения диэлектрической проницаемости жидкости была создана усовершенствованная измерительная ячейка (рисунок 1.1) [5*] на основе схемы, представленной в [3].

Измерительная ячейка состояла из двух коаксиальных никелевых электродов 1 и 2, вставленных один в другой и стандартной пробирки Эппендорфа 5 с закручивающейся крышкой 3 объемом 1.5 мл (Axygen Scientific Inc., United States). Внешний и внутренний электроды имели диаметры 3.5 и 2.5 мм соответственно и рабочую длину 22 мм. В верхней части никелевых электродов располагалась тефлоновая прокладка 4. Соосность электродов обеспечивалась конусообразным дном ячейки Эппендорфа. Вся система фиксировалась в отверстии закручивающейся крышки. Емкость полученного коаксиального конденсатора составляет $C_0 = 10.8$ пФ при частотах в диапазоне от 200 Гц до 2 МГц. Выводы электродов подключались к измерителю LCR-параметров Agilent E4980A.

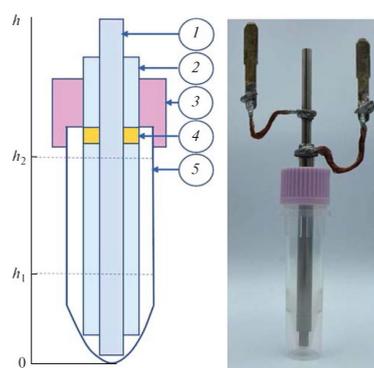


Рисунок 1.1. Схема измерительной ячейки и ее фото. 1 – внутренний электрод; 2 – внешний электрод; 3 – закручивающаяся крышка с отверстием; 4 – изолятор из тефлоновой прокладки; 5 – эппендорф.

Созданная измерительная ячейка отличалась от известных тем, что была адаптирована под стандартную ячейку Эппендорфа и позволяла исследовать образцы малого объема.

Эксперимент по определению диэлектрической проницаемости проводился для таких жидкостей как: глицерин ($\epsilon = 45$) и его суспензии с сорбитаном моноолеатом SPAN80; силиконовое масло (СМ) марки ПМС-100 ($\epsilon = 2.1$) и его суспензии с микрочастицами активированного угля (АУ) и вазелиновое масло (ВМ) ($\epsilon = 2.25$) и его суспензии с микрочастицами активированного угля и сорбитаном моноолеатом SPAN80.

Суспензии с добавлением микрочастиц активированного угля изготавливались из таблеток угля, которые молотились под гидравлическим прессом с максимальным усилием 10 тонн. Вазелиновое или силиконовое масло с концентрацией угольного порошка 60 мг/мл получали путем смешивания чистого масла с порошком. Для этого в специальную планетарную мельницу (Fritsch PULVERISETTE 7, Германия) были введены угольный порошок, вазелиновое масло и шарики из некоррозионной стали (18 штук диаметром 100 мм). Смесь обрабатывали в мельнице в течение 3 минут при 300 оборотах в минуту с перерывом в 6 минут. Всего было выполнено 20 циклов. Приготовленная смесь оставалась однородной в течение 5 часов. Если она становилась неоднородной, проводилась дальнейшая обработка ультразвуком с помощью ультразвукового диспергатора мэф93.1 (МЭЛФИЗ, Россия).

Гранулометрический состав измельченного активированного угля в неполярной масляной суспензии был измерен методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц Comrac-Z ("Фотокор", Россия). Полученные результаты представлены на рисунке 1.2. Показано, что около 38% частиц представляют собой частицы активированного угля диаметром около 3 мкм, а 57% - 40 нм в диаметре.

Концентрация SPAN80 в суспензиях составляла 5 масс. % и выбиралась на основе результатов работы [21], в которой то же поверхностно-активное

вещество использовали для повышения электропроводности неполярных жидкостей.

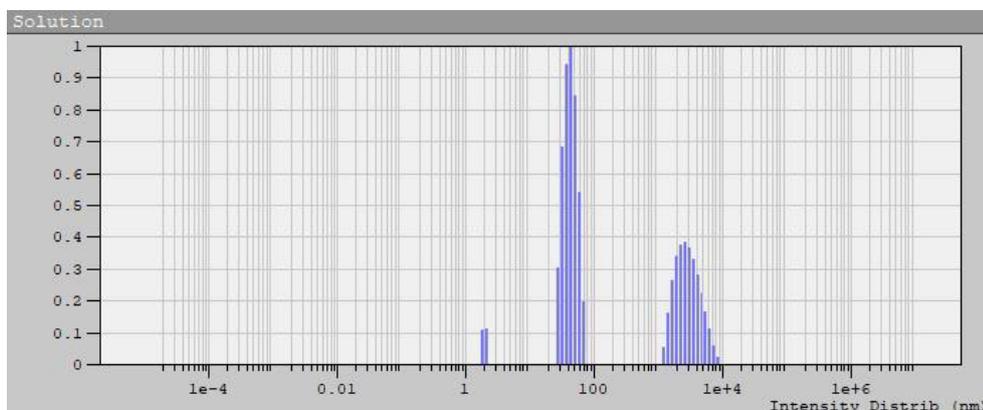


Рисунок 1.2. Результаты измерения диаметра частиц активированного угля в суспензии с помощью анализатора размера частиц Compact-Z.

На рисунке 1.3 представлены результаты определения емкостей конденсаторов, заполненных данными жидкостями с помощью измерительной ячейки и LCR-метра Agilent E4980A (Agilent Technologies, Санта-Клара, Калифорния, США). Измерения проводились в диапазоне частот от 200 Гц до 2 МГц.

Результаты, полученные на краях частотного диапазона, являются неинформативными в связи с большой погрешностью прибора в данных областях. В связи с этим для составления Таблицы 1.1 использовались стандартные значения 1 кГц и 1 МГц.

Видно, что при заполнении конденсатора неполярными жидкостями, величина его емкости в десять раз меньше, чем при заполнении его глицерином и его суспензией. Как и должно быть, зависимость емкости конденсатора от частоты для неполярных жидкостей не наблюдается. Тогда как для полярных жидкостей емкость конденсатора, а, следовательно, и его диэлектрическая проницаемость сильно зависят от частоты. Так как полярные жидкости характеризуются наличием дипольного момента, было предложено изолировать измерительные электроды электроизоляционным

акриловым лаком Plastik-71. Изоляция измерительных электродов ожидаемо привела к уменьшению величины зависимости емкости от частоты.

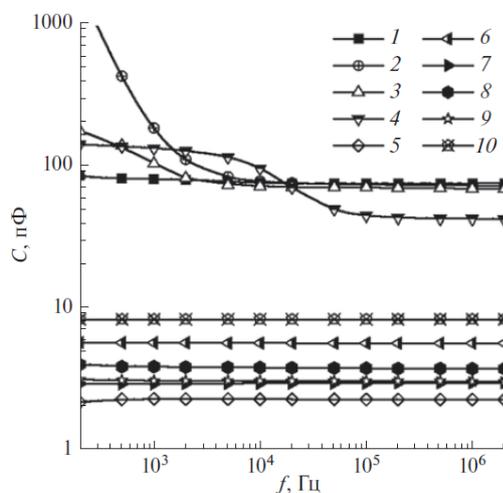


Рисунок 1.3. Зависимость емкости измерительного конденсатора с образцами от частоты (1 – глицерин; 2 – глицерин + SPAN80; 3 – глицерин (ИИЭ); 4 – глицерин + SPAN80 (ИИЭ); 5 – СМ; 6 – СМ + АУ; 7 – ВМ; 8 – ВМ + АУ; 9 – ВМ + SPAN80, 10 – пустой конденсатор).

В итоге по полученным значениям емкости были рассчитаны значения диэлектрических проницаемостей для каждой жидкости на частотах 1 кГц и 1 МГц (таблица 1.1). Следует отметить, что данные для чистых жидкостей согласуются со справочными данными [3].

Анализ результатов показал, что добавление наполнителя или поверхностно-активного вещества приводит к увеличению диэлектрической проницаемости для всех исследованных неполярных жидкостей. Сопротивление силиконового масла при добавлении микрочастиц активированного угля уменьшилось на 2 порядка. К наибольшему изменению привело добавление сорбитана моноолеата SPAN80 в вазелиновое масло. Измерения для глицерина, который является полярной жидкостью, показали, что даже в случае изолированных электродов, наблюдается зависимость емкости и диэлектрической проницаемости от частоты. Причем при добавлении SPAN80 наблюдается четкая точка перегиба и график разделяется на две части, с диэлектрической проницаемостью около 51 и около 17.

Данный факт может быть связан со свойствами SPAN80, так как это поверхностно активное вещество влияет на реологические свойства раствора, изменяя его структуру. Следовательно, может измениться и вязкость раствора, что приведет к большей величине зависимости его физических характеристик от частоты.

Таблица 1.1. Диэлектрические проницаемости жидкостей на частотах 1 кГц и 1 МГц, полученные с помощью измерительной цилиндрической ячейки на LCR-метре Agilent E4980A. [5*].

Образец	ϵ (1 кГц)	ϵ (1 МГц)	R, Ом	Образец	ϵ (1 кГц)	ϵ (1 МГц)	R, Ом
ВМ	2.25	2.26	1.8×10^{11}	ВМ + АУ ВМ + SPAN80	2.6 2.3	2.6 2.3	1.8×10^9 3×10^8
СМ	2.1	2.1	9.4×10^{11}	СМ + АУ	3.4	3.4	1.5×10^9
Глицерин	45	42	3.8×10^5	Глицерин + SPAN80	85	37	2.1×10^4
Глицерин (ИИЭ)	45	30	2.1×10^6	Глицерин + SPAN80(ИИЭ)	51	17	3×10^6

1.2. Исследование вязкости жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах

Взаимодействие акустических волн в пьезоэлектрических пластинах, контактирующих с жидкостью, имеет две составляющих. Первая – электрическая, которая обусловлена проникновением электрических полей, сопровождающих пьезоактивную волну, в жидкость. Данное взаимодействие происходит в случае, когда жидкость обладает высоким значением электрофизических характеристик (электропроводность и диэлектрическая проницаемость). Вторая – механическая, она обусловлена механическим контактом между пьезоэлектрической пластиной и жидкостью. В этом случае поглощение волны возрастает из-за вязкости жидкости.

Пьезоактивность акустической волны во многом зависит от материала, в котором она распространяется. К слабым пьезоэлектрикам относятся такие

материалы, как кварц, оксид цинка и другие, а к сильным пьезоэлектрикам – ниобат лития, ниобат калия и др. Поэтому в случае, если предполагается исследовать жидкости со слабыми электрофизическими свойствами, или планируется исследовать только механические характеристики жидкости, лучше всего использовать слабые пьезоэлектрики.

В данной главе исследуются неполярные жидкости. Они характеризуются отсутствием дипольного момента молекул вещества. По этой причине у таких жидкостей достаточно низкая величина диэлектрической проницаемости, менее 10. Для исследования характеристик таких жидкостей использовали акустические волны в слабом пьезоэлектрике, а именно, кварце.

В данной главе для исследований использовались следующие материалы:

1. Вазелиновое масло (ВМ) (RAJOL WP 150, Индия)
2. Силиконовое масло (СМ) (ПМС-100 ГОСТ 13032-77 Россия)
3. Фармацевтический активированный уголь (АУ) (Россия)
4. Сорбитан моноолеат (SPAN80) (Sigma Aldrich)

Акустические измерения вязкости однокомпонентных жидкостей и жидких растворов проводились на пластине ST,X-кварца (углы Эйлера 0° , 132.75° , 0°) с использованием линии задержки на основе специально подобранной пластинчатой волны Лэмба [4*, 10*]. Акустическая волна была найдена в результате расчетов с помощью программного обеспечения McGill University. Напряжения смещения $u_3 \ll u_1, u_2$ соответствуют плоской эллиптической поляризации параллельной поверхности пьезоэлектрика (рисунок 1.4). Волны такой поляризации были найдены в пластинах кварца с $h/\lambda = 0.6; 1.0; 1.67$ ($h = 300$ и 500 мкм; $\lambda = 200$ и 300 мкм) и с нанесенными 20 или 50 парами ВШП.

Для поиска акустической волны данной поляризации в эксперименте были измерены величины вносимых потерь $S_{12}(f)$ для нескольких вариантов: для воздуха $S_{12}^{\text{воздух}}$ (вязкость $\eta = 0$, электропроводность $\sigma \approx 0$), для

дистиллированной воды $S_{12}^{\text{H}_2\text{O}}$ ($\eta = 1.003$ сП, $\sigma \approx 0$), для водных растворов глицерина $S_{12}^{\text{H}_2\text{O}+\text{Глицерин}}$ (1.003 сП $< \eta < 1\ 500$ сП, $\sigma \approx 0$), для чистого глицерина $S_{12}^{\text{Глицерин}}$ ($\eta = 1\ 491$ сП, $\sigma \approx 0$) и для водных растворов хлорида натрия (NaCl) $S_{12}^{\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}}$ ($\eta \approx 1$ сП, σ от 0 до 10 См/м).

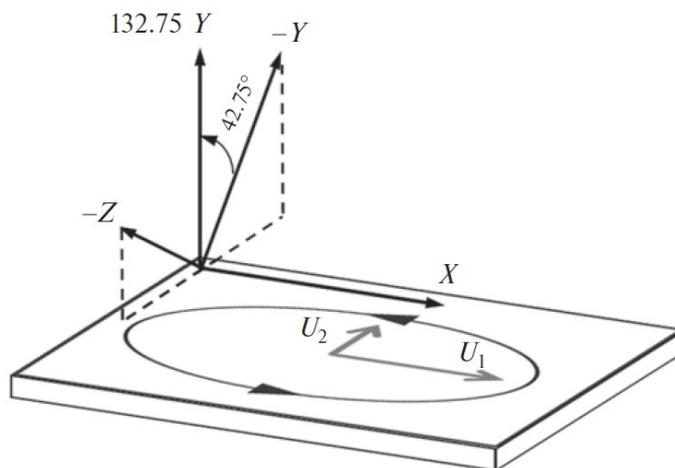


Рисунок 1.4. Схематическое изображение кристаллографической ориентации пластины ST,X-кварца толщиной $h/\lambda = 1.0$ ($h = \lambda = 300$ мкм) и поляризация акустической волны в пластине на ее поверхности с частотой $f = 49.74$ МГц.

Были построены зависимости параметра S_{12} от вязкости и электропроводности каждой из жидкостей для каждой акустической волны и выбрана наиболее чувствительная к изменению вязкостных характеристик и наименее чувствительная к изменению электропроводности жидкости (рисунок 1.5) волна.

В результате оптимизации материала пластины (кварц), толщины пластины (300 и 500 мкм) и порядка акустической волны Лэмба (от 0 до 10) наиболее чувствительной к значению вязкости и наименее чувствительной к электропроводности жидкости оказалась акустическая волна с частотой 49.74 МГц в пластине ST,X-кварца с нормированной толщиной $h/\lambda = 1.0$ (h – толщина, λ - длина волны) (рисунок 1.4).

Чувствительность этой акустической волны к вязкости (η) меняется с увеличением вязкости и составляет 0.3 дБ/сП при $\eta = 1-20$ сП, 0.12 дБ/сП при

$\eta = 20-100$ сП и 0.015 дБ/сП при $\eta = 100-1500$ сП. Приведенные данные говорят о разных погрешностях измерений на разных участках калибровочной кривой (рисунок 1.5,а): 10% на первых двух участках и 40% на последнем пологом участке.

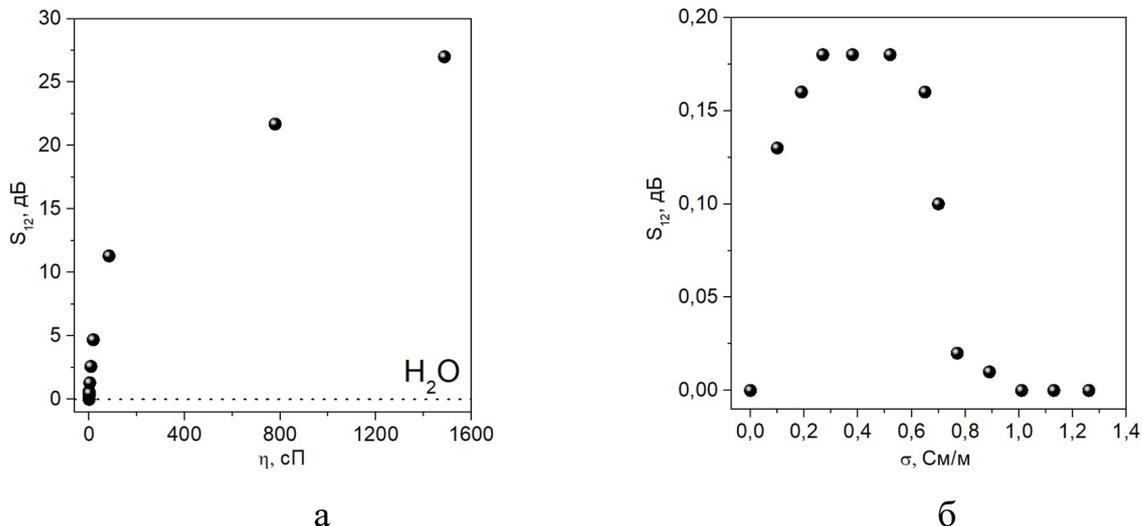


Рисунок 1.5. Калибровочные кривые акустической волны 49.74 МГц в пластине ST,X-кварца толщиной $h/\lambda = 1.0$ ($h = \lambda = 300$ мкм), отсечка = 15 мкс для вязкости (а) и электропроводности (б).

При этом электрические отклики той же волны в пластине меньше вязкостных на два порядка и их величины становятся равными лишь при $\eta < 2$ сП (рисунок 1.5,б). Учитывая погрешность прибора в 0.1 дБ, можно сказать, что данный акустоэлектрический метод не чувствителен к изменениям электрических характеристик жидкости. Это может быть объяснено именно слабыми пьезоэлектрическими свойствами кварца. Объем тестируемой жидкости, достаточный для измерения, составляет 100 мкл. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.6.

Для демонстрации эффективности акустических измерений найденная акустическая волна с эллиптической поляризацией в плоскости пластины была применена для определения вязкости жидкостей из главы 1.1, а именно: глицерин ($\epsilon = 45$), глицерин с 5 масс.% SPAN80, силиконовое масло (СМ) марки ПМС-100 ($\epsilon = 2.1$), СМ с микрочастицами активированного угля (АУ), вазелиновое масло (ВМ) ($\epsilon = 2.25$) и ВМ с АУ (рисунок 1.7, таблица 1.2).

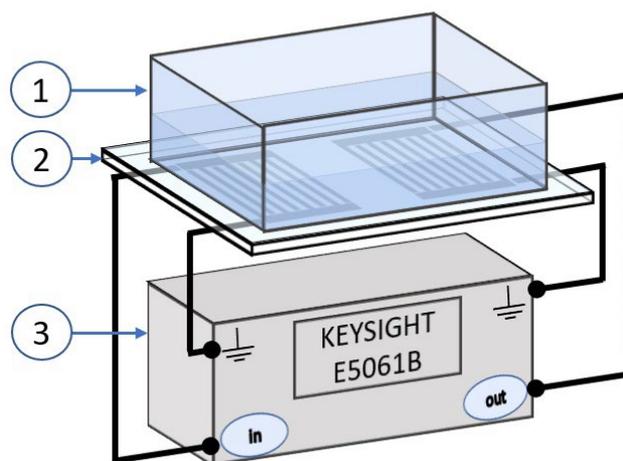


Рисунок 1.6. Схема подключения акустоэлектронного устройства к анализатору цепей KEYSIGHT E5061B (1 – резервуар для жидкости, 2 – пластина ST,X-кварца, 3 – анализатор цепей).

Как и ожидалось, из-за увеличения потерь на распространение между входным и выходным преобразователями в присутствии вязких жидкостей вносимые потери S_{12} по сравнению со значением на воздухе возрастают, а величина возрастания - зависит от сорта жидкости и содержащихся в ней примесей. Причем наличие примесей может как увеличить (рисунок 1.7), так и уменьшить акустическое затухание и вязкость по сравнению с чистым веществом.

Значения вязкости жидкостей, измеренные акустическим методом с использованием калибровочной кривой, представлены в таблице 1.2. Результаты измерений для базовых жидкостей (глицерин, VM и CM) находятся в согласии с табличными данными [87]. Результаты для базовых жидкостей с примесями получены и приводятся впервые [4*, 10*].

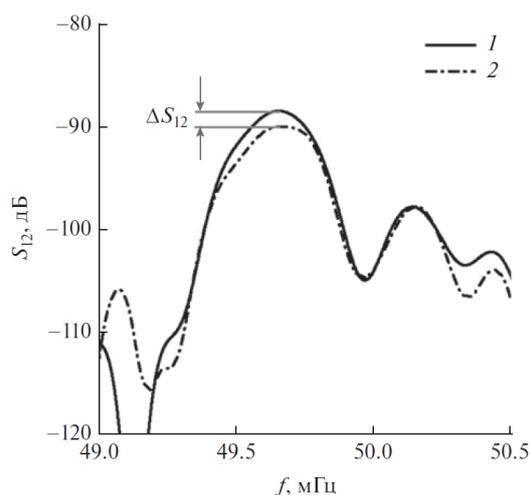


Рисунок 1.7. Калибровочные кривые акустической волны с частотой 49.74 МГц на воздухе и при нанесении чистого глицерина (1) и глицерина с 5 масс.% SPAN80 (2).

Таблица 1.2. Результаты акустических измерений при комнатной температуре (20°C) [4*].

Образец	Глицерин	Глицерин + SPAN80	СМ	СМ+АУ	ВМ	ВМ+SPAN80	ВМ+АУ
η , сП	1500	1550	80	47	70	75	73

Результаты показали увеличение вязкости глицерина при добавлении сорбитана моноолеата SPAN80, однако калибровочная кривая вязкости для данных измерений характеризуется большой погрешностью (40%). Следовательно, в данном случае нельзя точно оценить изменение вязкости глицерина.

Результаты также показали понижение вязкости силиконового масла при добавлении в него частиц фармацевтического активированного угля. Изменения величин вязкости для вазелинового масла и глицерина можно считать недействительным, так как погрешность превышает величину измерения показаний с прибора.

Однако, при добавлении микрочастиц активированного угля в силиконовое масло вязкость снижается. Возможно, это связано с отличием свойств частиц активированного угля от частиц из других наполнителей.

1.3 Исследование вязкости жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических слоистых структурах

Следующим этапом изучения взаимодействия акустических волн в пластинах с вязкой жидкостью было исследование влияния этой жидкости на акустические волны с поляризацией в форме эллипса, лежащего параллельно поверхности, в слоистых структурах [6*, 9*]. В данном случае в качестве слабых пьезоэлектриков использовали пленки оксида цинка и нитрида алюминия, нанесенные на поверхность непьезоэлектрического кремния.

Измерения проводились при комнатной температуре 22.5°C и атмосферном давлении (743 мм рт.ст.). Кремниевые пластины с углами Эйлера (0°, 0°, 0°) и (45°, 54.7356°, 0°) были использованы в качестве непьезоэлектрических пластин. Исследования проводились на линиях задержек с нормированной толщиной кремниевой пластины $h/\lambda =$ от 0.625 до 2.6 ($h = 250$ и 380 $\mu\text{м}$, $\lambda = 146, 200$ и 400 $\mu\text{м}$). Это позволило возбудить множество акустических волн, подходящих для данного применения. Пьезоэлектрические пленки оксида цинка и нитрида алюминия с с-осью, перпендикулярной поверхности (углы Эйлера 0°, 0°, 0°), использовали в качестве покрытия, которое позволяло возбуждать акустические волны. Нормализованные толщины пленок ZnO и AlN находились в диапазоне от $h/\lambda = 0.0005$ до 0.084 ($h =$ от 0.2 до 12.3 мкм, $\lambda = 146, 200$ и 400 мкм).

Пленки ZnO или AlN были нанесены на кремниевую пластину с одной или с обеих сторон (рисунок 1.8). Для каждой используемой структуры входные и выходные ВШП были нанесены на пленку ZnO. Каждый преобразователь содержал 20 пар электродов из Cr(100 нм)/Al(1000 нм). Полоса пропускания преобразователей (5%) обеспечивает хорошее частотное разрешение соседних волн с близкими скоростями v_n . Для исследования механических свойств жидкости ячейку из плавленого кварца помещали на поверхность пленки ZnO между ВШП и приклеивали к поверхности с помощью салола. Размер ячейки был достаточно большим, чтобы избежать возмущения акустического луча стенками ячейки.

Скорости акустических волн были измерены как $v_n = \lambda f_n$, где λ - период ВШП (длина волны), f_n - центральная частота акустических волн разных порядков n . Погрешность измерений составляла около $\pm 1\%$.

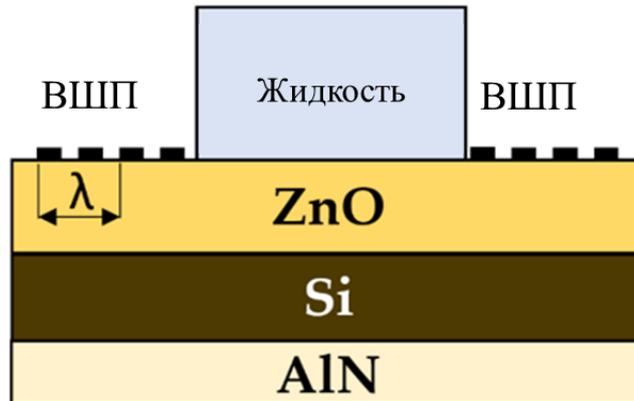


Рисунок 1.8. Схематический вид трехслойной экспериментальной структуры.

Частотные зависимости вносимых потерь $S_{12}(f)$ были измерены с точностью ± 0.1 дБ с помощью анализатора цепей KEYSIGHT 5061B (Keysight, Санта Роза, Калифорния, США). Анализатор работал в амплитудно-частотном формате. Амплитудно-частотный формат $S_{12}(f)$ был преобразован в амплитудно-временной формат $S_{12}(\tau)$, чтобы избежать влияния электромагнитной наводки.

Процедура измерения затухания была следующей. Первоначально была измерена частотная зависимость вносимых потерь $S_{12}^{\text{воздух}}(f)$ для линии задержки без жидкости в емкости. Затем были измерены те же частотные зависимости $S_{12}^{\text{H}_2\text{O}}(f)$, $S_{12}^{\text{H}_2\text{O}+\text{глицерин}}(f)$ в присутствии дистиллированной воды H_2O ($\eta = 1.003$ сП), водных растворов глицерина (1.003 сП $< \eta < 1\ 500$ сП) и чистого глицерина ($\eta = 1\ 500$ сП) соответственно. Это позволяло изменять вязкость исследуемой жидкости на 3 порядка, плотность менее чем на 26% и диэлектрическую проницаемость менее чем на 10.5 %. Эти жидкости помещались в ячейку по очереди. После каждого использования ячейку очищали и сушили. Электропроводность всех использованных жидкостей

считали равной нулю. После этого для каждой акустической волны и тестируемой жидкости коэффициент ослабления был определен как $\alpha_n = (S_{12}^{\text{глицерин}} - S_{12}^{\text{H}_2\text{O}})/L = \Delta S_{12}^{\text{глицерин-H}_2\text{O}}/L$, где L - длина пути распространения акустической волны. Наконец, для каждого образца жидкости были определены акустические волны с наибольшим значением α_n и проведено сравнение с наибольшими значениями для других образцов. Точность измерений составила ± 0.01 дБ и ± 0.005 дБ/мм для S_{12} и α_n соответственно.

Типичные частотные зависимости вносимых потерь S_{12} семейства акустических волн, распространяющихся в слоистой структуре ZnO/(111)Si/AlN без жидкости (черная линия), в присутствии невязкой, непроводящей воды (красная пунктирная линия) и глицерина (синяя линия), распространяющихся в пленке ZnO представлены на рисунке 1.9.

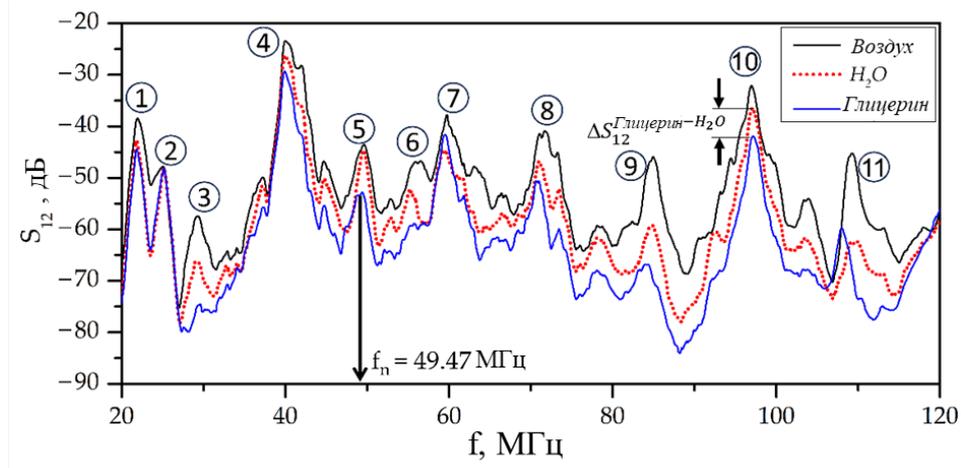


Рисунок 1.9. Частотные зависимости вносимых потерь S_{12} акустических волн разных типов распространяющихся в слоистой структуре ZnO/(111)Si/AlN без жидкости (черная линия), в присутствии невязкой, непроводящей воды (красная пунктирная линия), и глицерина (синяя линия), распространяющихся в пленке ZnO. Расстояние между ВПП $L = 16$ мм и $\lambda = 200$ $\mu\text{м}$.

Измерения проводились в температурном боксе UC-20CE (TERCHY, Наньтоу, Тайвань), чтобы избежать зависимости свойств жидкостей от температуры. Экспериментальный образец был установлен в камеру и подключен к анализатору цепей KEYSIGHT E5061B для измерения

вносимых потерь S_{12} при начальной температуре ($T=20^{\circ}\text{C}$). Акустический отклик ΔS_{12} был предварительно откалиброван по вязкости с использованием 9 образцов водных растворов глицерина с известными значениями вязкостей.

Чувствительность акустических волн к вязкости жидкости η при фиксированной температуре различна в различных диапазонах η . Соответственно, точность измерений η при фиксированной температуре с точностью ± 0.1 дБ определяется как $\eta \approx 2.5\%$ для $\eta = 1-20$ сП, $\pm 5\%$ для $\eta = 20-100$ сП и $\pm 10\%$ для $\eta = 100-1500$ сП.

В ходе исследований были рассмотрены девять экспериментальных линий задержки, основанных на различных структурах. Большинство исследованных волн оказались непригодны для применения из-за их большого затухания в присутствии жидкости. Однако, были обнаружены некоторые волны с допустимым затуханием, даже несмотря на то, что вносимые потери датчика, нагруженного глицерином, приближаются к 94 дБ. Отклик на глицерин для наиболее чувствительных волн к вязкости достигал 0.8-1.6 дБ/мм. Было обнаружено, что использование дополнительного пьезоэлектрического слоя на второй стороне кремниевой пластины приводит к изменению акустического отклика. Таким образом, был сделан вывод о возможности управления свойствами акустических волн с помощью пьезоэлектрической пленки, размещенной на поверхности непьезоэлектрической пластины, свободной от ВШП.

На рисунке 1.10 представлены зависимости изменения вносимых потерь ΔS_{12} от вязкости, электропроводности и температуры жидкости. Калибровочная кривая для вязкости жидкости (рисунок 1.10(a)) почти линейна для η в диапазоне 0-20 сП, когда жидкость является ньютоновской. При η около 1500 сП жидкость начинает вести себя как твердое вещество, и ΔS_{12} приближается к насыщению. В результате чувствительность нашего метода к вязкости варьируется от 0.26 дБ/сП при $\eta = 1-20$ сП до 0.087 дБ/сП при $\eta = 20-100$ сП и 0.013 дБ/сП при $\eta = 100-1500$ сП.

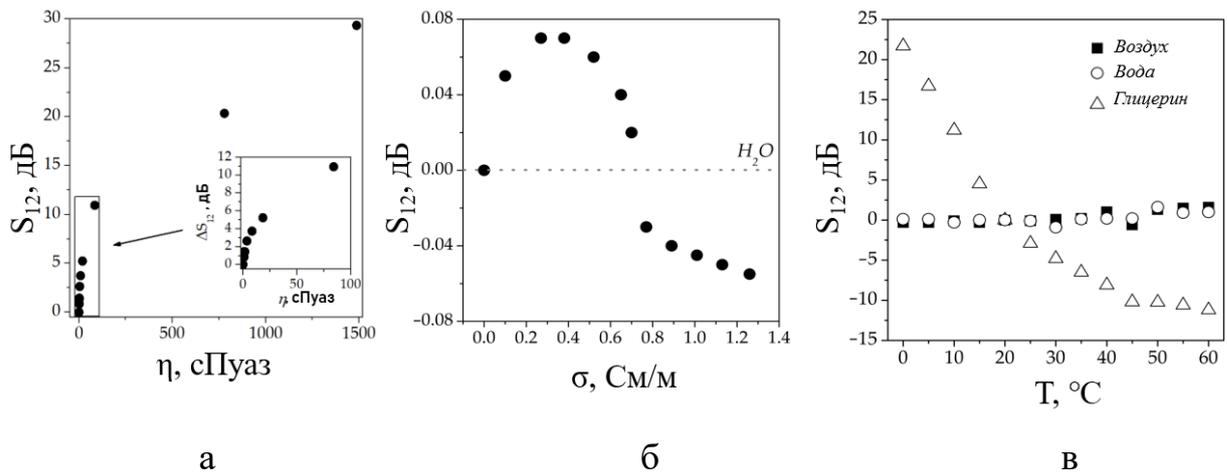


Рисунок 1.10. Калибровочные кривые метода для чувствительной акустической волны в структуре ZnO/Si для вязкости (а), электропроводности (б) и температуры (б). Частота $f = 49.5$ МГц, $h/\lambda = 1.9$ ($\lambda = 200$ мкм), скорость волны $v = 9900$ м/с.

Зависимость изменения вносимых потерь ΔS_{12} от электропроводности жидкости имеет типичный вид (рисунок 1.10(б)). Она увеличивается при малых $\sigma < 0.4$ См/м, достигает максимума при $\sigma = 0.4$ См/м и падает до нуля при больших $\sigma > 1$ См/м. Эти измерения были выполнены для оценки перекрестной чувствительности исследуемых акустических волн к электропроводности жидкости. Измерения показали, что температурная чувствительность метода на основе двухслойных и трехслойных структур без нагрузки жидкостью и при нагрузке невязкой, непроводящей водой - незначительна (рисунок 1.10, в).

1.4 Исследование акустических и электрофизических свойств жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах

До этого мы рассматривали влияние механических свойств жидких сред на акустические волны в пластинах. По этой причине использовались слабые пьезоэлектрические кристаллы и структуры. Однако, если речь заходит про электропроводную жидкость и исследование ее электрических характеристик, то необходимо использовать сильные пьезоэлектрики, такие

как ниобат лития, танталат лития или ниобат калия. В этом случае генерируемая за счет приложенного электрического напряжения пьезоактивная акустическая волна сопровождается электрическим полем, которое возникает из-за смещения положительных и отрицательных ионов внутри пьезоэлектрика.

К электропроводным жидкостям относятся различного рода электролиты, например растворы солей (NaCl, KCl), кислоты (серная кислота, уксусная кислота), суспензии и прочие жидкости. Такие жидкости применяются во многих отраслях науки и техники: в медицине, в пищевой и химической промышленности, в фармацевтике и других областях.

Величина электропроводности жидкости зависит от состава и температуры, и может принимать значения от 1 мкСм/м и до 200 См/м. Такой широкий диапазон объясняет необходимость создания различного рода датчиков, каждый из которых обладает своими достоинствами и недостатками. Это также объясняет актуальность исследования влияния электропроводных сред на акустические волны в пластинах.

Рассмотрим случай распространения акустической волны в пластине ниобата лития 128°YX среза толщиной $h = 500$ мкм [2*]. Одна из поверхностей пластины контактирует с электропроводной жидкостью, причем жидкость расположена между ВШП с длиной волны $\lambda = 300$ мкм, как показано на рисунке 1.11.

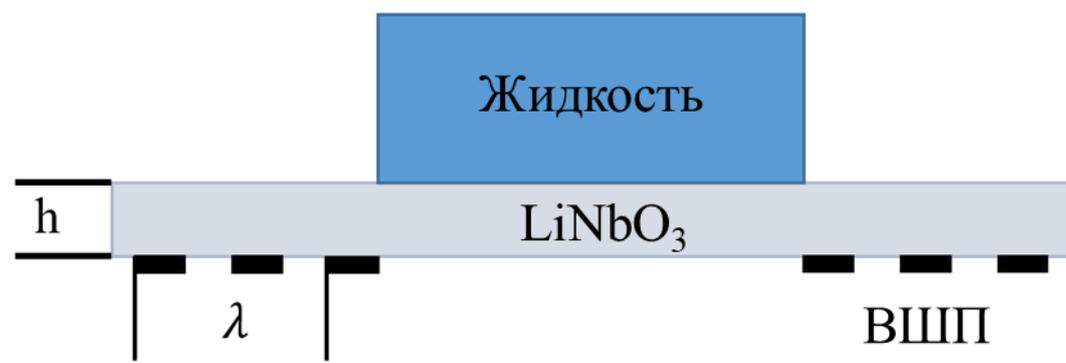


Рисунок 1.11. Акустическая линия задержки с частичным перекрытием пучка акустической волны исследуемой жидкостью. Пластина $128^\circ\text{YX LiNbO}_3$ толщиной $h = 500$ мкм; длина волны $\lambda = 300$ мкм.

Для решения задачи о распространении акустических волн в пьезоэлектрических пластинах используются различные методы.

Возможно решение граничной задачи на основе системы из уравнения движения упругой среды, уравнения Лапласа и уравнений состояния пьезокристалла [42]. В случае акустических волн с малым значением коэффициента электромеханической связи для решения задачи о распространении можно использовать теорию возмущения [88]. Кроме того, часто используется метод эквивалентных схем [89].

Комбинируя последние два способа, можно получить следующие уравнения [90], которые использовались в работе для теоретического исследования распространения пьезоактивной акустической волны в пьезоэлектрической пластине, находящейся в контакте с проводящей жидкостью:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{k^2 \varepsilon_{\text{пл}} + \varepsilon_0}{2 \varepsilon_{\text{пл}} + \varepsilon_{\text{ж}}} \frac{\sigma^2}{\sigma^2 + \omega^2 (\varepsilon_{\text{пл}} + \varepsilon_{\text{ж}})^2} \quad (1.3),$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{k^2 \varepsilon_{\text{пл}} + \varepsilon_0}{2 \varepsilon_{\text{пл}} + \varepsilon_{\text{ж}}} \frac{\sigma \omega (\varepsilon_{\text{пл}} + \varepsilon_{\text{ж}})}{\sigma^2 + \omega^2 (\varepsilon_{\text{пл}} + \varepsilon_{\text{ж}})^2} \quad (1.4).$$

Здесь v_0 – скорость волны при нулевой электропроводности жидкости, Δv – изменение скорости из-за ненулевой электропроводности жидкости, k^2 – коэффициент электромеханической связи акустической волны, β – волновое число, ω – ее циклическая частота, $\varepsilon_{\text{пл}}$ и $\varepsilon_{\text{ж}}$ – диэлектрические постоянные жидкости и пластины соответственно.

Несмотря на наличие простой связи между акустическими и электрическими параметрами, формулы (1.3) и (1.4) не учитывают различие во взаимодействии волн разных порядков с жидкостью. В связи с этим сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными в данном случае может быть лишь качественное.

Результаты теоретического расчета представлены на рисунке 1.12 для одной из акустических волн, распространяющихся в пластине $128^\circ\text{YX LiNbO}_3$ толщиной $h = 500$ мкм, диэлектрическая постоянная пластины $\epsilon_{\text{пл}} = 34\epsilon_0$, длина волны преобразователей составляла $\lambda = 300$ мкм. Характеристики акустической волны в пластине (волны Лэмба): скорость $v = 14.093$ м/с, парциальные смещения $\{u_1, u_2, u_3\} = \{1, 0.36, 0.34\}$, коэффициент электромеханической связи $k^2 = 0.0116$, частота $\omega = 10^9$ с $^{-1}$ (160 МГц).

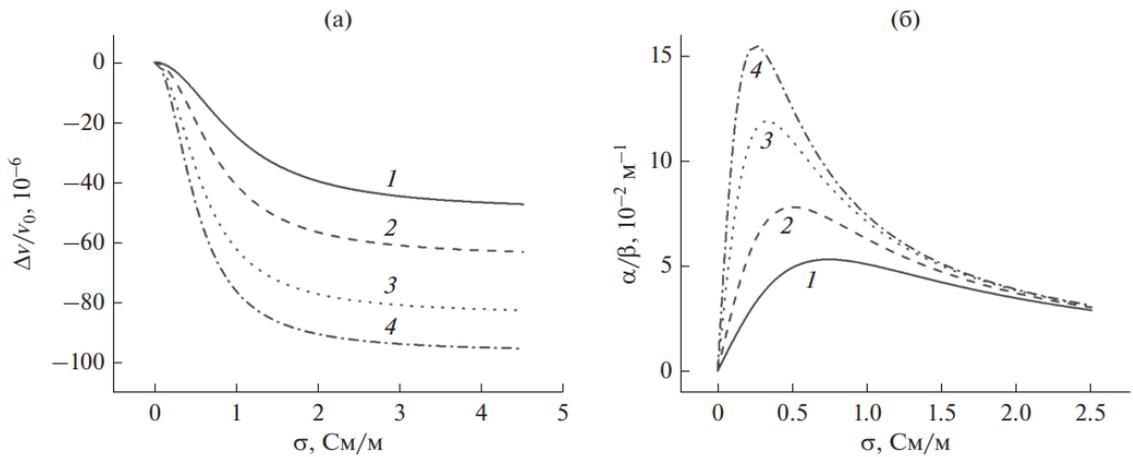


Рисунок 1.12. Теоретический расчет зависимости скорости (а) и поглощения (б) акустических волн в пластинах от электропроводности жидкости, нанесенной на одну из поверхностей пластины $128^\circ\text{YX LiNbO}_3$ толщиной 500 мкм для длины волны $\lambda = 300$ мкм при $\frac{\epsilon_{\text{ж}}}{\epsilon_0} = 79.3$ (1), 52.5 (2), 32.9 (3), 24.2 (4).

Видно, что увеличение электропроводности жидкости приводит к резкому снижению скорости акустической волны в пластине и асимптотическому ее приближению к некоторому значению. При этом, чем больше диэлектрическая проницаемость жидкости, тем меньше результирующее изменение скорости. Максимальное изменение скорости получено для LiCl в этаноле ($\frac{\epsilon_{\text{ж}}}{\epsilon_0} = 24.2$), $\frac{\Delta v}{v_0} = 95 \times 10^{-6}$, а для воды ($\frac{\epsilon_{\text{ж}}}{\epsilon_0} = 79.3$) $\frac{\Delta v}{v_0} = 48 \times 10^{-6}$.

Зависимость затухания акустической волны от электропроводности жидкости имеет совершенно другой характер. На начальном этапе

увеличение электропроводности приводит к резкому увеличению затухания акустической волны, затем достигает максимального значения и медленно спадает. Следует отметить, что зависимость несимметрична относительно своего пика для волн в пластинах, это отличает их от ПАВ. При этом, аналогично изменению скорости, чем больше диэлектрическая проницаемость исследуемой жидкости, тем меньше максимальная величина затухания акустической волны.

Физическая причина наличия максимума затухания акустической волны при увеличении электропроводности жидкости связана с совпадением частоты акустической волны с максвелловской частотой релаксации, которая прямопропорционально зависит от диэлектрической проницаемости жидкости и обратно пропорционально зависит от ее проводимости [47].

Те же зависимости для разных частот, показали, что диапазоны взаимодействия акустической волны с жидкостью зависят от частоты. Например, диапазон для электропроводности жидкости для $f = 10$ МГц $0 < \sigma < 1$ См/м, тогда как для $f = 160$ Гц $0 < \sigma < 10$ См/м.

Для проведения экспериментов по измерению электрических характеристик жидкостей были выбраны промышленно выпускаемые пластины LiNbO_3 128° Y-среза (углы Эйлера 0° , 37.86° , $\Theta = 0^\circ$ и 90°), 64° Y-среза (углы Эйлера 0° , -26° , $\Theta = 0^\circ$ и 90°) и пластины LiTaO_3 36° Y-среза (углы Эйлера 0° , -54° , 0° и 90°), толщина всех пластин $h = 500$ мкм. Пластины имели одну шлифованную (верхняя) и одну полированную (нижняя) поверхности. На полированной поверхности (оптический класс 14, горизонтальные неровности 0.01 мкм, вертикальные – 0.05 мкм) были расположены входной и выходной ВШП, период которых λ составлял либо 200 , либо 300 мкм. Преобразователи имели 40 пар электродов из Cr (100 нм) и Al (1200 нм), что обеспечивало их узкую полосу пропускания (2.5%) и хорошее частотное разрешение соседних акустических волн с близкими скоростями v_n .

На шлифованной поверхности (оптический класс 10, горизонтальные неровности 0.16 мкм, вертикальные – 0.8 мкм) была расположена ячейка для жидкости из тефлона, ширина которой превышала апертуру акустического пучка. Это исключало ее влияние на распространение акустических волн. Длина ячейки соответствовала расстоянию между ВШП.

Измерения проходили в несколько этапов, вначале с помощью анализатора цепей KEYSIGHT 5061B, который работал в амплитудно-частотном формате, измеряли амплитудно-частотные характеристики $S_{12}(f)$ акустических волн разных порядков, генерируемых в пластинах на соответствующих частотах $f_n = v_n / \lambda$ (n – порядок акустической волны, v_n – ее скорость, λ – длина волны). Измерения проводились в режиме аппаратного подавления электромагнитной наводки. Использование отсечки электромагнитной наводки в приборе KEYSIGHT 5061B также позволяло сравнить амплитудно-частотные характеристики разных волн $S_{12}(f)$ и отклики волн $\Delta S_{12}(t)$ и $\Delta \varphi(t)$, т.е. изменения вносимых потерь S_{12} и фазы φ при изменении электропроводности жидкости. При этом сравнение абсолютных значений полной фазы φ на выходе разных акустических образцов было невозможно ввиду различия электронной составляющей полной фазы φ , меняющейся при изменении длины соединительных проводков, положения образцов в держателе и качества электрических контактов.

В качестве тестируемых жидкостей с переменной электропроводностью σ и слабо меняющимися вязкостью η и диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{ж}$ были использованы дистиллированная вода, и водные растворы NaCl с различной концентрацией соли. Это позволяло варьировать электропроводность в диапазоне 0...10 См/м при слабых изменениях вязкости (менее 13%), плотности (менее 8%) и диэлектрической постоянной (менее 1%) [87]. Значение электропроводности раствора определяли из табличных данных по известным массам воды и NaCl.

Значения вносимых потерь S_{12} и фазы волны φ , соответствующие дистиллированной воде (200 мг), были приняты в качестве исходных.

Изменения ΔS_{12} и $\Delta\varphi$ с электропроводностью σ и вязкостью η измерялись как амплитудный и фазовый отклики волны на соответствующее воздействие: величина ΔS_{12} обуславливалась дополнительным поглощением волны α , а значение $\Delta\varphi$ – уменьшением ее скорости Δv ($\varphi = 2\pi fL/v$, L – расстояние между преобразователями). Значения ΔS_{12} и $\Delta\varphi$, измеренные для разных акустических волн и пластин, сравнивали друг с другом и находили наилучшие. При этом величина фазы менялась с изменением температуры. Следовательно, ее необходимо было контролировать. Тогда как величина амплитуды практически не зависит от изменения температуры, а значит термостабилизация пьезоэлектрической пластины и жидкости в данном случае не обязательна [91, 92].

Сравнение полученных экспериментальных данных с расчетными данными показало следующее.

Влияние электропроводности жидкости на характеристики волн в пластинах видно из данных, приведенных на рисунке 1.13, где измерения выполнены для пластины $128^\circ\text{YX LiNbO}_3$ толщиной $h = 500$ мкм, преобразователей с периодом $\lambda = 300$ мкм и акустической волны со скоростью $v_0 = 11.34227$ м/с, парциальными смещениями на свободной поверхности $\{u_1, u_2, u_3\} = \{1, 0.25, 1\}$, коэффициентом электромеханической связи $k^2=250 \times 10^{-4}$ и частотой $f = 36.926$ МГц. На рисунке 1.13(а) показана амплитудно-частотная характеристика этой акустической волны для разных жидкостных нагрузок, располагаемых между ВШП. Подавление электромагнитной наводки составляет около 35 дБ, увеличение вносимых потерь из-за нанесения жидкостей не превышало 5 дБ.

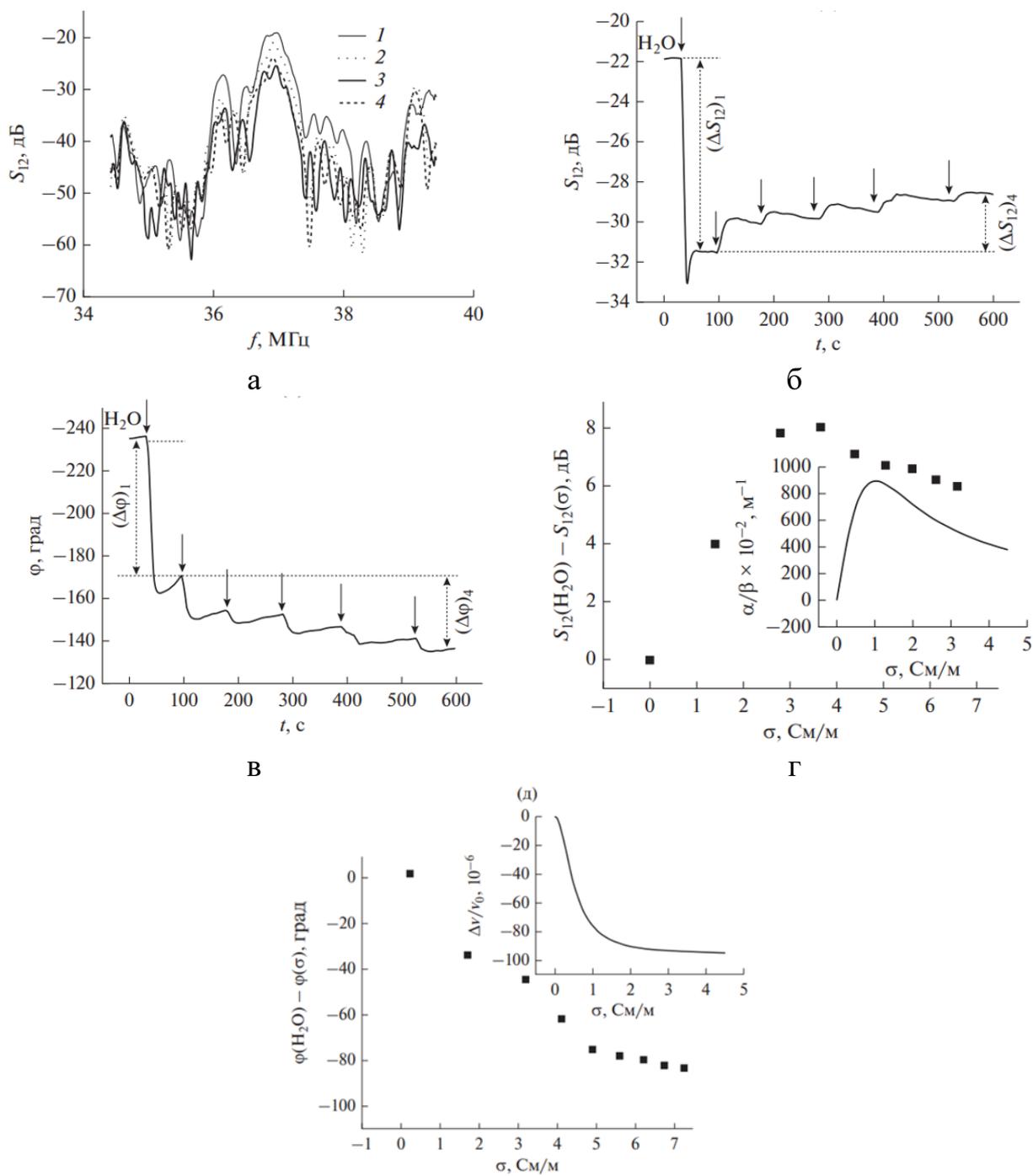


Рисунок 1.13. Характеристики акустической волны в пластине при воздействии различных жидкостных нагрузок: а – АЧХ (1 – на воздухе, 2 – с 200 мг H_2O , 3 – с шестью каплями $NaCl$ (40 мг) в 200 мг воды, 4 – с чистым глицерином), б, в – отклики, г–д – калибровочные кривые; на вставках (г), (д) – рассчитанные зависимости.

Отклики той же волны при последовательном увеличении электропроводности жидкости показаны на рисунке 1.13(б) и 1.13(в). В

начальный момент времени ($0 < t < 20$ с), когда кювета содержит только дистиллированную воду с нулевой электропроводностью σ , амплитудная и фазовая характеристики волны не испытывают каких-либо изменений. При добавлении в воду первой же капли раствора NaCl, влекущем за собой увеличение электропроводности, наблюдается резкое изменение вносимых потерь S_{12} и фазы волны φ (10 с $< t < 100$ с).

Последующие увеличения электропроводности ($t > 100$ с) уменьшают значение S_{12} , т.е. увеличивают амплитуду волны, и увеличивают значение φ , т.е. уменьшают ее фазовую скорость v . В результате зависимость $v(\sigma)$ имеет вид обычной экспоненциально убывающей функции (рисунок 1.13(д)), характерной для акустоэлектронного взаимодействия, а зависимость $S_{12}(\sigma)$ является необычной (рисунок 1.13(г)) – она асимметрична относительно максимума в отличие от таковой для поверхностных акустических волн в пьезоэлектрических полупроводниках [93]. При этом вид экспериментальных зависимостей $v(\sigma)$ и $S_{12}(\sigma)$ качественно совпадает с рассчитанными для той же акустической волны по формулам (1.3), (1.4) (см. вставки на рисунках 1.13(г), 1.13(д)).

Учитывалось, что ввиду своей функциональной зависимости фазовый отклик при соответствующей калибровке позволяет однозначно определять значение электропроводности исследуемой жидкости, а амплитудный – имеет одинаковую величину для двух значений электропроводности, поэтому одно из них должно быть исключено дополнительным измерением, например, с использованием второй акустической волны. По спаду и росту $\Delta\varphi$ и ΔS_{12} можно судить об увеличении или уменьшении электропроводности начального раствора. Данные таблицы 1.3 можно резюмировать следующим образом. Все волны, привлекательные для электрических измерений жидкостей, относятся к волнам высоких порядков. Среди них существуют акустические волны с большой чувствительностью по амплитуде и малой по фазе, с большой чувствительностью по фазе и малой по амплитуде, с большой чувствительностью и по амплитуде, и по фазе. Некоторые волны

являются наиболее привлекательными по совокупности параметров (в таблице 1.3 выделены жирным). Так, акустическая волна с частотой 58.46 МГц, распространяющаяся в пластине $YZ + 90^\circ \text{LiNbO}_3$ ($h = 350$ мкм, $\lambda = 200$ мкм), обладает наибольшими значениями всех четырех параметров, $(\Delta S_{12})_1$, $\Delta\phi_1$, $\Delta S_{12}/4$, $\Delta\phi/4$, характеризующими чувствительность волны к электропроводности жидкости. $(\Delta S_{12})_1$ и $\Delta\phi_1$ – амплитудный и фазовый отклики акустических волн после введения первой капли раствора NaCl; $(\Delta S_{12})_1/4$, $\Delta\phi_4/4$ – усредненные значения амплитудного и фазового откликов после введения, следующих четырех капель того же раствора (см. рисунок 1.13).

Таблица 1.3. Акустические волны в пьезоэлектрических пластинах с наиболее высокой чувствительностью к электропроводности водных растворов хлорида натрия [2*].

Пластина	h, мкм	λ , мкм	f, МГц	$(\Delta S_{12})_1$, дБ	$(\Delta S_{12})_4/4$, дБ	$\Delta\phi_{12}$, град	$\Delta\phi_4/4$, град
128°YX- LiNbO ₃	500	300	36.92	9.6	0.6	100	7
64°YX- LiNbO ₃	500	300	30.4	3.4	0.33	19	5.3
64°YX- LiNbO ₃	500	300	34.14	4.8	0.6	40	8
64°YX- LiNbO ₃	500	300	36.64	1.8	0.2	8.5	2.8
64°YX- LiNbO ₃	500	300	44.7	5.8	0.3	29	8
YZ- LiNbO ₃	500	300	45.04	8.5	0.4	59	8
YZ- LiNbO ₃	500	300	36.95	7	1.75	80	4.4
128°YX + 90°- LiNbO ₃	500	300	36.55	11	0.6	60	9.5
128°YZ- LiNbO ₃	500	200	31.18	7	0.8	64	8.5
128°YZ- LiNbO ₃	350	200	43.4	6	0.23	44	5.5
128°YZ + 30°- LiNbO ₃	350	200	34.9	6	0.65	59	6.5
41°YX + 30°- LiNbO ₃	350	200	35.925	10	0.8	67	8.8
41°YX + 30°- LiNbO ₃	350	200	33.62	15	1.5	150	15
YZ + 30°- LiNbO ₃	350	200	40.42	9	0.8	40	21.3
YZ + 60°- LiNbO ₃	350	200	40.24	18	2	102	32
YZ + 90°- LiNbO ₃	350	200	38.72	4.6	0.6	37	6.1
YZ + 90°- LiNbO ₃	350	200	52.477	23	1.4	282	14
YZ + 90°- LiNbO ₃	350	200	58.46	9.6	0.6	300	10
36°YX- LiTaO ₃	500	200	62.21	3.4	0.33	32	5
36°YX + 60°- LiTaO ₃	500	200	31.19	4.8	0.6	82	7.5
36°YX + 90°- LiTaO ₃	500	200	29	1.8	0.2	76	13

Следующим шагом по исследованию физических свойств жидкости было использование целого набора акустических волн в пластине

одновременно. Так как каждая акустическая волна в пластине имеет свой набор характеристик, было решено создать акустоэлектронный образец на основе круглой трехдюймовой пластины пьезоэлектрика [3*]. Таким образом, появлялась возможность расположить несколько линий задержки под разными углами на пластине. При этом количество зондирующих образец, находящийся в центре шайбы, акустических волн многократно увеличивается. Причем каждая акустическая волны в пластине будет отличаться по своим параметрам от любой другой из-за анизотропии пьезокристалла.

Схематическое изображение тестового образца показано на рисунке 1.14.

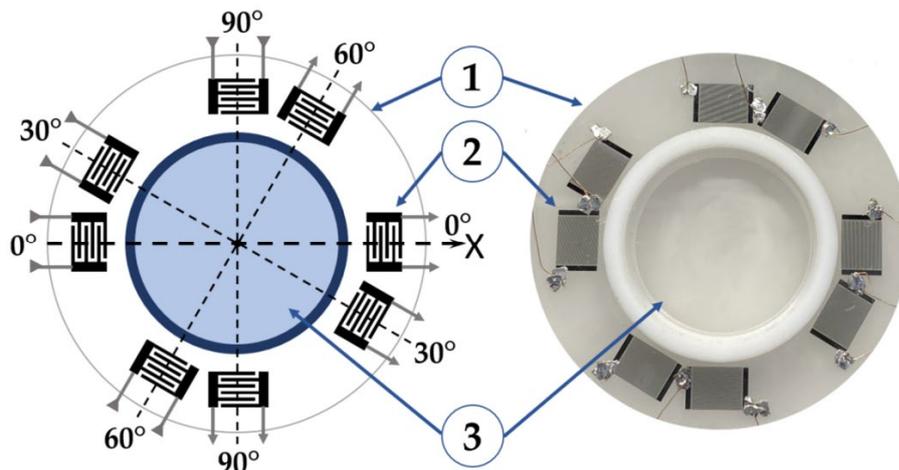


Рисунок 1.14. Схематическое изображение и фотография экспериментального образца с 4 акустическими линиями задержки, расположенными на одной пьезоэлектрической пластине; 1- пластина; 2 - ВШП; 3-жидкостная ячейка.

Он состоит из 4 линий задержки с входными и выходными ВШП, расположенными на одной пьезоэлектрической пластине под разными углами ($\Theta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$) по отношению к кристаллографической оси X (таблица 1.4). Число акустических волн в пластине, генерируемых в каждой линии, составляет около 10-15. Общее количество волн, обнаруженных в пластине, составляет 40-60. Их свойства различны. Они изменяются в зависимости от порядка волны n , направления распространения (угол Θ),

материала пластины, толщины пластины h и длины волны λ (период преобразователей).

Таблица 1.4. Характеристики линии задержки, изображенной на рисунке 1.14.

Период ВШП, мкм	Апертура ВШП, мкм	Количество пар электродов в ВШП	Расстояние между входным и выходным ВШП, мкм	Длина L , покрытая жидкостью, мкм	Толщина пластины h/λ
200	4900	20	24000	18000	1.75 или 2.5

Акустические волны в пластине распространяются под углами 0° , 30° , 60° и 90° от оси X . В качестве материала пластин в экспериментах использовались коммерчески доступные $128^\circ Y$ LiNbO₃ (углы Эйлера 0° , $37,86^\circ$, Θ), $41^\circ Y$ LiNbO₃ (0° , -49° , Θ), Y LiNbO₃ (0° , 90° , Θ) и $36^\circ Y$ LiTaO₃ (0° , -54° , Θ) с толщинами $h = 350$ и 500 мкм. Пластина имела одну шлифованную и одну полированную поверхность. На полированную поверхность в центре пластины была приклеена ячейка для жидкости из тефлона диаметром $L = 18$ мм. По окружности под углами $\Theta = 0^\circ$, 30° , 60° , 90° от оси X были расположены четыре линии задержки, каждая из которых состояла из двух ВШП, находящихся напротив друг друга. Объем жидкости, достаточный для измерений, составлял всего 100 мкл. Каждый ВШП состоял из 20 пар штырей с периодом $\lambda = 200$ мкм (Cr толщиной 100 нм и Al толщиной 1000 нм). Большое количество пар штырей (20) обеспечивает узкую полосу пропускания преобразователей (5%) и хорошее частотное разрешение волн (± 0.5 МГц) при близких скоростях v_n ($\pm 0.2 \times 10^6$ м/с). Нормированная толщина пластины, равная $h/\lambda = 350$ мкм/200 мкм = **1.75** и 500 мкм/200 мкм = **2.5** обеспечивала большое число акустических волн в каждом направлении и разнообразие волн. Различные ориентации преобразователей позволяли сравнивать "чистые" направления распространения ($\Theta = 0^\circ$, 90°), где акустические пучки всех акустических волн параллельны направлению распространения волны, т.е. угол потока энергии $\Psi_n = 0^\circ$, и "не чистые" направления распространения ($\Theta = 30^\circ$, 60°), где вектор фазовой скорости не совпадает с вектором групповой скорости $\Psi_n \neq 0^\circ$.

Для расчета угла Ψ_n для акустических волн в пластинах использовалось следующее выражение [94]:

$$\Psi_n = \arctan\left(\frac{1}{v_n}\right)\left(\frac{dv_n}{d\Theta}\right), \quad (1.5)$$

где dv_n - изменение скорости акустической волны вследствие изменения направления распространения ($d\Theta$), а Ψ_n - угол между сносом энергии акустической волны и направлением распространения на поверхности пластины. Размерность Θ , и Ψ_n в (1.5) - радианы. Расчеты Ψ_n были выполнены для первых 10 волн ($n = 0 - 9$) с использованием материальных констант [94] и хорошо зарекомендовавшего себя программного обеспечения [95]. Для расчета ориентационной зависимости $\Psi_n(\Theta)$ для каждой волны угол Θ между направлением распространения и осью X изменялся от $\Theta = 0^\circ$ (ось $+X$) до $\Theta = 180^\circ$ (ось $-X$) с шагом 3° . При этом два других угла Эйлера оставались постоянными. Для того чтобы следовать заданной волне и избежать перескока с одного решения на другое, при расчетах контролировались профили механических смещений по глубине. Это позволяло наблюдать плавную эволюцию любой исследуемой акустической волны в ходе расчетов для различных Θ . Как и для поверхностных и объемных акустических волн, расчетная зависимость $\Psi_n(\Theta)$ обусловлена анизотропией кристаллов, но в отличие от волн других типов, эта зависимость для АВП также изменяется с порядком акустической волны n и толщиной пластины h/λ [96]. Для заданной акустической волны n и угла Θ угол $\Psi_n(\Theta)$ изменяется с толщиной пластины h/λ ; а для заданной толщины пластины h/λ и угла Θ , угол $\Psi_n(\Theta)$ изменяется с порядком акустической волны n .

Акустическая линия задержки помещалась в климатическую камеру UC-20CE (TERCHU, Наньтоу, Тайвань, объем 20 л), в которой фиксировалась $T = 20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (293.15 К). Находящийся в камере образец подключался к анализатору цепей KEYSIGHT 5061B (Keysight Technologies, Санта-Роза, Калифорния, США), работающему в амплитудном (S_{12}) или фазовом (ϕ_{12})

форматах. Сначала измерялись вносимые потери (S_{12}) линии задержки в зависимости от частоты f без жидкости в ячейке ($S_{12}^{\text{воздух}}$). Это позволило получить спектр акустических волн, существующих в пластине на соответствующих частотах $f_n = v_n/\lambda$. Затем измерения S_{12} и φ_{12} проводились при поочередном внесении в ячейку эталонной (дистиллированная вода, 200 мл) и тестовой жидкостей. Это позволило обнаружить волны с наилучшей чувствительностью к тестовой жидкости, т.е. волны с большими значениями $\Delta S_{12} = S_{12}^{\text{ж}} - S_{12}^{\text{H}_2\text{O}}$ и/или $\Delta\varphi_{12} = \varphi_{12}^{\text{ж}} - \varphi_{12}^{\text{H}_2\text{O}}$. Наконец, временные изменения амплитуды $\Delta S_{12}(t)$ и фазы $\Delta\varphi_{12}(t)$ были измерены для наиболее чувствительных волн, когда капли тестовой жидкости (40 мг) поочередно вводились в ячейку с дистиллированной водой через равные промежутки времени $\Delta t \approx 100$ с. Зная массу капли, количество капель, массу дистиллированной воды в ячейке и соответствующие акустические отклики, были построены калибровочные кривые для заданной акустической волны и исследуемой жидкости. Величины получаемых экспериментально акустических откликов для различных акустических волн, пьезоэлектрических пластин и направлений распространения сравнивались между собой и лучшие из них выбирались для последующих экспериментов. Точность измерений составляла ± 0.1 дБ для S_{12} и ± 0.1 градуса для фазы.

Соответствующая блок-схема экспериментов и экспериментальной установки представлена на рисунке 1.15. Следует отметить, что сравнение целесообразно только для фазовых откликов $\Delta\varphi = \varphi^{\text{ж}} - \varphi^{\text{H}_2\text{O}}$, когда одни и те же электрические вклады в $\varphi^{\text{ж}}$ и $\varphi^{\text{H}_2\text{O}}$ взаимно компенсируют друг друга для каждого образца. Дистиллированная вода использовалась в качестве эталонной жидкости из-за ее низкой электропроводности ($\sigma < 10^{-3}$ См/м) и малой вязкости ($\eta = 1.03$ сП). В качестве тестовых жидкостей использовались водные растворы NaCl, электропроводность которых изменялась от $\sigma = 0$ (дистиллированная вода) до $\sigma = 10$ См/м (7.6 % масс. NaCl в воде) путем контролируемого изменения концентрации NaCl в воде. Вязкость (<13%), плотность (<8%) и диэлектрическая проницаемость (<1%) растворов были

практически постоянны [91] и не вносили значительного вклада в измеряемые акустические отклики.

Перекрестная чувствительность исследуемых акустических волн к вязкости жидкости η исследовалась с использованием водных растворов глицерина в качестве тестовой жидкости. Вязкость растворов контролируемо изменялась от 1 до 1490 сП путем разведения чистого глицерина водой, при этом электропроводность $\sigma < 10^{-3}$ См/м, плотность ρ и диэлектрическая проницаемость $\epsilon^{\text{ж}}$ тестовой жидкости оставались постоянными в пределах $\pm 10\%$ и давали пренебрежимо малые вклады в соответствующий акустический отклик.

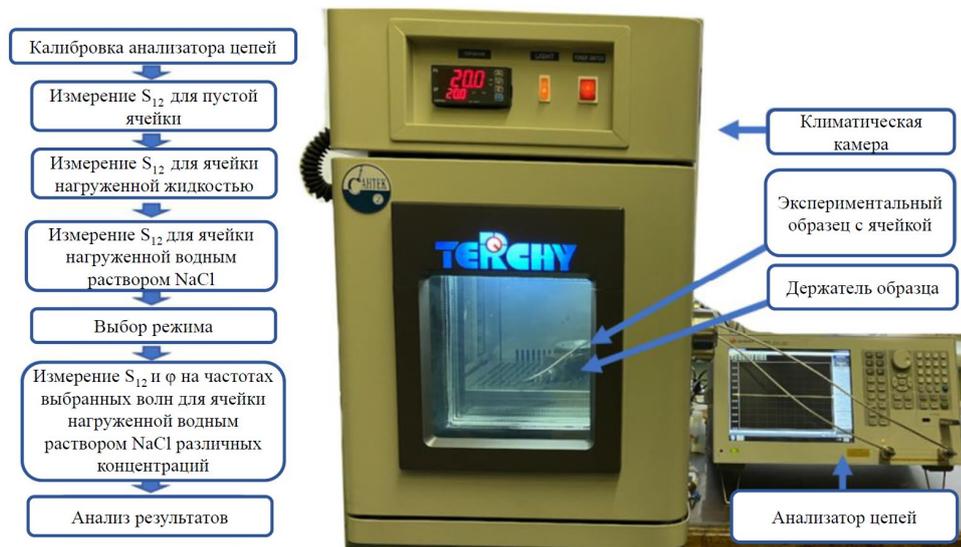


Рисунок 1.15. Алгоритм эксперимента и схематический вид экспериментальной установки.

Числовые данные для σ , η , ρ и $\epsilon^{\text{ж}}$ получаемых водных растворов глицерина определялись по [87]. Изготовление растворов осуществлялось путем смешивания компонентов в ультразвуковом диспергаторе в течение примерно 5 мин. Погрешность в весовых концентрациях составляла около $\pm 1\%$. Перекрестная чувствительность образцов к температуре изучалась путем их нагрева в климатической камере UC-20CE от $T = 0$ до 55°C с шагом $\Delta T = 5^\circ \text{C}$. Вначале проводили измерение величины амплитудного отклика к температуре ΔS_{12} , для устройства без жидкости. Оказалось, что его величина мала и составляет ~ 0.1 дБ [97]. При наличии жидкости в ячейке

температурный отклик зависел от вязкости жидкости η при соответствующей температуре T . В результате была измерена температурная зависимость вязкости $\eta(T)$ для данной жидкости. Точность измерений составляла $\pm 20\%$. Результаты измерений сравнивались с ранее полученными численными данными

Полученные результаты представлены на рисунках 1.16 – 1.21 и в таблицах 1.5 и 1.6.

Рисунки 1.16 и 1.17 демонстрируют важную особенность акустического зондирования электропроводных жидкостей, а именно, результаты измерений зависят от расположения жидкости на пластине. Когда жидкость находится на всем пути распространения волны, включая области над ВШП (рисунок 1.16б, вставка), уровень вносимых потерь $S_{12}(f)$ изменяется из-за большой электромагнитной утечки (горизонтальный уровень на рисунке 1.16а), а фаза φ уменьшается с ростом электропроводности σ (рисунок 1.16б). При $\varphi \sim 1/v$ такое поведение фазы указывает на частичное замыкание торца пластины.

С другой стороны, когда электропроводная жидкость находится только между преобразователями (рисунок 1.17б - врезка), электромагнитная утечка на 15 дБ ниже акустического сигнала. При этом частотная зависимость вносимых потерь $S_{12}(f)$ не искажается (рисунок 1.17а), а фаза φ увеличивается с ростом электропроводности σ (рисунок 1.17б). Это свидетельствует об уменьшении скорости акустической волны v при соответствующих граничных условиях [98, 99]. Учитывая эту особенность, все измерения в настоящей работе выполняются с жидкостью, локализованной, как показано на рисунке 1.17а (между ВШП).

На рисунке 1.18 показаны типичные спектры акустических волн в исследованных пьезоэлектрических пластинах с различными направлениями распространения волны (углами Θ). Для $\Theta = 0^\circ$ (ось X) и $\Theta = 90^\circ$ (перпендикулярно оси X) все волны являются "чистыми", т.е. направления распространения волн параллельны волновому вектору, а углы потока энергии Ψ_n равны нулю для всех типов волн. Напротив, для направлений

распространения $\Theta = 30^\circ$ и $\Theta = 60^\circ$ от оси X направления распространения волны не совпадают с направлениями переноса энергии ("не чистые" направления), т.е. углы потока энергии Ψ_n не равны нулю для большинства акустических волн. Значения углов Ψ_n варьируются от -13° до $+13^\circ$ в зависимости от порядка волны n (рисунок 1.19, таблица 1.5).

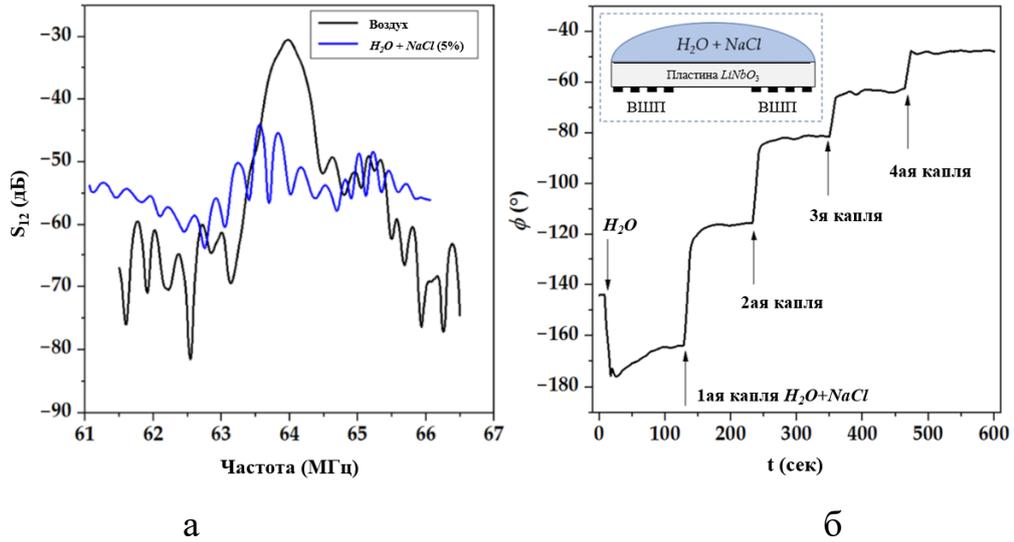


Рисунок 1.16. Вносимые потери S_{12} (а) и фаза ϕ (б), измеренные для воздуха (без жидкости) и проводящих жидкостей ($H_2O + NaCl$ (5%)) с σ от 0 до 6 См/м, нанесенных по всему пути распространения (30 мм). Пластина: $128^\circ YX LiNbO_3$, $h = 500$ мкм. $f = 63.9$ МГц, $\lambda = 200$ мкм. Тестовые жидкости: дистиллированная вода H_2O (200 мг) и дистиллированная вода (200 мг) с каплями 0.9% $NaCl$ (40 мг) в воде (стрелки).

В результате каждый ВШП излучает акустические волны не только на разных частотах (поскольку $f_n = v_n/\lambda$, где λ - один и тот же период ВШП для всех волн, а v_n -разный для всех волн), но и под разными углами Ψ_n от волнового вектора β , т.е. подобно вееру (рисунок 1.20).

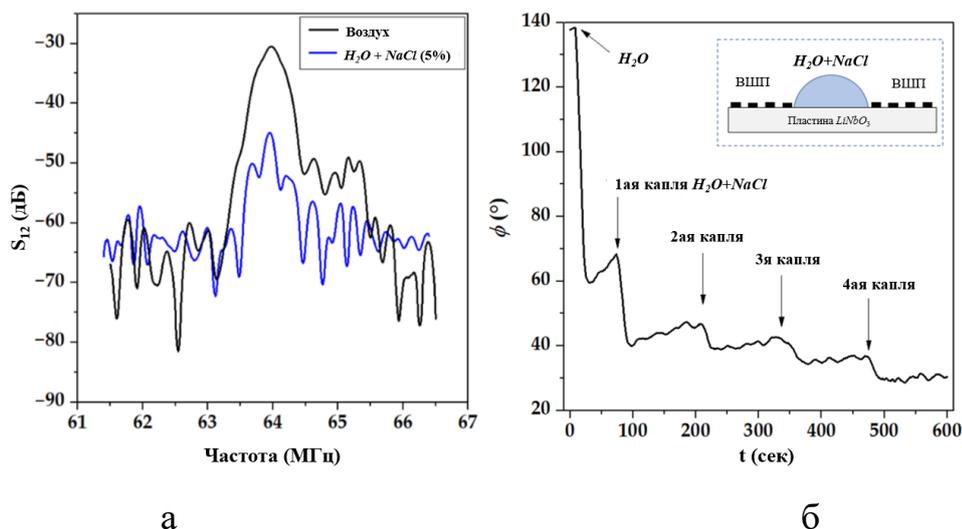


Рисунок 1.17. Вносимые потери S_{12} (а) и фаза ϕ (б), измеренные для воздуха (без жидкости) и проводящих жидкостей ($H_2O + NaCl$ (5%)) с σ от 0 до 6 См/м, нанесенных только между преобразователями (18 мм). Пластина: $128^\circ YX LiNbO_3$, $h = 500$ мкм. $f = 63.9$ МГц, $\lambda = 200$ мкм. Тестовая жидкость: дистиллированная вода H_2O (200 мг) и дистиллированная вода (200 мг) с каплями 0.9% NaCl (40 мг) в воде (стрелки).

Таблица 1.5. Фазовые скорости v_n , углы потока энергии Ψ_n , собственные частоты f_n для первых пяти волн в пластине $128^\circ Y LiNbO_3$ с нормированной толщиной $h/\lambda = 1.75$ ($\Theta = 30^\circ$) [3*].

n	v_n , м/с	Ψ , град.	f_n , МГц
0	3721.9	-13.1	18.6
1	3804.95	-8.9	19.0
2	4013.36	-0.1	20.0
3	4272.1	2.7	21.4
4	4678.26	-6.8	23.4

В этом случае часть энергии пучка может не проходить полностью через выходные преобразователи, что увеличивает вносимые потери S_{12} в линиях задержки. Например, волна $n = 0$ при $\Theta = 0^\circ$ имеет $\Psi_n = 0^\circ$ и $S_{12}^{\text{воздух}} = 30$ дБ, а при $\Theta = 30^\circ$ $\Psi_n = -13^\circ$ и $S_{12}^{\text{воздух}} = 56$ дБ (рисунок 1.19). Тем не менее, "не чистые" волны также могут быть использованы для зондирования жидкости, в частности, для электрических измерений. Волны имеют различные отклики $\Delta\phi_{12} = \phi_{12}^{\text{ж}} - \phi_{12}^{H_2O}$ и $\Delta S_{12} = S_{12}^{\text{ж}} - S_{12}^{H_2O}$ для всех направлений распространения.

Таблица 1.6. Акустические волны в пластинах с повышенной чувствительностью к электропроводности жидкости, измеренные для различных пластин и направлений распространения [3*].

Пластина	Θ , град.	h/λ	f , МГц	ΔS_1 , дБ	$\Delta S_4/4$, дБ	$\Delta\phi_1$, град.	$\Delta\phi_4/4$, град.
128°Y- LiNbO ₃	90°	2.5	36.55	11	0.6	60°	9.5°
128°Y- LiNbO ₃	0°	1.75	31.18	7	0.8	64°	8.5°
128°Y- LiNbO ₃	0°	1.75	43.4	6	0.23	44°	5.5°
128°Y- LiNbO ₃	30°	1.75	34.9	6	0.65	67°	6.5°
41°Y- LiNbO ₃	30°	1.75	35.925	10	0.8	67°	8.8°
41°Y- LiNbO ₃	90°	1.75	33.62	15	1.5	150°	10°
Y- LiNbO ₃	30°	1.75	40.42	9	1.8	40°	21.3°
Y- LiNbO ₃	60°	1.75	40.24	18	2	102°	32°
Y- LiNbO ₃	90°	1.75	38.72	4.6	0.6	37°	6.1°
Y- LiNbO ₃	90°	1.75	52.48	23	1.4	282°	14°
Y- LiTaO ₃	90°	1.75	58.46	24	2.1	300°	10°
36°Y- LiTaO ₃	0°	2.5	62.21	14	0.8	32°	5°
36°Y- LiTaO ₃	60°	2.5	31.19	8.7	0.75	82°	7.5°
36°Y- LiTaO ₃	90°	2.5	29	10	1	76°	13°

На рисунке 1.21 показаны типичные зависимости вносимых потерь S_{12} и фазы ϕ акустических волн от пошагового увеличения электропроводности жидкости. В начале ($t < 0$ с), когда ячейка содержит дистиллированную воду в качестве опорной жидкости с $\sigma = 0$ См/м, амплитуда и фаза волны постоянны ($S_{12}, \phi_{12} = \text{const}$). Когда в воду вводится первая капля электропроводной жидкости (первая вертикальная стрелка), электропроводность раствора каплей воды σ увеличивается от 0 до 2.8 См/м, и оба отклика ($\Delta S_{12}, \Delta\phi_{12}$) немедленно и заметно изменяются: амплитуда акустической волны уменьшается (затухание увеличивается), а фаза волны увеличивается (скорость уменьшается).

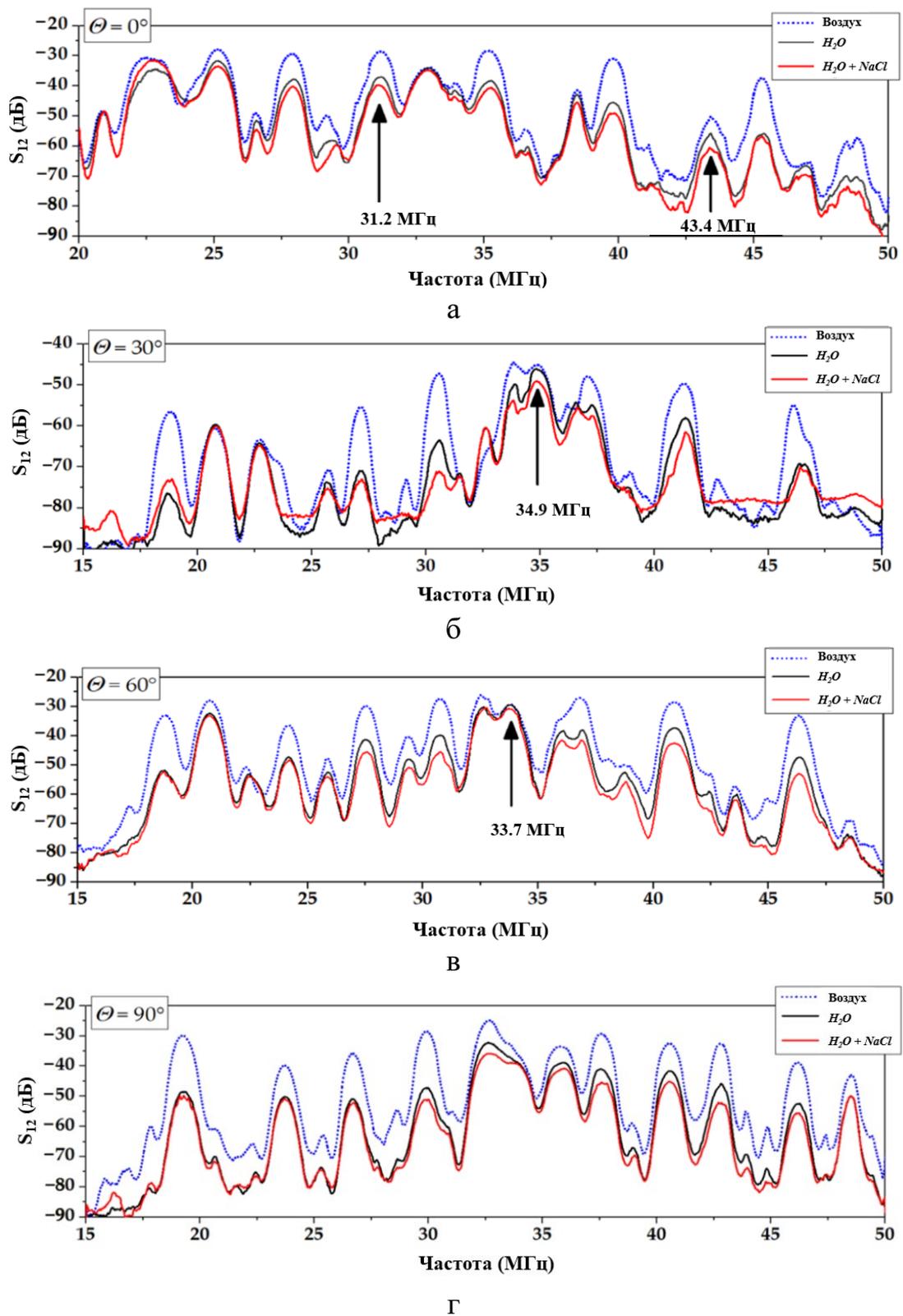


Рисунок 1.18. Вносимые потери S_{12} линий задержки с различными направлениями распространения, измеренные для различных нагрузок ($L = 18$ мм). Пластина: 128° Y-LiNbO₃, $h/\lambda = 1.75$ ($h = 350$ мкм, $\lambda = 200$ мкм). Направления распространения: $\Theta = 0^\circ$ (а), 30° (б), 60° (в) и 90° (г) от оси X. Нагрузки: пунктирные линии – воздух; черные линии – дистиллированная

вода ($\sigma = 0$ См/м, 200 мг); красные линии водный раствор NaCl ($\sigma = 6$ См/м, 200 мг). Жирные стрелки соответствуют акустическим волнам с наибольшей чувствительностью к электропроводности жидкости для каждого направления распространения.

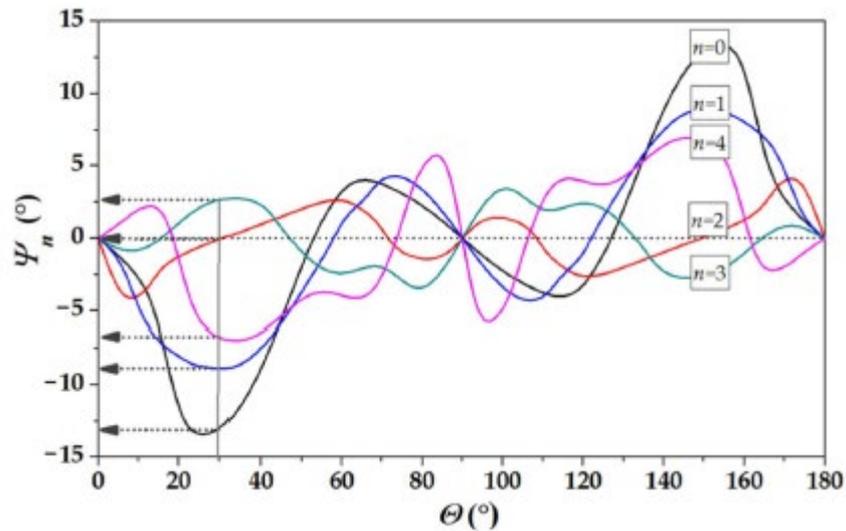


Рисунок 1.19. Ориентационная зависимость углов потока энергии Ψ_n для первых пяти волн, распространяющихся в пластине 128° Y LiNbO₃ с нормированной толщиной $h/\lambda = 1.75$ ($h = 350$ мкм, $\lambda = 200$ мкм). Стрелками указаны углы Ψ_n для направления $\Theta = 30^\circ$ от оси X.

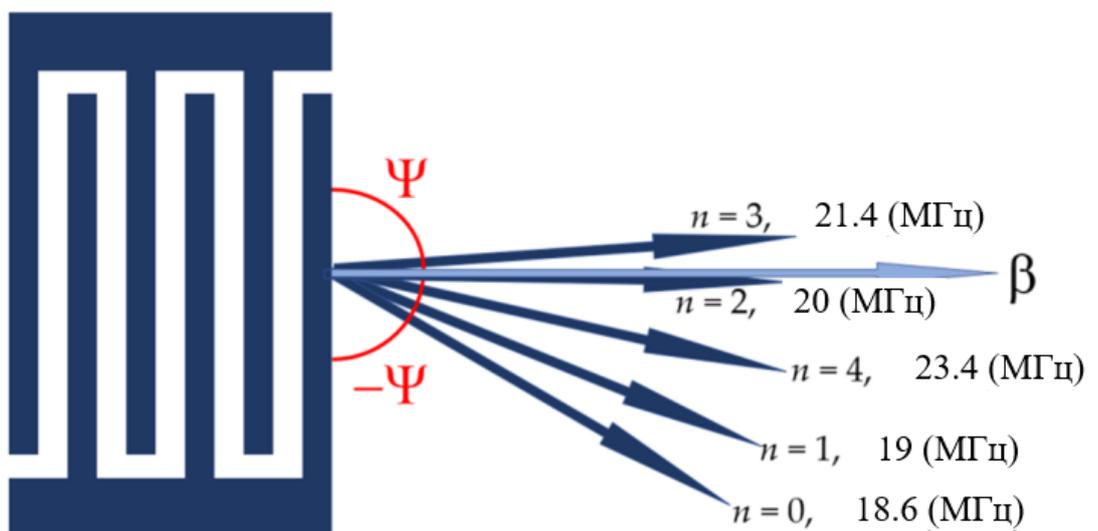


Рисунок 1.20. Схематическое изображение излучения потока энергии от ВШП на поверхности пластины для волн Лэмба различных порядков n (в соответствии с таблицей 2).

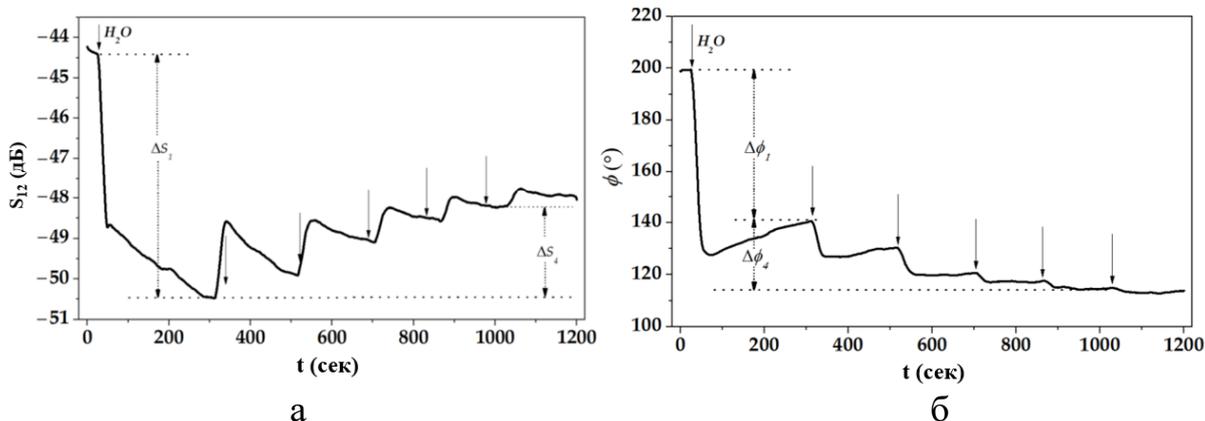


Рисунок 1.21. Временные зависимости вносимых потерь S_{12} (амплитуда) (а) и фазы ϕ (скорость) (б) от пошагового увеличения электропроводности жидкости σ (вертикальные стрелки). Пластика: 128° УХ LiNbO_3 , $h = 350$ мкм, $\lambda = 200$ мкм. $f = 34.9$ МГц, направление распространения $\Theta = 30^\circ$ от оси X. Контрольная жидкость: дистиллированная вода (200 мг, $t < 0$ с). Тестовая жидкость: дистиллированная вода (200 мг) с каплями 0.9% $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, по 40 мг (вертикальные стрелки, $0 < t < 1200$ с).

Следующие капли электропроводной жидкости (остальные четыре вертикальные стрелки слева направо) приводят к дальнейшему увеличению электропроводности σ раствора с 2.8 до 6.8 См/м и уменьшению затухания волны ($\Delta S_4 / 4$ в среднем) и ее скорости ($\Delta \phi_4 / 4$ в среднем). Подобное поведение присуще всем акустическим волнам, пьезоэлектрическим пластинам и направлениям распространения волн, изученным в работе. Наиболее привлекательные из них представлены в таблице 1.6.

Из таблицы 1.6 видно, что

(i) волны с повышенной электрической чувствительностью существуют как для "чистых" ($\Theta = 0^\circ, 90^\circ$), так и для "не чистых" ($\Theta = 30^\circ, 60^\circ$) направлений распространения,

(ii) величина амплитудных откликов акустических волн достигает до $\Delta S_{12} = 24$ дБ или 8.6 дБ/(См/м) для первого добавления капли и $\Delta S_4 / 4 = 2.1$ дБ или 0.5 дБ/(См/м) для последующих четырех добавлений в среднем,

(iii) соответствующие фазовые отклики акустических волн достигают величин $\Delta \phi_4 / 4 = 300^\circ$ или 107° /(См/м) и $(\Delta \phi_4 / 4) = 21.3^\circ$ или 5.3° /(См/м),

(iv) большие амплитудные отклики могут сопровождаться малыми фазовыми откликами и наоборот, хотя согласно формулам (1.3) и (1.4) обе акустические характеристики должны возрастать и убывать синхронно, следуя коэффициентам электромеханической связи k^2 ,

(v) существует несколько типов акустических волн с хорошим сочетанием всех четырех параметров зондирования (ΔS_{12} , $\Delta S_4/4$, $\Delta \varphi_{12}$ и $\Delta \varphi_4/4$). Две из них обнаружены вдоль направлений распространения $\Theta = 60^\circ$ и $\Theta = 90^\circ$ (выделены жирным в Таблице 1.6) в одной и той же пластине Y среза LiNbO_3 .

На рисунке 1.22 представлены экспериментально полученные калибровочные кривые изменения полных потерь ΔS_{12} и фазы $\Delta \varphi$ акустического сигнала, а также нормированного затухания α/β от вязкости и проводимости исследуемой жидкости. Анализ показал, что калибровочные кривые для вязкости η (рисунок 1.22а,г) характерны для волн, колеблющихся на ультразвуковых частотах [40, 41]. Они почти линейны для малых η , когда жидкость ведет себя как идеальная (ньютоновская), и переходят к насыщению для больших η , когда жидкость ведет себя как твердое тело. Калибровочные кривые этих же величин для электропроводности σ (рис.1.22 б, д) также типичны для акустических волн в этом частотном диапазоне [99, 100]. Скорость акустической волны монотонно уменьшается с ростом σ , а акустическое затухание сначала резко возрастает, приближается к максимуму и, наконец, медленно падает до нуля при больших σ . В то же время акустоэлектрическое затухание имеет важную особенность несимметричности относительно максимума затухания, как уже отмечалось в разделе 1.4.

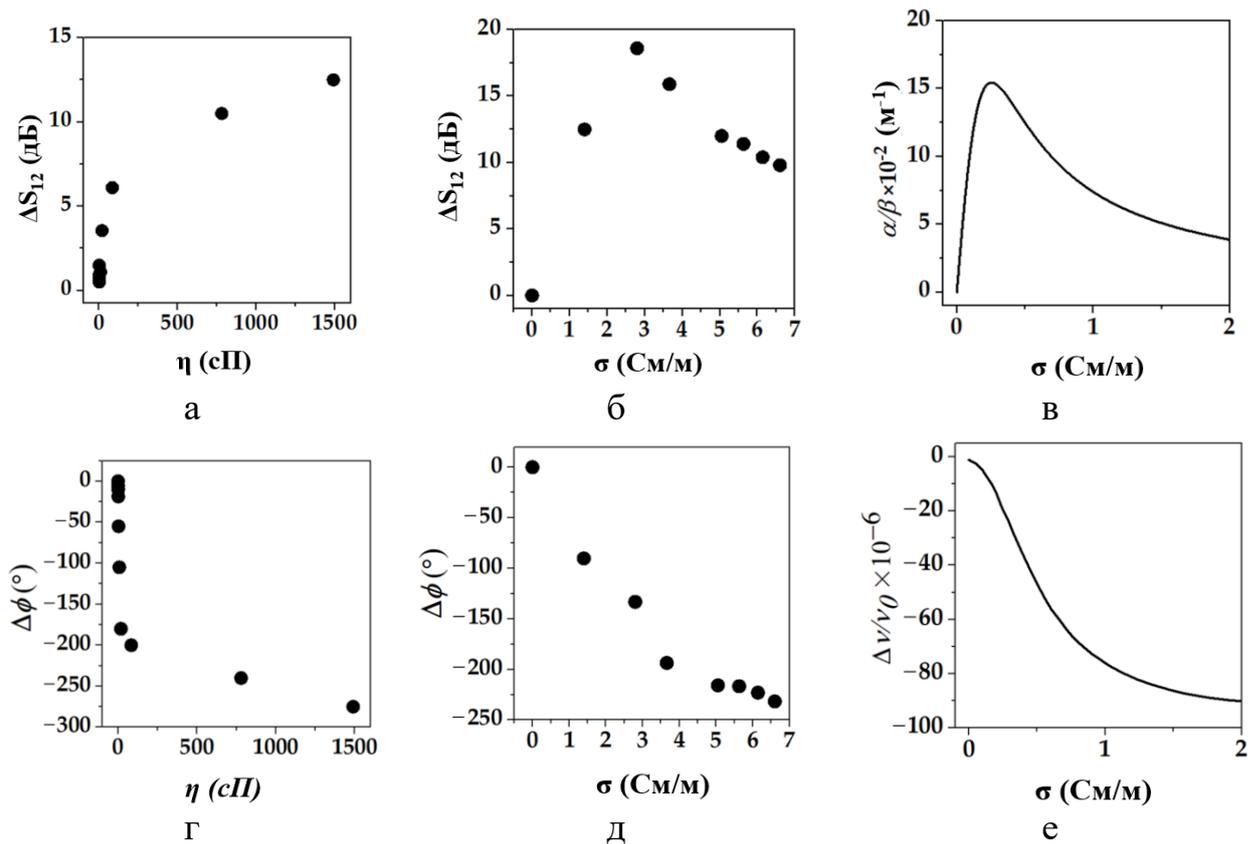


Рисунок 1.22. Калибровочные кривые для наиболее чувствительной акустической волны по отношению к вязкости жидкости (а, г) и электропроводности жидкости (б, д), измеренным при 20°C . Точки – экспериментальные данные, сплошные линии (в, е) - численные результаты, рассчитанные по формулам (1.6) и (1.7). $f = 40.24 \text{ МГц}$, $\lambda = 200 \text{ мкм}$, $v = 8.176 \text{ м/с}$, $k^2 = 110 \times 10^{-4}$, напряжения смещения $\{u_1, u_2, u_3\} = \{1, 0.1, 0.5\}$. Пластина: Y LiNbO_3 , $h/\lambda = 1.75$, $\epsilon_{\text{пл}} = 34\epsilon_0$. Направление распространения $\Theta = 60^\circ$. Жидкости: водные растворы глицерина и NaCl , $\epsilon_{\text{ж}}/\epsilon_0 = 79.3$. Диаметр ячейки $L = 18 \text{ мм}$.

В отличие от поверхностных акустических волн, распространяющихся в контакте с проводящей пленкой, где кривая $\Delta S_{12}(\sigma)$ симметрична относительно своего максимума [101], аналогичная кривая для проводящей жидкости несимметрична (рисунок 1.22в). Это делает диапазон определяемых значений шире: для фазовой характеристики диапазон измерений ограничен примерно 5 См/м (рисунок 1.22д), а для амплитудной характеристики он расширяется до $10\text{-}15 \text{ См/м}$ (рисунок 1.22б). Это свойство

качественно согласуется с численными данными, рассчитанными по формулам (1.3) и (1.4) (рис. 1.22в, е).

Из-за особой зависимости фазы акустического сигнала от электропроводности жидкости σ (рис. 1.22д), фазовые измерения дают однозначное значение σ для соответствующей проводимости. С другой стороны, фазовый отклик зависит от температуры и требует тщательной стабилизации температуры. И наоборот, амплитудный отклик ΔS_{12} практически не зависит от температуры, но из-за наличия его максимума при определенном значении электропроводности жидкости σ (рисунок 1.22б) он дает одновременно два разных значения σ для каждого ΔS_{12} . Таким образом, требуются дополнительные измерения, чтобы уточнить необходимое значение электропроводности.

Максимальный диапазон акустических измерений составляет 0-10 См/м для фазовых откликов и 0-20 См/м для амплитудных откликов. Объем тестового образца в обоих случаях составляет около 100 мкл.

Таким образом, проведенный анализ показал, что при использовании в качестве звукопровода сильных пьезоэлектриков типа ниобата или танталата лития чувствительность различных типов акустических волн в них к электропроводности жидкости (рис. 1.22б,д) в целом сопоставима с чувствительностью к вязкости жидкости (рис. 1.22а,г). Волны, обеспечивающие селективное определение электропроводности, на фоне присутствия вязкостной нагрузки обнаружены не были.

1.5. Исследование механических и температурных свойств суспензий при помощи объемных акустических волн

Ранее уже говорилось о необходимости создания новых методов контроля и исследования жидкостей, а также необходимости усовершенствование уже используемых методов и датчиков. Кроме того, для теоретического анализа распространения акустических волн различных типов в жидкости или в пьезоэлектрических звукопроводах, контактирующих

с жидкостью, необходимо знать параметры жидкой среды (упругие модули, вязкость, акустические температурные параметры и т.д.)

Методы для анализа свойств жидкостей, основанные на акустических волнах, применяются во многих отраслях науки и техники. При этом используются различные типы акустических волн, такие как ОАВ [102 - 105], SH ПАВ [40, 61, 106 – 108], волны Лэмба и горизонтально-сдвиговые акустические волны в пластинах нулевого (SH_0) и более высоких порядков (SH_n) [11, 40, 109], а также волны в слоистых средах и структурах [110]. Кроме того, щелевые волны могут использоваться для исследования свойств жидких сред [111, 112]. С помощью этих волн можно измерять модули упругости, плотность и вязкость как чистых жидкостей, так и жидких смесей для различных применений.

В данном разделе диссертации в качестве модельных жидкостей используются некоторые неполярные жидкости и суспензии (вазелиновое масло (ВМ), вазелиновое масло + микрочастицы активированного угля (ВМ+АУ), вазелиновое масло + сорбитан моноолеат (ВМ+SPAN80)). Для исследования их акустических и температурных свойств используются продольные ОАВ. Данный метод давно известен и широко применяется во всем мире. Однако, информация о свойствах упомянутых модельных жидкостях в литературе отсутствует, а как уже говорилось во введении свойства подобных жидкостей также необходимо контролировать.

Схематический вид (а) и фотография (б) используемого устройства на продольных объемных акустических волн (LOAB) представлены на рисунке 1.23 [7*]. Образец состоит из двух пар входных (1) и выходных (2) преобразователей, а также ячейки для исследуемой жидкости, изготовленной из плавленого кварца (3). Пластины PZT-17 (ОАО “Научно-исследовательский институт “ELPA”, Москва, Россия), вибрирующие по толщине, используемые в качестве электромеханических преобразователей для генерации и приема LOAB на частоте $f_L = 13$ МГц, имеют диаметр 10.5 мм. Преобразователи приклеивались к ячейке с помощью эпоксидной смолы,

которая обеспечивала хороший акустический контакт в диапазоне температур от -25°C до $+90^{\circ}\text{C}$. Толщина стенок ячейки d и расстояние между ними, соответствующее длине прохождения акустической волне в жидкости $l_{\text{ж}}$, составляло 1.5 мм и 5.3 мм соответственно. Следует отметить, что с увеличением длины прохождения волны в жидкости возмущение жидкости стенками ячейки уменьшается, в то время как затухание звука увеличивается. Поэтому было важно найти баланс между этими двумя факторами при каждом измерении. Две пары преобразователей ввода-вывода, расположенных в верхней и нижней частях контейнера (3), позволяли контролировать однородность жидкости по всей глубине.

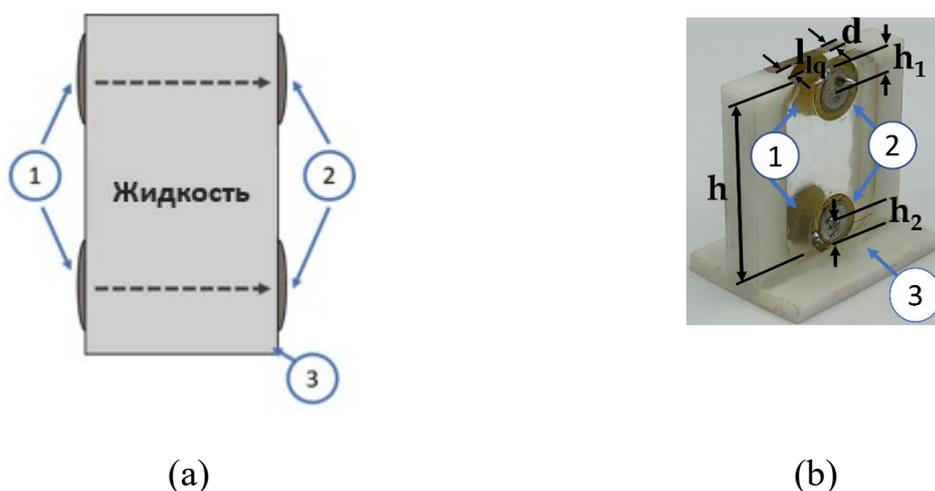


Рисунок 1.23. Схематический вид (а) и фотография (б) измерительной ячейки на основе LOAB для определения характеристик жидкости: входные преобразователи (1), выходные преобразователи (2), ячейка с толщиной стенок $d = 1.5$ мм (3), $l_{\text{ж}} = 5.3$ мм, $h = 30$ мм, $h_1 = h_2 = 4$ мм, $f_L = 13$ МГц.

Образцы жидкости, исследованные в данной работе, были приготовлены с использованием вазелинового масла, таблеток активированного угля и сорбитана моноолеата SPAN80. Взвешивание компонентов производилось с помощью весов CAUW-220d (CAS, Республика Южная Корея).

Вазелиновое масло с различной концентрацией угольного порошка (20, 40 и 60 мг/мл) получали тем же методом, что и в Разделе 1.1. Смесь вазелинового масла с SPAN80 была приготовлена путем механического

перемешивания компонентов с использованием ультразвукового диспергатора МЭЛФИЗ мэф93.1 (МЭЛФИЗ, Россия). Фотографии жидкостей, использованных в экспериментах, показаны на рисунке 1.24.



Рисунок 1.24. Фото жидкостей, используемых в эксперименте.

Конструкция (рисунок 1.23) помещалась в климатическую камеру емкостью 20 литров (UC-20CE, Тайвань). Температура изменялась от -25°C до $+90^{\circ}\text{C}$ с разрешением 1°C . Входной (1) и выходной (2) преобразователи подключались к анализатору цепей KEYSIGHT E5061B, который работает в амплитудно-временном формате $S_{12}(\tau)$ (S_{12} – вносимые потери), а τ – время).

Измерения проводили следующим образом. Вначале вносимые потери S_{12} измеряли в амплитудно-временном формате в зависимости от температуры T (рисунок 1.25). На основе этих измерений определялись временные задержки между входным и выходным датчиками в воздухе ($\tau_{\text{воздух}}$) и в жидкости $\tau_{\text{ж}} = \tau_{\text{воздух}} - 2d/V_L^Q$. Здесь $2d = 3$ мм - толщина двух стенок ячейки, а $V_L^Q = 5960$ м/с - скорость LOAB в стенках из расплавленного кварца [113]. Используя измеренное $\tau_{\text{ж}}(T)$, температурный коэффициент задержки ($\text{TKZ}_L^{\text{ж}}$) LOAB в жидкости определяется как [41, 94, 114]

$$\text{TKZ}_L^{\text{ж}} = \frac{1}{\tau_{\text{ж}}(20^{\circ}\text{C})} \frac{\Delta\tau_{\text{ж}}}{\Delta T}. \quad (1.6)$$

Точность измерения τ находится в пределах $\pm 0,05$ мкс.

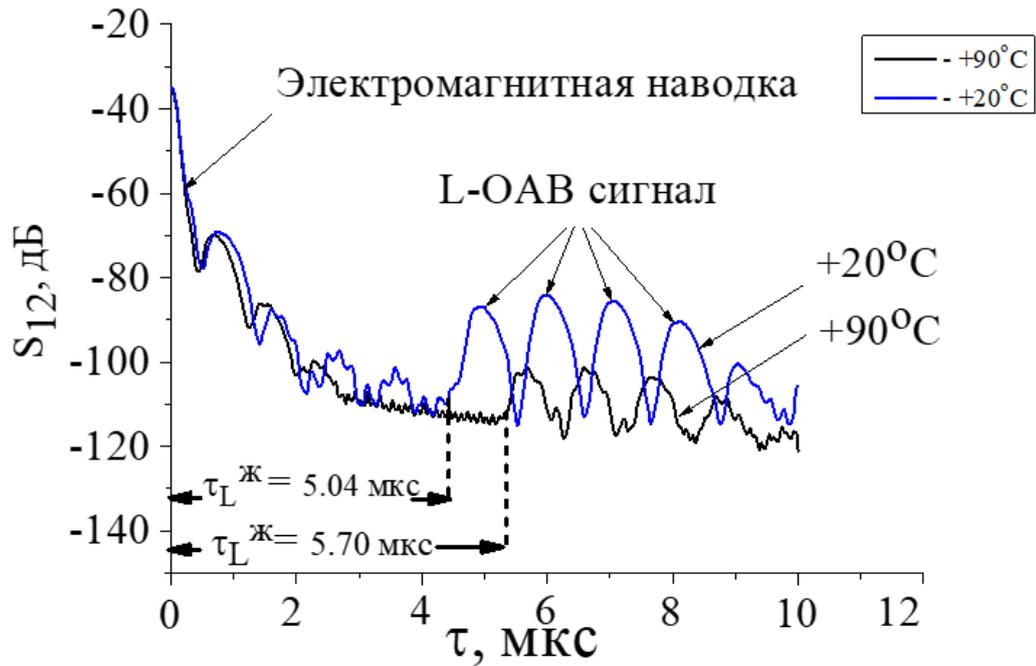


Рисунок 1.25. Вносимые потери S_{12} в зависимости от временной задержки τ , измеренной при $+90^{\circ}\text{C}$ и $+20^{\circ}\text{C}$ для вазелинового масла.

На втором этапе, используя измеренную зависимость $\tau_{\text{ж}}(T)$, была определена температурная зависимость скорости LOAB $V_L^{\text{ж}}(T) = \tau_{\text{ж}}(T)/l_{\text{ж}}$ и температурный коэффициент скорости $\text{TKV}_L^{\text{ж}}$. [41, 94]

$$\text{TKV}_L^{\text{ж}} = \frac{1}{V_L^{\text{ж}}(20^{\circ}\text{C})} \frac{\Delta V_L^{\text{ж}}}{\Delta T}. \quad (1.7)$$

Из-за небольшого значения ($0.55 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$) расширения стенок ячеек предполагалось, что расстояние между стенками ячеек из плавленного кварца $l_{\text{ж}}$ оставалось постоянным при всех температурах.

Зная $\text{TKЗ}_L^{\text{ж}}$ и $\text{TKV}_L^{\text{ж}}$, температурный коэффициент расширения жидкости $\frac{1}{l_{\text{ж}}} \frac{\Delta l_{\text{ж}}}{\Delta T}$ и плотность $\frac{1}{\rho_{\text{ж}}} \frac{\Delta \rho_{\text{ж}}}{\Delta T}$ жидкости были определены по формуле (1.8) и (1.9) соответственно для одной и той же жидкости [41, 94].

$$\frac{1}{l_{\text{ж}}} \frac{\Delta l_{\text{ж}}}{\Delta T} = \text{TKЗ}_L^{\text{ж}} + \text{TKV}_L^{\text{ж}}, \quad (1.8)$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{ж}}} \frac{\Delta \rho_{\text{ж}}}{\Delta T} = -3 \frac{1}{l_{\text{ж}}} \frac{\Delta l_{\text{ж}}}{\Delta T}. \quad (1.9)$$

Температурная зависимость модуля упругости $C_{11}^{\text{ж}}(T)$ и его температурного коэффициента $\text{TKC}_{11}^{\text{ж}}$ получены с использованием формул (1.10) и (1.11) соответственно в предположении, что изменение плотности

жидкости $\rho_{ж}$, мало по сравнению с изменением модуля упругости $C_{11}^{ж}$ при любой температуре. Это предположение будет обосновано ниже.

$$C_{11}^{ж}(T) = (V_L^{ж}(T))^2 \times \rho_{ж}(T), \quad (1.10)$$

$$TKC_{11}^{ж} = \frac{1}{C_{11}^{ж}(20^{\circ}C)} \frac{\Delta C_{11}^{ж}}{\Delta T}. \quad (1.11)$$

Наконец, затухание LOAB в жидкости определялось как

$$\alpha_{lq}(T) = \frac{S_{12}^{ж} - S_{12}^Q}{l_{ж}}. \quad (1.12)$$

где $S_{12}^{ж}$ - вносимые потери, измеренные в присутствии жидкости между преобразователями. S_{12}^Q - это вносимые потери обусловленные стенками ячейки из расплавленного кварца, клея и преобразователей.

Все эти значения были измерены независимо для одного и того же материала стенки, преобразователей, клея, расстояния между преобразователями и температуры с использованием ячейки из плавленного кварца толщиной $2d$ и без какой-либо жидкости.

В результате экспериментальный метод позволил получить семь физических параметров жидкости, таких как $V_L^{ж}(T)$, $TKV_L^{ж}$, $TKZ_L^{ж}$, $\frac{1}{l_{ж}} \frac{\Delta l_{ж}}{\Delta T}$, $\frac{1}{\rho_{ж}} \frac{\Delta \rho_{ж}}{\Delta T}$, $C_{11}^{ж}(T)$, $TKC_{11}^{ж}$ и $\alpha_{ж}(T)$, используя однократное измерение времени задержки LOAB в жидкости при разных температурах. Для проверки метода были проведены измерения с использованием дистиллированной воды с плотностью 1000 кг/м^3 при $20^{\circ}C$ [91].

Дистиллированная вода исследовалась при температурах от $-5^{\circ}C$ до $+90^{\circ}C$, поскольку она замерзает при $\sim -10^{\circ}C$. Вазелиновое масло, с другой стороны, не замерзает по крайней мере до $-25^{\circ}C$, и поэтому его исследовали при температурах от $-25^{\circ}C$ до $+90^{\circ}C$.

Точность измерений представлена в таблице 1.7.

Результаты измерений для дистиллированной воды с использованием описанного метода представлены в таблице 1.7. Эти результаты согласуются (в пределах погрешностей измерений) с численными и другими

экспериментальными данными, доступными для воды [87, 115, 116]. Вода - единственная жидкость, которая имеет положительное значение $TKV_L^ж$.

Таблица 1.7. Сравнение физических свойств дистиллированной воды, измеренных с использованием описанного метода, и точности измерений [7*].

Жидкость	$V_L^ж$ (20°C) км/с	$TKV_L^ж$ ppm/°C	$TKЭ_L^ж$ ppm/°C	$\frac{1}{\rho_ж} \frac{\Delta \rho_{лж}}{\Delta T}$ ppm/°C	$C_{11}^ж$, (20°C) ГПА	$TKC_{11}^ж$ ppm/°C	$\alpha_ж(20°C)$ дБ/мм
H ₂ O	1.52 ^[наш]	+2700 ^[наш]	-2500 ^[наш]	-210 ^[наш]	2.0 ^[наш]	5000 ^[наш]	0.36 ^[наш]
	1.48 ^[115]	+2600 ^[116]	-2450 ^[116]	-110 ^[87]	2.2 ^[115]	4800 ^[87]	0.41 ^[116]
Точность	± 0.1	±100	±100	±200	±0.2	±200	± 0.05

На рисунке 1.26 показано типичное поведение вносимых потерь S_{12} в зависимости от временной задержки τ , измеренное при различных температурах T для чистого вазелинового масла. Первый сигнал, с левой стороны, представляет собой электромагнитную наводку, которая передается от входного преобразователя к выходному со скоростью света. Второй сигнал слева представляет собой акустическую волну, которая распространяется от входного преобразователя к выходному со скоростью продольной объёмной акустической волны LOAB. Все остальные сигналы справа от второго являются отражениями LOAB внутри стенок ячейки. Можно видеть, что при повышении температуры все акустические сигналы смещаются в сторону больших значений τ . Это указывает, что скорость LOAB $V_L^ж$ в вазелиновом масле уменьшается с повышением температуры T , и соответствующий температурный коэффициент является отрицательным. Кроме того, амплитуда сигналов уменьшается с повышением температуры, поскольку эпоксидный клей становится мягче и увеличивает величину вносимых потерь S_{12} .

Температурные зависимости τ , $V_L^ж$ и $C_{11}^ж$ для вазелинового масла являются приблизительно линейными во всем диапазоне температур от -25°C до +90°C (рисунок 1.26(а, б, в)). Следовательно, соответствующие

температурные коэффициенты $TKV_L^{\text{ж}}$, $TKZ_L^{\text{ж}}$ и $TKC_{11}^{\text{ж}}$ практически не зависят от температуры.

С другой стороны, акустическое затухание α_{lq} в вазелиновом масле зависит как от температуры, так и вязкости [3*] (рисунок 1.27, г). Можно видеть, что α_{lq} увеличивается при низких температурах, когда вязкость масла высока, и оно уменьшается при более высоких температурах, когда вязкость масла ниже. Кроме этого, таблица 1.7 показывает, что температурный коэффициент плотности $(\frac{1}{\rho_{\text{ж}}} \frac{\Delta \rho_{\text{ж}}}{\Delta T})$ намного ниже, чем значения $TKV_L^{\text{ж}}$ и $TKZ_L^{\text{ж}}$. Наконец, значения $TKV_L^{\text{ж}}$ и $TKZ_L^{\text{ж}}$ в вазелиновом масле намного выше, чем у большинства твердых веществ (около 100 частей на миллион/°C). Этот факт позволяет проводить измерения $TKV_L^{\text{ж}}$ и $TKZ_L^{\text{ж}}$ с точностью $\pm 10\%$.

В данной главе в ходе эксперимента контролировались однородность суспензий на основе вазелинового масла. Для этого использовались две пары преобразователей, размещенных на верхней и нижней частях ячейки (рисунок 1.23). Измерения показали идентичные результаты для как верхней, так и нижней частей образцов. Это указывает на то, что как чистые жидкости, так и жидкости с примесями однородны по всей глубине, и на результаты измерений не влияет положение датчиков в пределах погрешности эксперимента, указанной в таблице 1.7.

Результаты измерений для вазелинового масла, смешанного с наночастицами активированного угля, представлены в таблице 1.8 и на рисунке 1.27. Как можно видеть, большинство физических параметров смеси увеличивались с увеличением концентрации наночастиц. Увеличение составляет около 55% для затухания $\alpha_{\text{ж}}$, приблизительно 40% для $TKV_L^{\text{ж}}$, $TKZ_L^{\text{ж}}$ и $TKC_{11}^{\text{ж}}$, и около 10% для $V_L^{\text{ж}}$ и ρ .

Результаты измерений для вазелинового масла с SPAN80 представлены в таблице 1.9 и на рисунке 1.28. Подобно частицам активированного угля, большинство физических параметров смеси масла и SPAN80 увеличиваются с увеличением концентрации SPAN80.

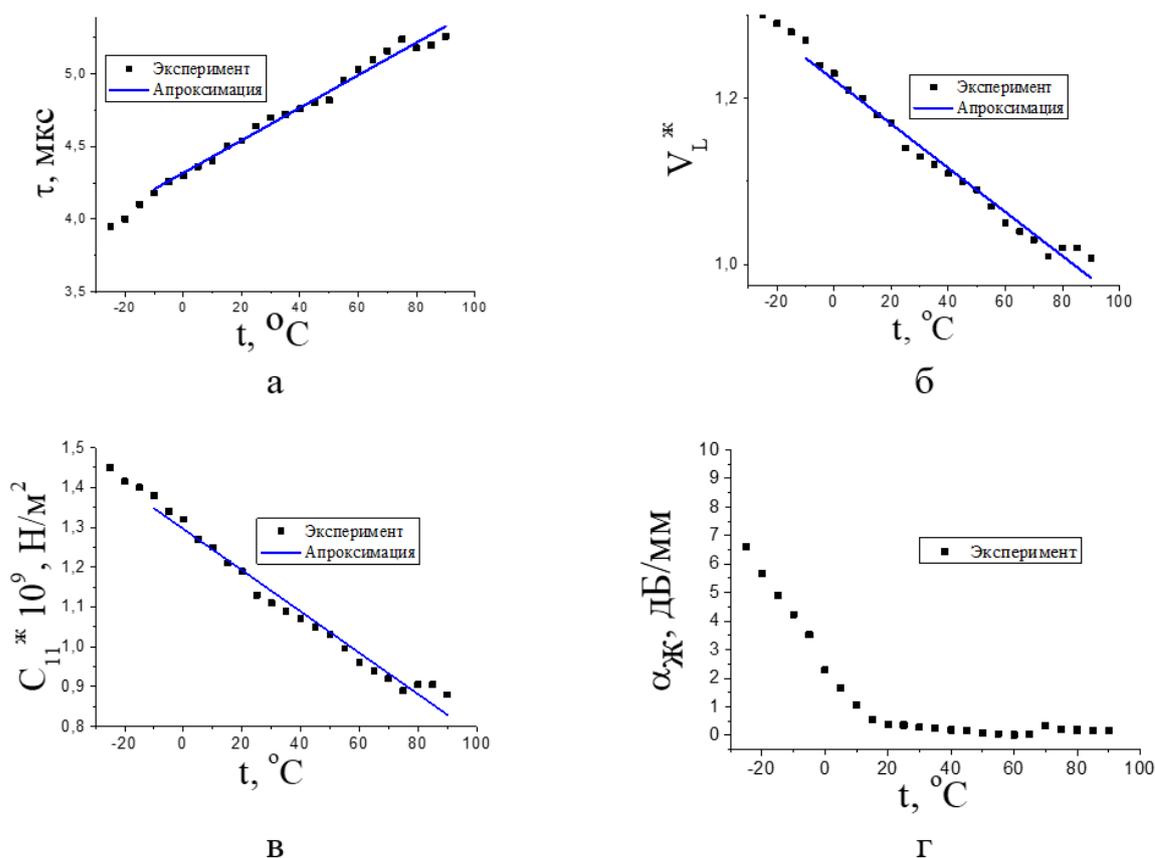


Рисунок 1.26. Зависимость температурных характеристик вазелинового масла.

Увеличение составляет приблизительно 30% для $TKV_L^ж$, $TKZ_L^ж$, $TKC_{11}^ж$ и около 10% для $V_L^ж$ и ρ . В то же время, в отличие от наполнителя из активированного угля, акустическое затухание $\alpha_ж$ в смеси уменьшается с увеличением концентрации SPAN80, и снижение составляет примерно 30%.

Таким образом продольная объемная акустическая волна (LOAV) является полезным инструментом для многопараметрического анализа жидких проб в объеме 1 мл.

Для рассматриваемых веществ видно, что в случае смеси вазелинового масла и наночастиц активированного угля температурные коэффициенты увеличиваются с увеличением концентрации наполнителя и достигают насыщения примерно на 60мг/мл. Напротив, для вазелинового масла,

смешанного с SPAN80, насыщение этих физических параметров происходит при концентрации 20 мг/мл.

Таблица 1.8. Физические свойства чистого вазелинового масла и вазелинового масла с микрочастицами активированного угля, измеряли с использованием описанного метода [7*].

Жидкость	$V_L^ж$ (20°C) км/с	ρ (20°C) кг/м ³	$C_{11}^ж$ (20°C) ГПа	$TKV_L^ж$ ppm/°C	$TKЗ_L^ж$ ppm/°C	$\frac{1}{\rho_{ж}} \frac{\Delta\rho_{ж}}{\Delta T}$ ppm/°C	$TKC_{11}^ж$ ppm/°C	$\alpha_{ж}$ (20°C) дБ/мм
ВМ	1.19	850	1.20	-2300	+2400	+300	- 4350	0.38
ВМ + 20 мг/мл АУ	1.25	855	1.34	-2700	+ 2900	+600	-5500	0.49
ВМ + 40 мг/мл АУ	1.29	860	1.43	-2900	+ 3150	+750	-6050	0.55
ВМ + 60 мг/мл АУ	1.3	865	1.46	-3000	+ 3200	+600	-6200	0.6

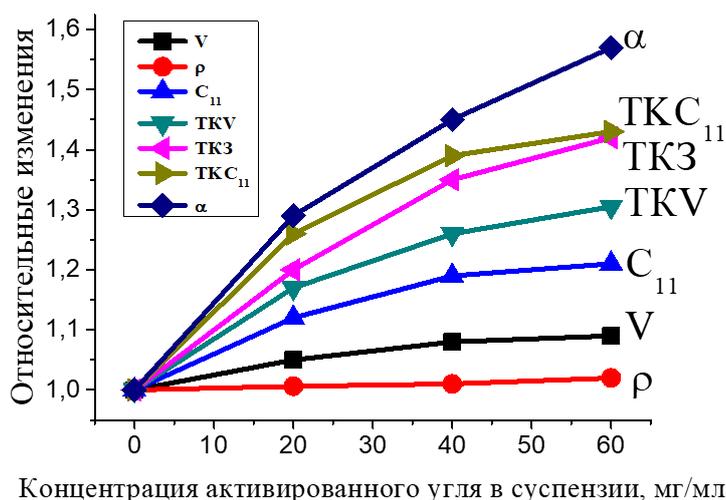


Рисунок 1.27. Относительные изменения параметров смеси вазелинового масла с различной концентрацией наночастиц активированного угля (АУ), нормализованных к значению каждого параметра, измеренного при 20°C.

Для рассматриваемых веществ видно, что в случае смеси вазелинового масла и наночастиц активированного угля температурные коэффициенты увеличиваются с увеличением концентрации наполнителя и достигают насыщения примерно на 60 мг/мл.

Таблица 1.9. Физические свойства чистого вазелинового масла и вазелинового масла, смешанного с SPAN80, измеряли с использованием описанного метода [7*].

Жидкость	V_L^* (20°C) км/с	ρ (20°C) кг/м ³	C_{11}^* (20°C) ГПа	TKV_L^* ppm/°C	$TK3_L^*$ ppm/°C	TR_{lq} ppm/°C	TKC_{11}^* ppm/°C	$\alpha_{ж}$ (20°C) дБ/мм
ВМ	1.19	850	1.20	-2300	+2400	+300	- 4350	0.38
SPAN80	1.39	990	1.90	-2450	+2550	+300	- 5590	0.28
ВМ+ 20 мг/мл SPAN80	1.38	878	1.670	-2380	+2770	-	-5550	0.27
ВМ+ 40 мг/мл SPAN80	1.37	876	1.645	-2720	+2870	+450	-5530	0.27
ВМ+ 60 мг/мл SPAN80	1.37	865	1.625	-2960	+3020	+180	-5500	0.25

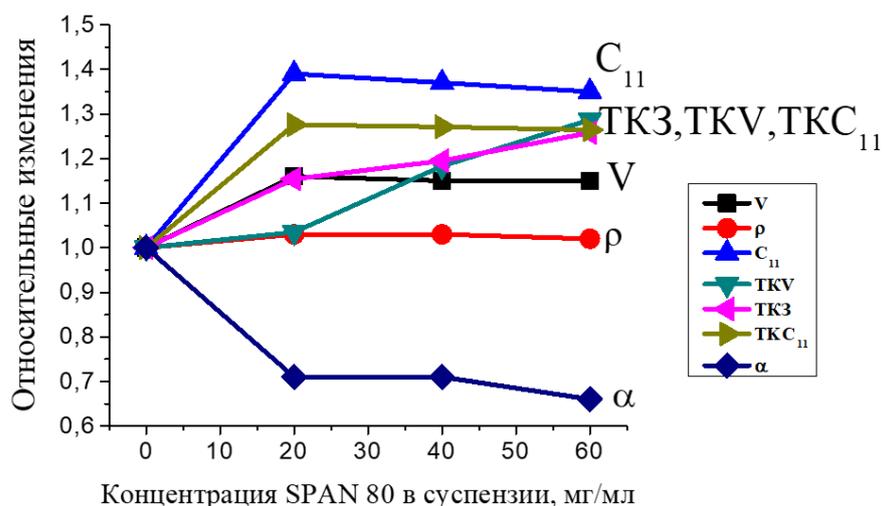


Рисунок 1.28. Относительные изменения параметров смеси вазелинового масла в зависимости от концентрации SPAN80, нормированные на значения каждого параметра, измеренного при 20°C.

Напротив, для вазелинового масла, смешанного с SPAN80, насыщение этих физических параметров происходит при концентрации 20 мг/мл. Это различие можно отнести к различным механизмам взаимодействия парафинового масла с наночастицами активированного угля или SPAN80. В случае смеси с вазелиновым маслом и наночастицами взаимодействие является преимущественно механическим, приводящим к образованию

суспензии. Напротив, при добавлении SPAN80 происходит сольватация. Разница в свойствах получаемых жидкостей очевидна при измерениях затухания волн при изменении концентрации наполнителя. В смеси с наночастицами затухание увеличивается из-за рассеяния на примесях. Во втором случае затухание уменьшается из-за а снижения вязкости раствора по мере увеличения концентрации SPAN80.

Значения температурных коэффициентов для дистиллированной воды и вазелинового масла с наночастицами активированного угля и SPAN80 значительно выше (2000 - 3000 ppm/°C) по сравнению с таковыми для твердых материалов (~100 ppm/°C). Это связано с меньшим взаимодействием между молекулами жидкости, что позволяет им более свободно перемещаться при различных температурах.

Акустическое затухание $\alpha_{ж}$ также подходит для определения характеристик жидкости, поскольку оно зависит от различных факторов и специфично для каждой жидкости. В частности, для смеси парафинового масла с наночастицами активированного угля или SPAN80 ослабление в первую очередь обусловлено вязкостью смеси.

Выводы:

Таким образом, можно сделать следующие выводы по первой главе.

Показано [5*], что диэлектрическая проницаемость неполярных жидкостей слабо возрастает с добавлением микрочастиц активированного угля (АУ) и сорбитана моноолеата SPAN80 (на десятые доли). Сопротивление суспензии при добавлении АУ снижается на 2 порядка, а при добавлении SPAN80 на 3 порядка для вазелинового масла. Сопротивление силиконового масла при добавлении микрочастиц активированного угля уменьшается на 2 порядка. Частотная зависимость характеристик глицерина усиливается при добавлении SPAN80, что связано со свойствами сорбитана моноолеата SPAN80.

Показано, что предложенный акустический метод, основанный на волнах в пластинах с поляризацией в форме эллипса [4*, 10*], лежащего

параллельно граням поверхности пластины пьезоэлектрика, подходит для исследования механических свойств полярных и неполярных жидкостей. Оптимальные вязкости жидкостей для исследования находятся в диапазоне от 1 до 100 сП. Чувствительность метода на впервые использованной акустической волне в пластине с эллиптической поляризацией в плоскости пластины к вязкости меняется с вязкостью и составляет 0.3 дБ/сП при $\eta = 1-20$ сП, 0.12 дБ/сП при $\eta = 20-100$ сП и 0.015 дБ/сП при $\eta = 100-1500$ сП. Измерения вязкости для всех неполярных жидкостей кроме силиконового масла с добавками показали увеличение вязкости. Результаты для силиконового масла и микрочастиц активированного угля возможно связаны с изменением микроструктуры масла и изменением его текучести. Тогда как молекулы вазелинового масла более жестко связаны между собой, следовательно, действие той же концентрации микрочастиц угля менее выражено.

Показано, что квазипродольные волны Лэмба с поляризацией в плоскости звукопровода и отсутствием нормальной компоненты смещения перпендикулярной к плоскости звукопровода, также существуют в слоистой структуре, состоящей из непьезоэлектрической пластины Si и пьезоэлектрических пленок ZnO (AlN) [6*, 9*]. Как и в случае пьезоэлектрических пластин, эти волны обладают повышенной чувствительностью к вязкости жидкости и пониженной чувствительностью к электропроводности жидкости.

Разработан оригинальный метод, основанный на использовании обнаруженных квазипродольных волн Лэмба с поляризацией в плоскости звукопровода и отсутствием нормальной компоненты механического смещения к его поверхности, избирательно чувствительных к вязкости жидкости. Эти волны имеют амплитудный выходной сигнал с чувствительностью 0.26 дБ/сП при $\eta = 1-20$ сП, 0.087 дБ/сП при $\eta = 20-100$ сП и 0.013 дБ/сП при $\eta = 100-1500$ сП. Отклики этих волн на электропроводность жидкости (от 0 до 2 См/м) на два порядка меньше по

сравнению с откликами на вязкость. Температурные характеристики датчиков на воздухе практически равны нулю, но при покрытии жидкостью они повышаются в зависимости от свойств жидкости. Зависимость вязкости жидкости от температуры измеряется тем же методом.

По сравнению с эталонной структурой на основе кварцевой пластины без покрытия, акустические волны, распространяющиеся в структурах, обладают такой же чувствительностью к вязкости и температуре, но меньшей чувствительностью к электропроводности жидкости (0.12 дБ против 0.2 дБ при $\sigma = 0 - 1.4 \text{ См/м}$).

Полученные результаты показали возможность создания акустических датчиков вязкости жидкости на основе многослойных структур. Набор возможных волн с различной поляризацией, фазовыми скоростями, коэффициентами электромеханической связи и затуханиями расширяет возможности разработки акустических датчиков, селективно реагирующих только на вязкость жидкости.

Показано [2*, 3*], что при измерении электрических характеристик жидкостей с помощью акустических волн в пластинах сильных пьезоэлектриков предпочтительным является измерение фазы волны, так как такой способ обеспечивает однозначное определение электропроводности исследуемой жидкости. Однако фаза сильно зависит от температуры и требует ее постоянства в процессе измерений; она также неприменима к неравновесным процессам, сопровождаемым выделением или поглощением тепла. Напротив, изменение вносимых потерь акустических волн в пластине практически не зависит от температуры и может применяться к неравновесным процессам. Однако, оно имеет одинаковую величину для двух значений электропроводности. В связи с этим одно из этих значений должно быть исключено дополнительным измерением, например, с использованием второй акустической волны.

Показано, что селективное измерение электропроводности жидкости затруднено из-за перекрестной чувствительности волн к диэлектрическим

свойствам $\epsilon_{\text{ж}}$ и вязкости η жидкости. Тем не менее, при известных и/или слабо меняющихся $\epsilon_{\text{ж}}$ и η электропроводность может быть селективно измерена в диапазоне 0...10 См/м. Чувствительность волн в пластинах достигает 0.4 дБ/(См/м) по амплитуде и 4.4°/(См/м) по фазе акустического сигнала. Требуемый объем пробы составляет не более 200...500 мкл.

Показано, что электромагнитная утечка между входным и выходным преобразователями заметно возрастает из-за электропроводности жидкости, большое увеличение акустоэлектрического затухания может сопровождаться малым уменьшением фазовой скорости, и наоборот.

С помощью акустического метода, основанного на использовании продольных объемных акустических волн (LOAB) показано, что, измеряя время задержки и амплитуду колебаний при различных температурах в течение одного экспериментального цикла для каждой жидкости, можно отличить одну жидкость от другой, включая жидкости с различными примесями. В отличие от других методов, посвященных той же теме, этот метод впервые позволяет одновременно определить семь параметров жидкости в одном образце и за один экспериментальный цикл. Это повышает надежность идентификации жидкости. Метод подходит как для полярных, так и для неполярных жидкостей.

Приведенные данные измерений для дистиллированной воды согласуются с численными и другими экспериментальными данными, имеющимися для воды (в пределах допустимых погрешностей измерений). Впервые были определены семь параметров для чистого вазелинового масла и вазелинового масла, смешанного с наночастицами активированного угля и SPAN80. Было показано, что акустические свойства этих смесей зависят не только от концентрации примесей, но и от их химических свойств.

В то же время одним из существенных недостатков использования объемных акустических волн для измерений при различных температурах является изменение параметров преобразователей, клеев и контактов преобразователя с образцом в зависимости от температуры. Чтобы свести к

минимуму эту проблему, необходимо провести дополнительные измерения без использования жидкости при тех же температурах, используя те же датчики, клеи и контактные материалы.

Глава 2. Исследование влияния электропроводности жидкости на характеристики акустических волн в структуре «пьезоэлектрическая пластина – воздушный зазор – жидкость»

Описанный метод определения электропроводности жидкости в первой главе имеет серьёзный недостаток – перекрестную чувствительность акустической волны в пластине к физическим и электрическим характеристикам жидкости, а именно к $\epsilon_{ж}$, ρ и η . Так как в настоящее время активно разрабатываются бесконтактные методы определения электропроводности, было предложено механически разделить пластину пьезоэлектрика и жидкую среду. Однако, в данном случае наблюдается ряд проблем, которые необходимо решить:

1. Подбор такой пьезоактивной акустической волны, чтобы она сопровождалась проникновением электрического поля волны на достаточное расстояние от поверхности пластины в воздушную среду;
2. Параллельное расположение поверхности пьезоэлектрической пластины относительно поверхности жидкости (избавление от мениска).

Известно [47], что пьезоактивность акустической волны в пластине определяется квадратом коэффициента электромеханической связи:

$$k^2 = \frac{2(v-v_m)}{v}, \quad (2.1)$$

где v – скорость акустической волны в пластине с электрически открытыми поверхностями, а v_m – скорость акустической волны в пластине с одной электрически закороченной поверхностью.

В данной главе проведен теоретический анализ распространения акустической волны нулевого порядка с поперечно-горизонтальной поляризацией в структуре «УХ пластина ниобата лития – воздушный зазор – жидкость с произвольной электропроводностью». На основании полученных результатов создан экспериментальный образец и разработан метод

бесконтактного определения электропроводности жидкости, работоспособность которого была подтверждена экспериментально.

2.1. Влияние электропроводности жидкости на характеристики акустических волн в структуре «пьезоэлектрическая пластина – воздушный зазор – жидкость»

Рассмотрим распространение поперечно-горизонтальной акустической волны в пластине нулевого порядка (SH_0) в структуре «пьезоэлектрик – воздушный зазор – жидкость с произвольной электропроводностью» (рисунок 2.1). Как известно [47], данная волна обладает наибольшей пьезоактивностью в YX ниобате лития. Это послужило основанием для выбора данной волны в качестве зондирующего элемента. Приведенные в работе [94] материальные постоянные для ниобата лития использовались при расчетах характеристик SH_0 волны в вышеуказанной структуре.

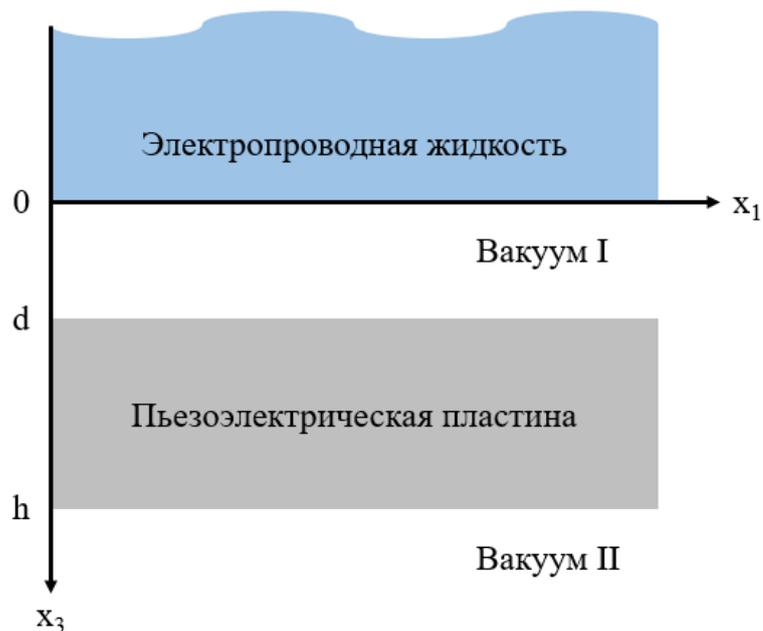


Рисунок 2.1. Геометрия задачи. Волна распространяется вдоль x_1 .

Для решения задачи запишем систему уравнений [42, 47], в которую входят: *уравнение движения упругой среды*:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}, \quad (2.2)$$

уравнения Лапласа:

$$\frac{\partial D_j}{\partial x_j} = 0 \quad (2.3)$$

и уравнения состояния пьезокристалла:

$$T_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial U_l}{\partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k}, \quad (2.4)$$

$$D_j = -\varepsilon_{jk} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} + e_{jlk} \frac{\partial U_l}{\partial x_k}. \quad (2.5)$$

Здесь ρ - плотность среды, U_i - компонента механического смещения частиц, t - время, T_{ij} - компонента тензора механического напряжения, x_j - координаты, D_j - компонента вектора электрической индукции, C_{ijkl} , e_{ijk} , ε_{jk} - упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические постоянные, соответственно, Φ - электрический потенциал.

При этом используется условие квазистатического приближения: $E_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_i}$, где E_i - компонента вектора напряженности электрического поля.

Указанная выше граничная задача решалась методом, описанным в [47]. Решение представлялось в виде совокупности плоских неоднородных волн и имело вид:

$$Y_i^{pl}(x_1, t) = Y_i^{pl}(x_3) e^{j\omega t} e^{-j\frac{\omega}{v}x_1} e^{\frac{\omega}{v}\xi x_3} \exp\left[j\frac{\omega}{v}\xi x_3\right], \quad (2.6)$$

где $i = 1 \div 8$ для пьезоэлектрика, а для вакуума $i = 1$, v - фазовая скорость, ω - круговая частота акустической волны, ξ - собственные значения. Здесь введены следующие нормированные переменные:

$$Y_i^{pl} = \omega C_{11}^{pl} U_i / V, \quad Y_4^{pl} = T_{13}, \quad Y_5^{pl} = T_{23}, \quad Y_6^{pl} = T_{33}, \quad Y_7^{pl} = \omega e^{pl} \Phi / V, \quad Y_8^{pl} = e^{pl} D_3 / \varepsilon_{11}^{pl}, \quad (2.7)$$

где $i=1,2,3$; $C_{11}^{pl}, \varepsilon_{11}^{pl}$ - нормировочные материальные постоянные пьезоэлектрической среды в кристаллофизической системе координат; $e^{pl}=1$ и имеет размерность пьезоэлектрической постоянной.

Подставляя выражение (2.6) в уравнения (2.2) - (2.5), получим систему из 8-ми обыкновенных дифференциальных линейных уравнений для пьезоэлектрической среды. Систему можно записать в следующем матричном виде:

$$[A^{pl}][dY^{pl}/dx_3] = [B^{pl}][Y^{pl}]. \quad (2.8)$$

Здесь $[dY^{pl}/dx_3]$ и $[Y^{pl}]$ – 8-мерные векторы для пьезоэлектрической пластины, компоненты которых определены в соответствии с формулами (2.7). Матрицы $[A^{pl}]$ и $[B^{pl}]$ – квадратные, размером 8 x 8 для пьезоэлектрической среды.

Поскольку матрица $[A^{pl}]$ не является особенной ($\det[A^{pl}] \neq 0$), то

$$[dY^{pl}/dx_3] = [A^{pl-1}][B^{pl}][Y^{pl}] = [C^{pl}][Y^{pl}]. \quad (2.9)$$

В области вакуума электрическая индукция должна удовлетворять уравнению Лапласа:

$$\frac{\partial D_1^V}{\partial x_1} + \frac{\partial D_3^V}{\partial x_3} = 0, \quad (2.10)$$

где $D_i^V = -\varepsilon_0 \frac{\partial \Phi^V}{\partial x_i}$. Здесь индекс V обозначает величины, относящиеся к областям $d < x_3 < 0$ и $h < x_3$ а ε_0 -диэлектрическая постоянная вакуума, $i = 1, 3$.

Решение для вакуума будем искать в том же виде (2.6). В этом случае будут использоваться следующие нормированные элементы:

$$D_3^V = \frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{e_{i\alpha}^{pl}} Y_9^V, \quad \Phi^V = \frac{\omega}{v} \frac{1}{e_{i\alpha}^{pl}} Y_{10}^V. \quad (2.11)$$

Подставляя (2.6) в (2.10) получим систему из 2-х обыкновенных дифференциальных линейных уравнений вакуума. Матричный вид системы аналогичен решению для пьезоэлектрической пластины:

$$[A^V][dY^V/dx_3] = [B^V][Y^V]. \quad (2.12)$$

Здесь $[dY^V/dx_3]$, $[Y^V]$ – 2-мерные векторы для вакуума, компоненты которых определены в соответствии с формулами (2.12). Матрицы $[A^V]$, $[B^V]$ – квадратные, размером 2x2. В итоге решение ищется в виде:

$$[dY^V/dx_3] = [A^{V-1}][B^V][Y^V] = [C^V][Y^V]. \quad (2.13)$$

Запишем уравнения для жидкости. Так как жидкость является проводящей, но не контактирует с пьезоэлектрической пластиной, запишем уравнения только для электрической части взаимодействия:

- уравнение Пуассона:

$$\operatorname{div} \vec{D} = -qn, \quad (2.14)$$

где q – заряд частицы, а n – концентрация токопроводящих частиц.

- уравнение непрерывности для электрического тока:

$$\frac{\partial j_1^{\text{ж}}}{\partial x_1} + \frac{\partial j_3^{\text{ж}}}{\partial x_3} = q \frac{\partial n^{\text{ж}}}{\partial t} \Rightarrow -i \frac{\omega}{v} j_1 + \frac{\partial j_3}{\partial x_3} = i \omega q n^{\text{ж}}, \quad (2.15)$$

где $j_i^{\text{ж}}$ – плотность тока, ω – угловая частота гармонического колебания, а v – фазовая скорость распространения акустической волны. Индекс «ж» определяет принадлежность величины к жидкой среде.

- материальные уравнения для электрической индукции и тока электропроводности:

$$D_1^{\text{ж}} = -\varepsilon_{11}^{\text{ж}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = -i \frac{\omega}{v} \varepsilon_{11}^{\text{ж}} \Phi, \quad (2.16)$$

$$D_3^{\text{ж}} = -\varepsilon_{11}^{\text{ж}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_3}, \quad (2.17)$$

здесь $\varepsilon_{11}^{\text{ж}}$ - диэлектрическая проницаемость жидкой среды.

$$j_1^{\text{ж}} = -\sigma_{11}^{\text{ж}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} + q d_{11}^{\text{ж}} \frac{\partial n^{\text{ж}}}{\partial x_1} \Rightarrow j_1 = i \frac{\omega}{v} \sigma_{11} \Phi - i \frac{\omega}{v} q d_{11} n^{\text{ж}}, \quad (2.18)$$

$$j_3^{\text{ж}} = -\sigma_{11}^{\text{ж}} \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} + q d_{11}^{\text{ж}} \frac{\partial n^{\text{ж}}}{\partial x_3}, \quad (2.19)$$

$\sigma_{11}^{\text{ж}}$ – объёмная электропроводность, а $d_{11}^{\text{ж}}$ – коэффициент диффузии зарядов внутри жидкости.

Перепишем уравнение (2.14):

$$\frac{\partial D_1}{\partial x_1} + \frac{\partial D_3}{\partial x_3} = -q n^{\text{ж}} \Rightarrow -i \frac{\omega}{v} D_1 + \frac{\partial D_3}{\partial x_3} = -q n^{\text{ж}}. \quad (2.20)$$

Подставим (2.15) в (2.19):

$$-i \frac{\omega}{v} * i \frac{\omega}{v} \varepsilon_{11}^{\text{ж}} \Phi + \frac{\partial D_3}{\partial x_3} = -q n^{\text{ж}} \Rightarrow \frac{\omega^2}{v^2} \varepsilon_{11}^{\text{ж}} \Phi + \frac{\partial D_3}{\partial x_3} = -q n^{\text{ж}}. \quad (2.21)$$

Подставим (2.18) в (2.15)

$$i \frac{\omega}{v} \left(i \frac{\omega}{v} \sigma_{11} \Phi - i \frac{\omega}{v} q d_{11} n^{\text{ж}} \right) + \frac{\partial j_3}{\partial x_3} = i \omega q n^{\text{ж}} \Rightarrow$$

$$\frac{\omega^2}{v^2} \sigma_{11} \Phi - \frac{\omega^2}{v^2} q d_{11} n^{\text{ж}} + \frac{\partial j_3}{\partial x_3} = i \omega q n^{\text{ж}}. \quad (2.22)$$

Итак, получили систему уравнений:

$$\frac{\omega^2}{v^2} \varepsilon_{11}^{\text{ж}} \Phi + \frac{\partial D_3}{\partial x_3} = -q n^{\text{ж}}, \quad (2.23)$$

$$D_3 = -\varepsilon_{11} \frac{\partial \Phi}{\partial x_3}, \quad (2.24)$$

$$\frac{\omega^2}{v^2} \sigma_{11} \Phi - \frac{\omega^2}{v^2} q d_{11} n^{\text{ж}} + \frac{\partial j_3}{\partial x_3} = i \omega q n^{\text{ж}}, \quad (2.25)$$

$$j_3 = -\sigma_{11} \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} + q d_{11} \frac{\partial n}{\partial x_3}. \quad (2.26)$$

Отсюда

$$\frac{\omega^2}{v^2} \varepsilon_{11}^{\text{ж}} \Phi + q n^{\text{ж}} = -\frac{\partial D_3}{\partial x_3}, \quad (2.27)$$

$$D_3 = -\varepsilon_{11} \frac{\partial \Phi}{\partial x_3}, \quad (2.28)$$

$$\frac{\omega^2}{v^2} \sigma_{11} \Phi - \frac{\omega^2}{v^2} q d_{11} n^{\text{ж}} - i \omega q n^{\text{ж}} = -\frac{\partial j_3}{\partial x_3}, \quad (2.29)$$

$$j_3 = -\sigma_{11} \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} + q d_{11} \frac{\partial n^{\text{ж}}}{\partial x_3}. \quad (2.30)$$

Используем следующие замены:

$$\Phi = \frac{v}{\omega} \frac{1}{e_{i\alpha}^{pl}} Y_1^{\text{ж}}, \quad D_3 = \frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{e_{i\alpha}^{pl}} Y_2^{\text{ж}}, \quad j_3 = \frac{\sigma_{11}}{e_{i\alpha}^{pl}} Y_3^{\text{ж}}, \quad n^{\text{ж}} = \frac{\omega}{v} \frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{e_{i\alpha}^{pl} q} Y_4^{\text{ж}}, \quad (2.31)$$

где $e_{i\alpha}^{pl} = 1 \frac{\text{Кл}}{\text{м}}$, - компонент тензора диэлектрической проницаемости среды, индекс «pl» означает принадлежность величины к пьезоэлектрической пластине. Теперь перепишем систему уравнений с учетом замен:

$$\frac{\omega^2}{v^2} \frac{\varepsilon_{11}^{\text{ж}}}{\varepsilon_{11}^{pl}} Y_1^{\text{ж}} + q \frac{\omega}{v} \frac{\varepsilon_{11}^{\text{ж}}}{q \varepsilon_{11}^{pl}} Y_4^{\text{ж}} = -\frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{\varepsilon_{11}^{pl}} \frac{\partial Y_2^{\text{ж}}}{\partial x} \Rightarrow \frac{\omega}{v} \left[\frac{\varepsilon_{11}^{\text{ж}}}{\varepsilon_{11}^{pl}} Y_1^{\text{ж}} + Y_4^{\text{ж}} \right] = -\frac{\partial Y_2^{\text{ж}}}{\partial x}, \quad (2.32)$$

$$\frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{\varepsilon_{11}^{\text{ж}}} Y_2^{\text{ж}} = -\frac{\varepsilon_{11}^{\text{ж}}}{\varepsilon_{11}^{\text{ж}}} \frac{v}{\omega} \frac{\partial Y_1^{\text{ж}}}{\partial x} \Rightarrow \frac{\omega}{v} \frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{\varepsilon_{11}^{\text{ж}}} Y_2^{\text{ж}} = -\frac{\partial Y_1^{\text{ж}}}{\partial x}, \quad (2.33)$$

$$\frac{\omega^2}{v^2} \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{11}} Y_3^{\text{ж}} - \frac{\omega^2}{v^2} \frac{q d_{11}}{\sigma_{11}} \frac{\omega}{v} \frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{q} Y_4^{\text{ж}} - i \omega q \frac{\omega}{v} \frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{\sigma_{11} q} Y_4^{\text{ж}} = -\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{11}} \frac{\partial Y_3^{\text{ж}}}{\partial x}, \quad (2.34)$$

$$\left(\frac{\omega}{v} \right) \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{11}} Y_3^{\text{ж}} = \left(-\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{11}} \frac{v}{\omega} \frac{\partial Y_1^{\text{ж}}}{\partial x} + q \frac{d_{11}}{\sigma_{11}} \frac{\omega}{v} \frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{q} \frac{\partial Y_4^{\text{ж}}}{\partial x} \right) \left(\frac{\omega}{v} \right). \quad (2.35)$$

Перепишем уравнение (2.34)

$$\frac{\omega}{v} \left[Y_1^{\text{ж}} - \left(\frac{\omega^2}{v^2} \frac{d_{11}}{\sigma_{11}} \varepsilon_{11}^{pl} + i \omega \frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{\sigma_{11}} \right) Y_4^{\text{ж}} \right] = -\frac{\partial Y_3^{\text{ж}}}{\partial x}. \quad (2.36)$$

Перепишем уравнение (2.35)

$$\frac{\omega}{v} Y_3^{\text{ж}} = -\frac{\partial Y_1^{\text{ж}}}{\partial x} + \frac{\omega^2}{v^2} \frac{d_{11}}{\sigma_{11}} \varepsilon_{11}^{pl} \frac{\partial Y_4^{\text{ж}}}{\partial x}. \quad (2.37)$$

Упростим уравнение (2.36)

$$\frac{(\omega^2 d_{11} \varepsilon_{11}^{pl} + i \omega v^2 \varepsilon_{11}^{pl})}{v^2 \sigma_{11}} = \frac{\omega \varepsilon_{11}^{pl} (\omega d_{11} + i v^2)}{v^2 \sigma_{11}}. \quad (2.38)$$

Перепишем систему уравнений (2.32) – (2.35)

$$\frac{\omega}{v} \left[\frac{\varepsilon_{11}^{жк}}{\varepsilon_{11}^{pl}} Y_1^{жк} + Y_4^{жк} \right] = - \frac{\partial Y_2^{жк}}{\partial x}, \quad (2.39)$$

$$\frac{\omega \varepsilon_{11}^{pl}}{v \varepsilon_{11}^{жк}} Y_2^{жк} = - \frac{\partial Y_1^{жк}}{\partial x}, \quad (2.40)$$

$$\frac{\omega}{v} \left[Y_1^{жк} - \frac{\omega \varepsilon_{11}^{pl}}{\sigma_{11}} \left[\frac{\omega d_{11}}{v^2} + i \right] Y_4^{жк} \right] = - \frac{\partial Y_3^{жк}}{\partial x}, \quad (2.41)$$

$$\frac{\omega}{v} Y_3^{жк} = - \frac{\partial Y_1^{жк}}{\partial x} + \frac{\omega^2 d_{11}}{v^2 \sigma_{11}} \varepsilon_{11}^{pl} \frac{\partial Y_4^{жк}}{\partial x}. \quad (2.42)$$

Запишем матрицы $[A^{жк}]$ и $[B^{жк}]$, состоящие из коэффициентов при $dY^{жк} Y^{жк}$, соответственно.

$$[A^{жк}] = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sigma_{11} & 0 \\ -v^2 & 0 & 0 & \frac{\omega^2 d_{11}}{v^2 \sigma_{11}} \varepsilon_{11}^{pl} \end{vmatrix}$$

$$[B^{жк}] = \begin{vmatrix} \frac{\varepsilon_{11}^{жк}}{\varepsilon_{11}^{pl}} & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{\varepsilon_{11}^{pl}}{\varepsilon_{11}^{жк}} & 0 & 0 \\ \sigma_{11} & 0 & 0 & -\frac{\omega \varepsilon_{11}^{pl}}{\sigma_{11}} \left[\frac{\omega d_{11}}{v^2} + i \right] \\ 0 & 0 & v^2 & 0 \end{vmatrix}$$

Тогда матрица $[C^{жк}] = [A^{жк}]^T [B^{жк}]$.

Учитывая отсутствие механической связи между пластиной и жидкостью, запишем механические и электрические граничные условия:

$$T_{3j} = 0, \Phi = \Phi^I, D_3 = D_3^I \text{ при } x_3 = 0; \quad (2.43)$$

$$\Phi = \Phi^I, D_3 = D_3^I, j_3^I = 0 \text{ при } x_3 = d; \quad (2.44)$$

$$T_{3j} = 0, \Phi = \Phi^{II}, D_3 = D_3^{II} \text{ при } x_3 = h. \quad (2.45)$$

Запишем матрицу граничных условий в таблицу 2.1.

Таблица 2.1. Матрица граничных условий для акустической задачи на рисунке 2.1.

$x_3=0$	Проводящая жидкость		Вакуум I		Пьезоэлектрическая пластина								Вакуум II	
		$-\Phi^{(1)}$	$-\Phi^{(2)}$	$\Phi_3^{(1)}$	$\Phi_3^{(2)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$-D_3^{(1)}$	$-D_3^{(2)}$	$D_3^{(1)}$	$D_3^{(2)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$-j_3^{(1)}$	$-j_3^{(2)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$x_3=d$	0	0	0	0	$T_{13}^{(1)} e^{\xi_1 d}$	$T_{13}^{(2)} e^{\xi_2 d}$	$T_{13}^{(3)} e^{\xi_3 d}$	$T_{13}^{(4)} e^{\xi_4 d}$	$T_{13}^{(5)} e^{\xi_5 d}$	$T_{13}^{(6)} e^{\xi_6 d}$	$T_{13}^{(7)} e^{\xi_7 d}$	$T_{13}^{(8)} e^{\xi_8 d}$	0	
	0	0	0	0	$T_{23}^{(1)} e^{\xi_1 d}$	$T_{23}^{(2)} e^{\xi_2 d}$	$T_{23}^{(3)} e^{\xi_3 d}$	$T_{23}^{(4)} e^{\xi_4 d}$	$T_{23}^{(5)} e^{\xi_5 d}$	$T_{23}^{(6)} e^{\xi_6 d}$	$T_{23}^{(7)} e^{\xi_7 d}$	$T_{23}^{(8)} e^{\xi_8 d}$	0	
	0	0	0	0	$T_{33}^{(1)} e^{\xi_1 d}$	$T_{33}^{(2)} e^{\xi_2 d}$	$T_{33}^{(3)} e^{\xi_3 d}$	$T_{33}^{(4)} e^{\xi_4 d}$	$T_{33}^{(5)} e^{\xi_5 d}$	$T_{33}^{(6)} e^{\xi_6 d}$	$T_{33}^{(7)} e^{\xi_7 d}$	$T_{33}^{(8)} e^{\xi_8 d}$	0	
	0	0	$-\Phi^{(1)} e^{\xi_1 d}$	$-\Phi^{(2)} e^{\xi_2 d}$	$\Phi^{(1)} e^{\xi_1 d}$	$\Phi^{(2)} e^{\xi_2 d}$	$\Phi^{(3)} e^{\xi_3 d}$	$\Phi^{(4)} e^{\xi_4 d}$	$\Phi^{(5)} e^{\xi_5 d}$	$\Phi^{(6)} e^{\xi_6 d}$	$\Phi^{(7)} e^{\xi_7 d}$	$\Phi^{(8)} e^{\xi_8 d}$	0	
	0	0	$-D_3^{(1)} e^{\xi_1 d}$	$-D_3^{(2)} e^{\xi_2 d}$	$D_3^{(1)} e^{\xi_1 d}$	$D_3^{(2)} e^{\xi_2 d}$	$D_3^{(3)} e^{\xi_3 d}$	$D_3^{(4)} e^{\xi_4 d}$	$D_3^{(5)} e^{\xi_5 d}$	$D_3^{(6)} e^{\xi_6 d}$	$D_3^{(7)} e^{\xi_7 d}$	$D_3^{(8)} e^{\xi_8 d}$	0	
$x_3=h$	0	0	0	0	$T_{13}^{(1)} e^{\xi_1 h}$	$T_{13}^{(2)} e^{\xi_2 h}$	$T_{13}^{(3)} e^{\xi_3 h}$	$T_{13}^{(4)} e^{\xi_4 h}$	$T_{13}^{(5)} e^{\xi_5 h}$	$T_{13}^{(6)} e^{\xi_6 h}$	$T_{13}^{(7)} e^{\xi_7 h}$	$T_{13}^{(8)} e^{\xi_8 h}$	0	
	0	0	0	0	$T_{23}^{(1)} e^{\xi_1 h}$	$T_{23}^{(2)} e^{\xi_2 h}$	$T_{23}^{(3)} e^{\xi_3 h}$	$T_{23}^{(4)} e^{\xi_4 h}$	$T_{23}^{(5)} e^{\xi_5 h}$	$T_{23}^{(6)} e^{\xi_6 h}$	$T_{23}^{(7)} e^{\xi_7 h}$	$T_{23}^{(8)} e^{\xi_8 h}$	0	
	0	0	0	0	$T_{33}^{(1)} e^{\xi_1 h}$	$T_{33}^{(2)} e^{\xi_2 h}$	$T_{33}^{(3)} e^{\xi_3 h}$	$T_{33}^{(4)} e^{\xi_4 h}$	$T_{33}^{(5)} e^{\xi_5 h}$	$T_{33}^{(6)} e^{\xi_6 h}$	$T_{33}^{(7)} e^{\xi_7 h}$	$T_{33}^{(8)} e^{\xi_8 h}$	0	
	0	0	0	0	$\Phi^{(1)} e^{\xi_1 h}$	$\Phi^{(2)} e^{\xi_2 h}$	$\Phi^{(3)} e^{\xi_3 h}$	$\Phi^{(4)} e^{\xi_4 h}$	$\Phi^{(5)} e^{\xi_5 h}$	$\Phi^{(6)} e^{\xi_6 h}$	$\Phi^{(7)} e^{\xi_7 h}$	$\Phi^{(8)} e^{\xi_8 h}$	$-\Phi e^{\xi_1 h}$	
	0	0	0	0	$D_3^{(1)} e^{\xi_1 h}$	$D_3^{(2)} e^{\xi_2 h}$	$D_3^{(3)} e^{\xi_3 h}$	$D_3^{(4)} e^{\xi_4 h}$	$D_3^{(5)} e^{\xi_5 h}$	$D_3^{(6)} e^{\xi_6 h}$	$D_3^{(7)} e^{\xi_7 h}$	$D_3^{(8)} e^{\xi_8 h}$	$-D_1 e^{\xi_1 h}$	

Далее для решения системы уравнений необходимо найти собственные значения $\beta^{(i)}$ матриц $[C]$ и соответствующие им собственные векторы $[Y^{(i)}]$, определяющие параметры парциальных волн, для каждой из контактирующих сред. Общее решение будет линейной комбинацией всех парциальных волн для каждой среды:

$$Y_k = \sum_{i=1}^N A_i Y_k^{(i)} \exp(\beta^{(i)} x_3) \exp \left[j \frac{\omega}{v} \xi x_3 \right], \quad (2.46)$$

где число собственных значений $N=8$ для пьезоэлектрической среды, $N = 4$ для проводящей жидкости и $N=2$ для вакуума, A_i - неизвестные величины. Для нахождения величин A_i и скорости v воспользуемся граничными условиями (2.43) – (2.45). В случае полупространства жидкости собственные значения с отрицательной действительной частью исключаем из рассмотрения, поскольку все переменные в этом случае должны иметь убывающую амплитуду вглубь жидкости. То же касается для пространства соответствующего вакууму при $x_3 > h$. Таким образом для пьезоэлектрической среды мы имеем все 8 собственных значений, для жидкости имеем 2 собственных значения, для вакуума при $d > x_3 > 0$ 2 собственных значения и одно собственное значение для вакуума при $x_3 > h$ соответствующих матриц $[C]$. Каждому собственному значению соответствует столбец собственных векторов.

Таким образом, неизвестные величины A_i и скорость v можно определить из системы однородных алгебраических линейных уравнений, составленных из соответствующих векторов, приведенных в таблице 2.1.

В результате применения описанного метода определялись фазовая скорость волны и амплитуды всех электрических и механических переменных в зависимости от координаты x_3 .

Таким образом, были получены зависимости фазовой скорости SH_0 волны от электропроводности слоя при различных значениях зазора d между слоем с произвольной электропроводностью и поверхностью пьезоэлектрика (рисунок 2.2). Видно, что уменьшение зазора между пьезоэлектрической пластиной и

жидкостью приводит к увеличению изменения скорости v и фазы φ акустической волны в пластине в области электропроводностей жидкости от 0.001 до 0.1 См/м.

На рисунке 2.3 представлена зависимость поглощения SH_0 волны в зависимости от величины электропроводности слоя для разных величин зазора d .

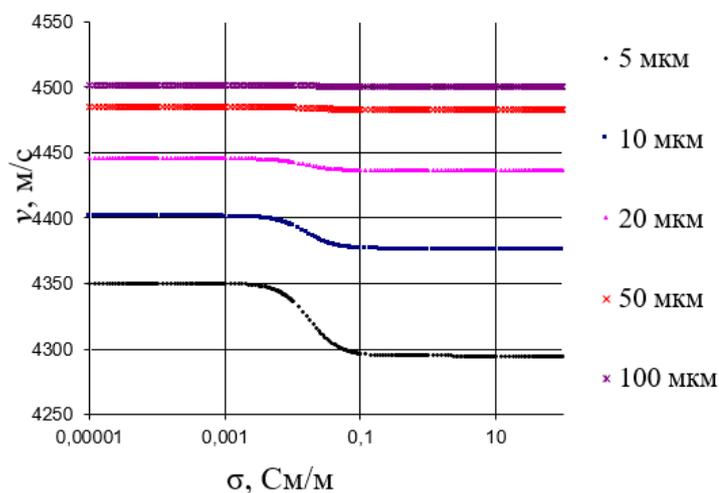


Рисунок 2.2. Зависимости скорости SH_0 волны в структуре «YX LiNbO₃ – воздушный зазор – жидкость с произвольной электропроводностью» от электропроводности слоя при $d = 5$ мкм, 10 мкм, 20 мкм, 50 мкм, 100 мкм.

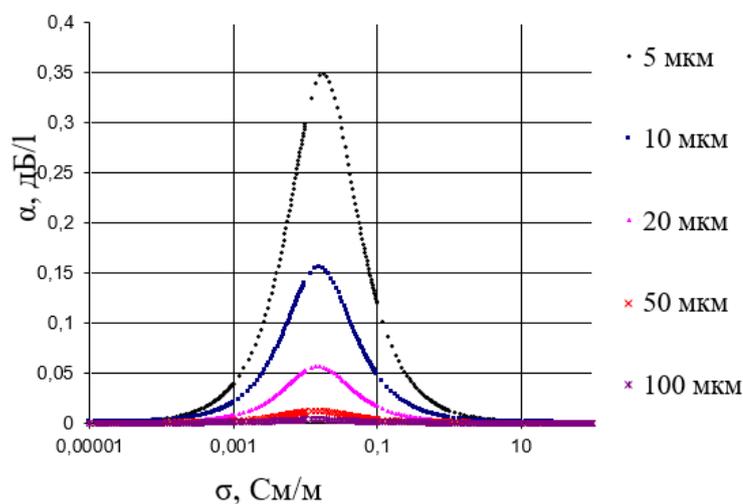


Рисунок 2.3. Зависимость поглощения акустической волны в пластине с поперечно-горизонтальной поляризацией (SH_0) в структуре «YX LiNbO₃ – воздушный зазор – жидкость с произвольной электропроводностью» при увеличении электропроводности слоя от d .

2.2. Разработка метода бесконтактного определения электропроводности жидкости при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах

В результате было необходимо создать акустическую линию задержки на пьезоэлектрической пластине YX-среза ниобата лития со следующими характеристиками: длина волны $\lambda = 2000$ мкм; расстояние между принимающим и излучающим ВШП $L = 7900$ мкм; апертура ВШП $W = 8500$ мкм, количество пар штырей $N = 4$, $h/\lambda = 0.25$. В таком случае в пьезоэлектрике возбуждалась волна с поперечно-горизонтальной поляризацией нулевого порядка (SH_0 волна) [8*]. Электрическое поле, сопровождающее пьезоактивную волну в данном случае выходит из образца на величину 0.2λ , т.е. 400 мкм.

Создание акустической линии задержки происходит в несколько этапов:

1. Очистка пьезоэлектрической подложки;
2. Формирование маски из фоторезиста;
3. Формирование металлической пленки алюминия;
4. Удаление маски.

Подготовка поверхности пьезоэлектрика включала в себя ультразвуковую обработку в ацетоне и химическую обработку в растворе пираньи (H_2SO_4 и перекиси водорода H_2O_2 в соотношении 4:1), в котором пластина выдерживалась в течение 30 минут. Остатки раствора удалялись дистиллированной водой. Затем, с помощью центрифуги для нанесения фоторезистов Sawatec SM-180-BT (SAWATEC AG, Зеннвальд, Швейцария), наносили слой положительного фоторезиста «ФП-383 ЭКО» («Фраст-М», Москва, Зеленоград, Россия) толщиной 2 мкм. Скорость и время вращения центрифуги составляли 3000 об/мин и 30 секунд, соответственно. Дублирование фоторезиста осуществляется на плитке, при температуре $95^\circ C$, в течении 30 минут. На основе теоретических расчетов, проведенных в разделе 2.1, был создан цифровой фотошаблон, представленный на рисунке 2.4. После дублирования, с помощью установки безмасочной фотолитографии

SMART PRINT (Microlight3D, Ла Тронш, Франция) фотошаблон, экспонировался на поверхность пленки фоторезиста.

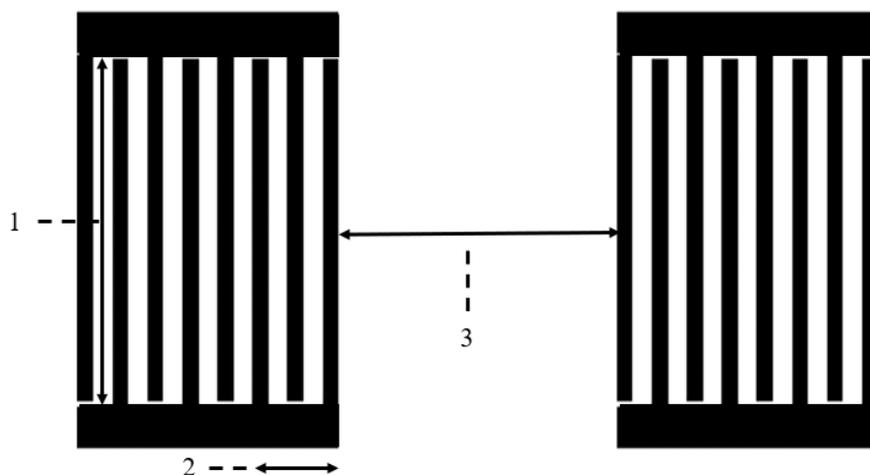


Рисунок 2.4. Шаблон будущей линии задержки для установки безмасочной фотолитографии. 1 – апертура ВШП 850 мкм; 2 – длина волны $\lambda = 2000$ мкм; 3 – расстояние между преобразователями $L = 7900$ мкм, количество пар штырей $N = 4$, $h/\lambda = 0.25$.

Время экспонирования системы подбирается экспериментально в зависимости от марки фоторезиста и его толщины. В данном случае оно составляло 42 секунды. После экспонирования фотошаблона засвеченные области фоторезиста удалялись с помощью щелочного проявителя. В итоге, на поверхности пластины была сформирована маска из фоторезиста. Далее образец помещался в камеру вакуумной установки PVD-VSK (Нижний Новгород, Россия). Поверхность пластины подвергалась обработке в потоке ионов аргона для удаления остатков фоторезиста, органического растворителя и активации поверхности пластины. Ионная обработка положительно влияет на адгезию осаждаемого впоследствии слоя металла. Формирование пленки алюминия осуществлялось методом магнетронного напыления на постоянном токе. Толщина пленки алюминия составляла 450 нм. На последнем этапе с помощью ацетона удалялась маска из фоторезиста, оставляя на поверхности пластины электродную структуру, соответствующую разработанному фотошаблону. Таким образом, получили пластину пьезоэлектрика с нанесенными на нее ВШП из алюминия

толщиной 450 нм, к которым затем с помощью пластичного индия припаиваются медные проводки.

На рисунке 2.5 представлена фотография и схема экспериментальной установки. Для эксперимента было необходимо создать держатель из фотополимера с помощью 3D принтера Phrozen Sonic Mini 8K (PHROZEN TECH CO., Синьчжу, Тайвань). Конструкция закрепляла в себе ультразвуковую линию задержки и разъемы SR-50 анализатора цепей Tektronix TTR506A (Tektronix, Бивертон, Орегон, США). Затем устройство и ячейка для жидкости закреплялись на микрометре с невращающимся шпинделем. В качестве исследуемых жидкостей, использовались растворы хлорида натрия NaCl и растворы хлорида калия KCl. Следует отметить, что ячейка для исследуемых жидкостей покрывалась тонкой полимерной пленкой толщиной 50 мкм. Это было нужно для того, чтобы избежать образования мениска у жидкости, её испарения, а также добиться параллельности между поверхностями исследуемого образца и пьезоэлектрической пластины. Верхняя часть установки была смонтирована в термостабильном боксе из вспененного пенополиуретана для исключения влияния температурных перепадов на результаты эксперимента. Контроль влажности и температуры в боксе осуществлялся с помощью прибора ИПВТ-03 (АО «Эксис», Россия). Температура фиксировалась и контролировалась ввиду высокой чувствительности фазы сигнала к ее изменениям.

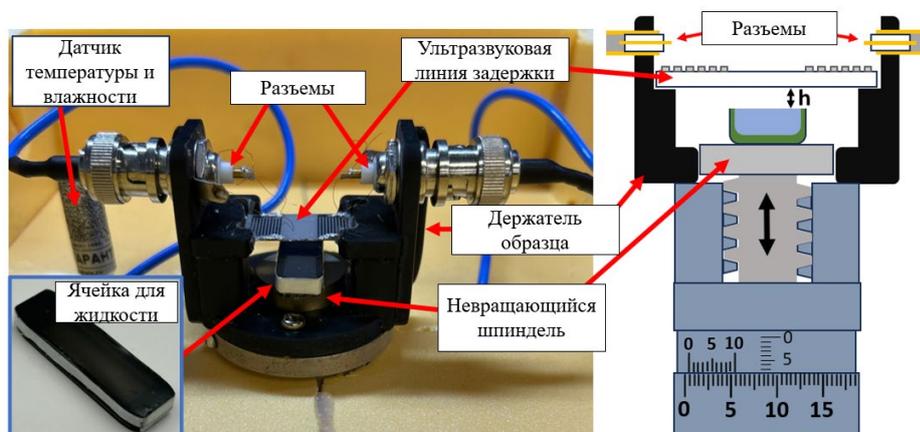


Рисунок 2.5. Фото и схема эксперимента бесконтактного определения электропроводности жидкости с помощью пластины YX среза ниобата лития,

параметры ультразвуковой линии задержки: длина волны $\lambda = 2000$ мкм; расстояние между ВШП $L = 7900$ мкм; апертура $W = 8500$ мкм, количество пар штырей $N = 4$, $h/\lambda = 0.25$.

На первом этапе эксперимента акустическую линию задержки присоединяли к анализатору цепей KEYSIGHT E5061B, работающему в амплитудно-частотном формате $S_{12}(f)$, и устанавливали рабочую частоту 2.067 МГц. Затем частота фиксировалась, и анализатор цепей переходил в амплитудно-временной режим $S_{12}(t)$. Фиксировалось значение вносимых потерь $(S_{12})_1$ акустической волны в пластине в воздухе. Следующим шагом в ячейку для жидкости заливался исследуемый раствор. В качестве исследуемых жидкостей использовали водные растворы хлорида натрия с известной электропроводностью в диапазоне от 0.41 См/м до 21.1 См/м. Ячейка с раствором выставлялась на расстоянии 900 мкм от нижней поверхности пластины с помощью микрометра с невращающимся шпинделем. В данном случае не наблюдалось изменение вносимых потерь акустической волны. Затем ячейку с жидкостью приближали к пьезоэлектрической пластине на 125 мкм. Показатели вносимых потерь $(S_{12})_2$ вновь фиксировались. На данном этапе наблюдаются изменения величины вносимых потерь $\Delta S_{12} = (S_{12})_1 - (S_{12})_2$. Приближения исследуемой жидкости к пластине повторялись до тех пор, пока расстояние между тыльной стороной пластины и пленкой, закрывающей поверхность жидкости, не составляло 400 мкм. Такие же измерения проводились для фазы акустической волны. В результате получали величины $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$.

Вышеперечисленные действия повторялись для 11 водных растворов NaCl. При создании калибровочных кривых для этих растворов использовали величины изменения вносимых потерь ΔS_{12} акустической волны в пластине и изменения ее фазы $\Delta\varphi$.

В итоге были получены калибровочные кривые (рисунок 2.6) изменений параметров акустической волны нулевого порядка с поперечно-горизонтальной поляризацией с частотой 2.067 МГц в пластине YX LiNbO₃ толщиной 500 мкм для

разной величины зазора между пленкой на поверхности жидкости и поверхности пьезоэлектрика (рисунок 2.6(а и б)).

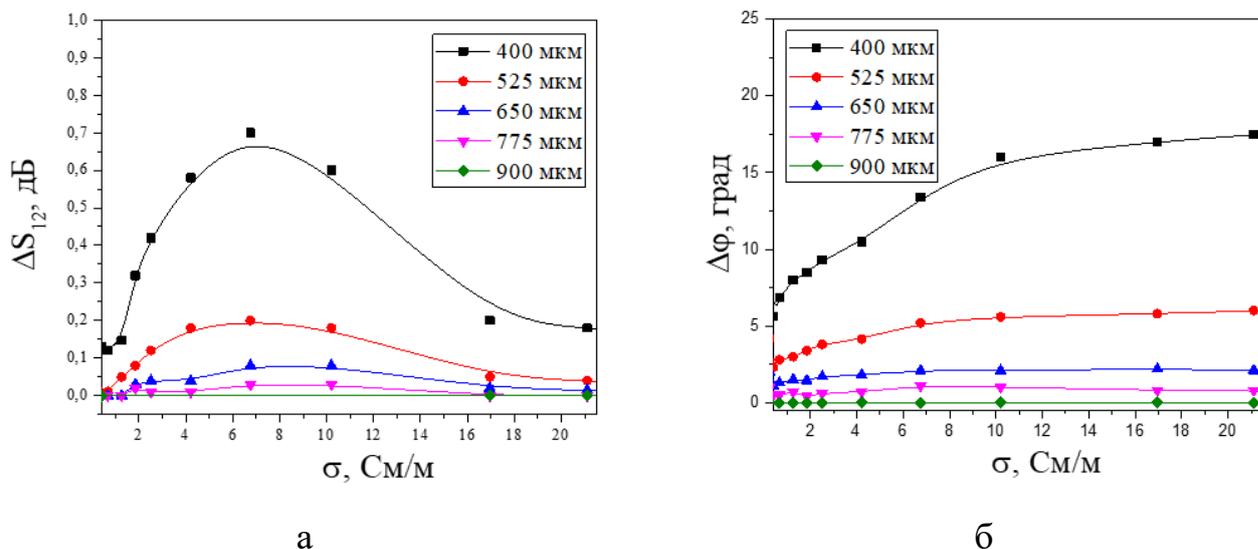


Рисунок 2.6. а – Калибровочные кривые изменения вносимых потерь ΔS_{12} SH_0 волны от электропроводности жидкой среды; б – Калибровочные кривые изменения фазы $\Delta\phi$ SH_0 волны от электропроводности жидкой среды; $f = 2.067$ МГц, YX-срез $LiNbO_3$, $h = 500$ мкм, $\lambda = 2000$ мкм; $L = 7900$ мкм; $W = 8500$ мкм, $N = 4$, $h/\lambda = 0.25$.

Из приведенных зависимостей видно, что наибольшая чувствительность акустической волны к изменению электропроводности наблюдается при наименьшем расстоянии между пластиной и жидкостью. При этом определение электропроводности по изменению вносимых потерь невозможно осуществить однозначно при одном измерении, ввиду наличия максимума на кривой. Максимум на кривой акустоэлектронного взаимодействия, возникающий при совпадении частоты Максвелловской релаксации жидкости и частоты акустической волны, связан с оптимальными условиями передачи энергии между акустической волной и электрическими зарядами среды. Однако, S_{12} удобно использовать при нестабильных процессах с выделением или поглощением тепла, так как параметр S_{12} практически не зависит от температуры.

Как видно из рисунка 2.6б, значение фазы акустического сигнала существенно зависит от электропроводности жидкости, максимальное изменение

составляет порядка 18° . Можно отметить, что в диапазоне 0.41 - 21.1 См/м по изменению фазы сигнала, можно однозначно определить значение проводимости жидкости, путем бесконтактного измерения.

Выводы:

Теоретический анализ распространения акустической волны в пластине YX LiNbO₃ с поперечно-горизонтальной поляризацией нулевого порядка в структуре «YX LiNbO₃ – воздушный зазор – жидкость с произвольной электропроводностью» показал, что электрическое поле, сопровождающее пьезоактивную волну, выходит за пределы звукопровода, и способно взаимодействовать с электрическими зарядами электропроводной жидкости.

Величина взаимодействия электрического поля акустической волны с электропроводной жидкостью отражается в изменении фазовой скорости и акустического поглощения волны. Причем изменение этих параметров тем больше, чем меньше зазор между пьезоэлектрической пластиной и жидкостью.

На основании проведенного расчета был предложен метод бесконтактного определения электропроводности жидкости с помощью волн нулевого порядка с поперечно-горизонтальной поляризацией в пьезоэлектрических пластинах с высоким коэффициентом электромеханической связи [8*].

Экспериментальные исследования показали возможность проникновения электрического поля, сопровождающего акустическую волну, за пределы звукопровода на расстояние более 400 мкм. Были построены калибровочные кривые вносимых потерь S_{12} и фазы φ от электропроводности для растворов хлорида [8*].

Глава 3. Исследование влияния фазового перехода жидкость – лед на характеристики акустических волн в пьезоэлектрических пластинах

Как уже говорилось ранее, понижение температуры приводит к фазовому переходу первого рода и превращению жидкости в лед. Из-за возможных последствий данного перехода для функционирования различных технических устройств, проводятся активные работы по разработке и созданию соответствующих методов и датчиков, которые бы контролировали такой переход в режиме реального времени [29 - 35]. Помимо практического значения данного направления работ, оно также представляет фундаментальный интерес с точки зрения исследования влияния такого фазового перехода на характеристики акустических волн в пьезоэлектрических пластинах. В связи с этим данная глава посвящена изучению свойств фазового перехода первого рода воды и водных растворов в лед с помощью акустических волн.

3.1. Фазовый переход невязкой, непроводящей жидкости в лед

На первом этапе проводилось экспериментальное исследование фазового перехода первого рода невязкой, непроводящей воды в лед при помощи акустических волн высших порядков в пьезоэлектрических пластинах. Измерения проводились при атмосферном давлении с использованием линий задержки, описанной в предыдущих разделах диссертации и в [1*]. Линии задержки, использованные в данном разделе были созданы на основе пьезоэлектрических пластин из $YZ\text{-LiNbO}_3$ (углы Эйлера $0^\circ, 90^\circ, 90^\circ$), $YZ+90^\circ\text{-LiNbO}_3$ ($0^\circ, 90^\circ, 0^\circ$), $ST, X\text{-кварц}$ ($0^\circ, 132.75^\circ, 0^\circ$), $ST, X+90^\circ\text{-кварц}$ ($0^\circ, 132.75^\circ, 90^\circ$), $36^\circ YX\text{-LiTaO}_3$ ($0^\circ, -54^\circ, 0^\circ$) и $36^\circ YX+90^\circ\text{-LiTaO}_3$ ($0^\circ, -54^\circ, 90^\circ$). Пластины имели толщину 500 мкм, одну шлифованную и одну полированную поверхности. Шлифованная поверхность (оптический класс $\Delta 10$) имела среднюю горизонтальную и вертикальную шероховатость 0.16 мкм и 0.8 мкм, соответственно. Полированная поверхность (оптический класс $\Delta 14$) имела среднюю горизонтальную и вертикальную шероховатость 0.01 мкм и 0.05 мкм, соответственно. На шлифованной поверхности пластины размещался тестируемый образец (вода или

лед) массой 600 мг. Тестируемый образец наносился непосредственно на весь путь распространения волны без использования ячейки для жидкости. Отсутствие ячейки позволяло избежать отрыва образца льда от поверхности пластины при низких температурах, обеспечивая жесткий контакт льда с пьезоэлектрической пластиной. Толщина слоя льда составляла около 0.5 мм.

На полированную поверхность пластин наносили две пары входных и выходных ВШП. Каждый ВШП состоял из 20 пар штырей с $\lambda = 300$ мкм. Электроды были изготовлены из Cr толщиной 100 нм и Al толщиной 1000 нм. Большое количество пар штырей обеспечивало узкую (5%) полосу пропускания преобразователей и хорошее частотное разрешение волн с близкими скоростями v_n . Значение нормированной толщины пластины $h/\lambda = 500 \text{ мкм}/300 \text{ мкм} = 1.67$ (h – толщина пластины, λ - длина волны, период преобразователей) обеспечивало, как и предыдущих разделах работы, большое разнообразие возбуждаемых акустических волн высших порядков.

Акустическая линия задержки помещалась в климатическую камеру (UC-20CE, объемом 20 л), температура которой могла варьироваться от -60°C до $+150^\circ\text{C}$ шагом 0.1°C . Температура самой пластины дополнительно контролировалась с помощью термопары железо-константан.

Вносимые потери линии задержки S_{12} измерялись с помощью анализатора цепей KEYSIGHT 5061B, работающего в амплитудно-частотном формате. От влияния электромагнитной наводки избавлялись путем использования амплитудно-временного формата.

Процедура проведения измерений заключалась в следующем. Сначала для каждой акустической волны порядка n измерялись вносимые потери $S_{12}^{\text{воздух}}$ ненагруженной линии задержки при $T=+20^\circ\text{C}$ и соответствующей частоте $f_n = v_n/\lambda$, где v_n – фазовая скорость волны, λ - период преобразователя. Затем измерялись вносимые потери $S_{12}^{\text{ж}}$ при контакте пластины с тестируемой жидкостью при $T=+20^\circ\text{C}$. Тестируемой жидкостью служила дистиллированная вода с массой 600 мг. Затем, линия задержки охлаждалась от $T=+20^\circ\text{C}$ до $T=-15^\circ\text{C}$. Вносимые потери

$S_{12}^{\text{лед}}$ измерялись при $T = -15^\circ\text{C}$, когда жидкость полностью трансформировалась в лед. Чувствительность акустической волны к фазовому переходу жидкость-лед определялась как $\Delta S_{12} = S_{12}^{\text{лед}} - S_{12}^{\text{ж}}$.

Оптимизация используемых типов акустических волн, их частот и материала пластин выполнялась в 2 этапа. На первом этапе для пластин из различных пьезоэлектрических материалов (кварц, LiNbO_3 , LiTaO_3), имеющих одну и ту же толщину ($h/\lambda = 1.67$) были найдены частоты, соответствующие наиболее чувствительным к изменению граничных условий акустических волн. На 2-м этапе эти чувствительности сравнивались друг с другом. На основании проведенного анализа была выбрана акустическая волна с частотой 38.4 МГц, характеризующаяся наибольшим откликом на оледенение (34 дБ).

Очевидно, что оледенение может происходить быстро и медленно в зависимости от скорости понижения температуры.

Для быстрого сравнения заключительных стадий фазовых переходов вода-лед при использовании различных материалов пластин вначале исследовали быстрый процесс охлаждения. В этом случае акустическую линию задержки с тестируемой жидкостью резко охлаждали от $+20^\circ\text{C}$ до -15°C со скоростью $0.01^\circ\text{C}/\text{с}$, а затем нагревали обратно от -15°C до $+20^\circ\text{C}$ со скоростью $0.02^\circ\text{C}/\text{с}$.

Для исследования различных стадий переходного процесса превращения воды в лед при промежуточных температурах использовалась методика медленного охлаждения. В этом случае температура изменялась от $+20^\circ\text{C}$ до -15°C с шагом 5°C с паузой 60 секунд при каждой температуре.

Как уже говорилось ранее, частоты возбуждаемых акустических волн f_n определяются их фазовыми скоростями v_n и длиной волны λ ($f_n = v_n/\lambda$). На рисунке 3.1 для примера представлены частотные зависимости вносимых потерь S_{12} для линии задержки, реализованной на пластине YZ-LiNbO_3 с нормированной толщиной $h/\lambda = 1.67$. Как видно, все акустические волны на рисунке 3.1 имеют различное соотношение между вносимыми потерями, измеренными в ненагруженной пластине $S_{12}^{\text{воздух}}$, в пластине, нагруженной водой $S_{12}^{\text{вода}}$ и льдом

$S_{12}^{\text{лед}}$. Однако, можно заметить, что соотношение $S_{12}^{\text{воздух}} < S_{12}^{\text{вода}} < S_{12}^{\text{лед}}$ выполняется всегда в заданном частотном диапазоне. Отклик $\Delta S_{12}^{\text{лед-вода}}$ акустической волны на частоте 38.4 МГц на фазовый переход вода - лед (34 дБ) является наибольшим среди всех откликов, измеренных для приведенных выше пластин (таблица 3.1). Следует отметить, что фазовая скорость и коэффициент электромеханической связи данной волны ($f=38.4$ МГц) составляют $v_n = 11563$ м/с и $k_n^2 = 1.12$ %, соответственно.

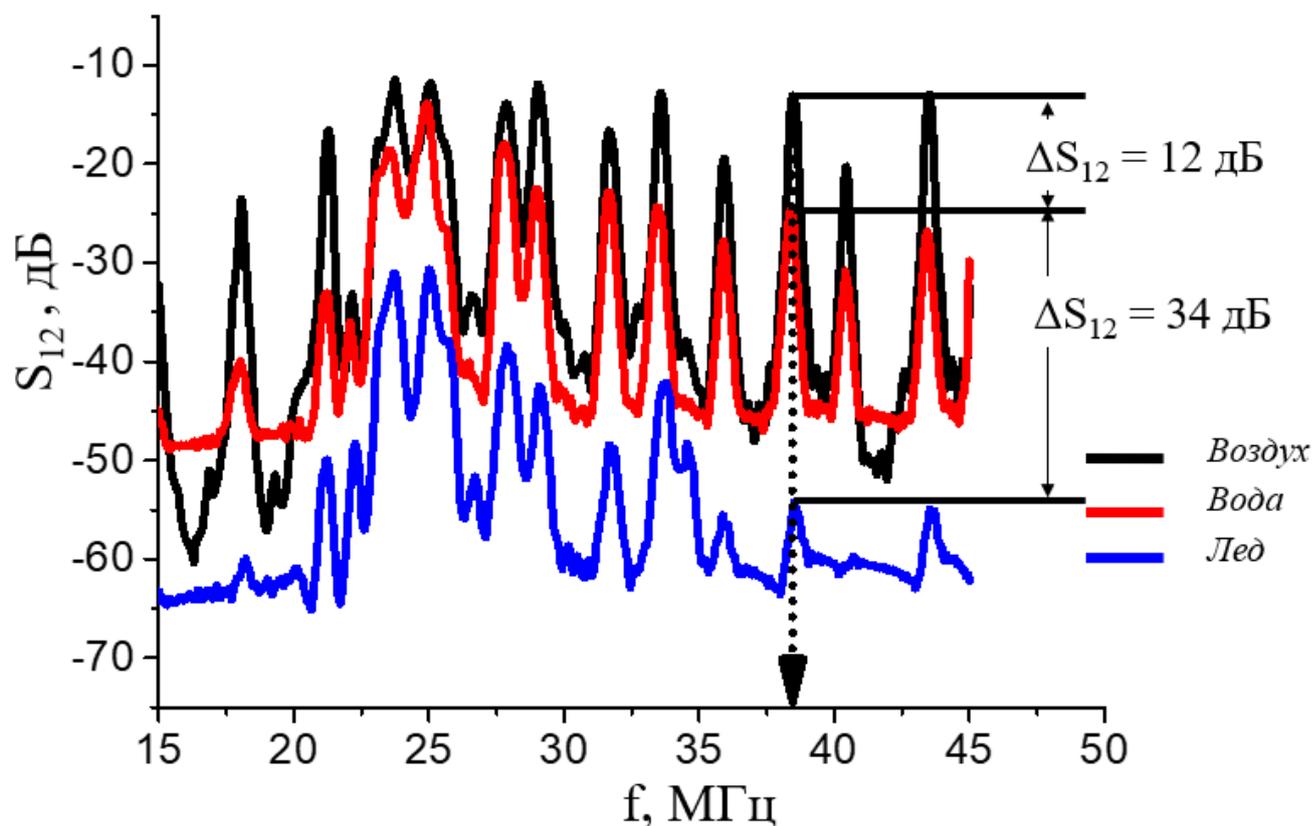


Рисунок 3.1. Частотные зависимости вносимых потерь S_{12} линии задержки, реализованной на пластине YZ-LiNbO₃ с нормированной толщиной $h/\lambda = 1.67$, без нагрузки при 20°C (черная линия), при нагрузке водой при 20°C (красная линия) и при нагрузке льдом при -15°C (синяя линия) при быстром охлаждении.

На рисунке 3.2 показано изменение во времени вносимых потерь определенной выше наиболее чувствительной акустической волны ($f=38.4$ МГц) при медленном изменении температуры от +20°C (стрелка 1) с промежуточными значениями -5°C (стрелка 2), -10°C (стрелка 3) и -15°C (стрелка 4).

Таблица 3.1. Акустические волны с наибольшими акустическими откликами на образование льда, измеренные в разных пластинах с одинаковой $h/\lambda = 1.67$ [1*] при быстром охлаждении.

Материал пластины	f_n , МГц	$\Delta S_{12}^{\text{вода-воздух}}$, дБ	$\Delta S_{12}^{\text{лед-вода}}$, дБ
YZ-LiNbO ₃	38.4	11	34
YZ+90 ⁰ -LiNbO ₃	41.21	2.7	29
ST,X+90 ⁰ -SiO ₂	20	0.3	20
ST,X-SiO ₂	19	0.2	9
36 ⁰ YX+90 ⁰ -LiTaO ₃	27.5	5.3	8
36 ⁰ YX-LiTaO ₃	23	3.5	16

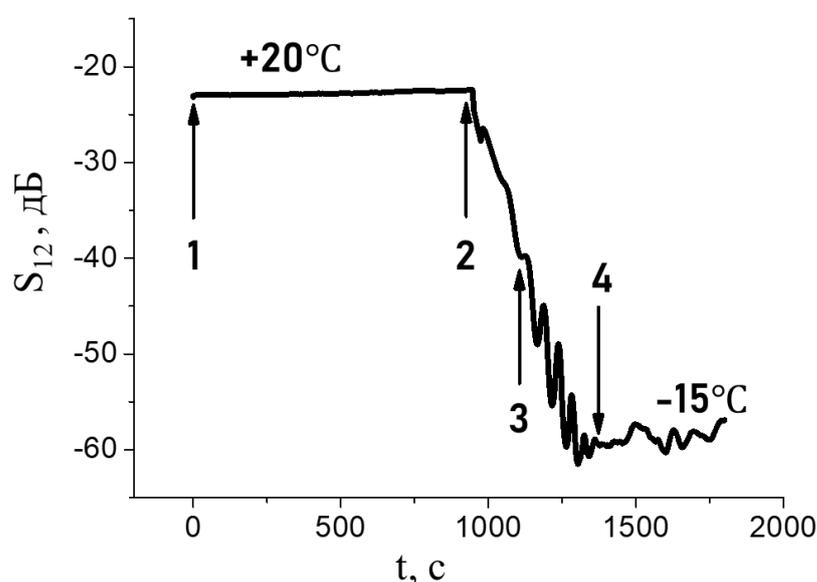


Рисунок. 3.2. Зависимость вносимых потерь S_{12} от времени для линии задержки с дистиллированной водой при медленном охлаждении от $+20^\circ\text{C}$ до -15°C с шагом 5°C и паузой 60 с при каждой температуре. 1 – начало охлаждения, 2 - начало образования льда (-5°C , ~ 900 с), 2, 3 - двухфазная система вода-лед (-10°C , ~ 1100 с), 4 - гомогенная ледяная фаза (-15°C , ~ 1300 с). YZ-LiNbO₃, $h/\lambda = 1.67$, $f_n = 38.4$ МГц.

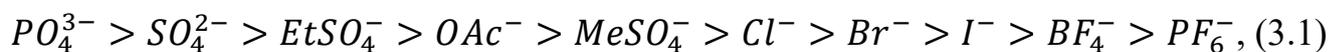
Изменение температуры от $+20^\circ\text{C}$ до -5°C в присутствии жидкости на поверхности пластины практически не приводит к изменению величины вносимых потерь. При дальнейшем понижении температуры от -5°C физические характеристики жидкости начинают изменяться. Она превращается в двухфазную жидкую среду и ее вязкость – увеличивается. Это приводит к соответствующему

увеличению затухания акустической волны и значение S_{12} резко падает (рисунок 3.2). Следует отметить, что теплоемкость воздуха в камере гораздо ниже, чем теплоемкость пьезоэлектрической пластины. В связи с этим при понижении температуры пластина начинает охлаждаться быстрее чем воздух, а следовательно образование кристаллитов льда происходит вначале на поверхности пластины. Это приводит к увеличению радиационных потерь акустической энергии. Однако, из-за того, что плотность льда меньше, чем плотность воды, то по мере формирования льда, он поднимается вверх от пластины. Этот процесс сопровождается резкими изменениями S_{12} между стрелками 2 и 4 (рисунок 3.2). Максимальное изменение вносимых потерь $\Delta S_{12}^{\text{лед-вода}} = 34$ дБ (рисунок 3.1) при $T = -15^\circ\text{C}$ (стрелка 4 на рисунке 3.2) объясняется полным превращением воды в лед и появлением постоянного жесткого контакта льда с поверхностью пластины. Аналогично, когда структура лед/пластина нагревается, потери S_{12} начинают уменьшаться почти немедленно. Этот скачок может быть истолкован как появление тонкого слоя воды на границе раздела ледяной плиты. Наконец, когда S_{12} приближается к исходному значению и снова становится стабильным, образец льда полностью превращается в воду, и процесс завершается.

3.2. Фазовый переход невязкой, электропроводной жидкости в лед

Следует отметить, что помимо воды в таких областях как химическая, пищевая, фармацевтическая и др. промышленности, широко используются электролиты и другие электропроводные жидкости. Помимо практической значимости, вопрос исследования характеристик этих жидкостей имеет и фундаментальный интерес. Исследование электролитов активно проводится и в настоящее время [117, 118]. Одним из интересных эффектов, которые характеризуют электролиты является возможность их классификации по ряду Хофмайстера [119]. Данный ряд представляет собой классификацию ионов по их лиотропным свойствам, т. е. их поведению в растворах. Существуют разные ряды с разными зависимостями, например, различают космотропы – ионы, которые активно взаимодействуют с водой, и хаотропы – слабые ионы, разрушающие

структуру воды. Есть ряды Хофмайстера, где ионы располагаются от космотропных к хаотропным. Данный ряд дополняют и изучают по настоящее время и опираются на него, в том числе, при исследованиях взаимодействия биологических объектов с различными электролитами [120 - 122].



В зависимости от области применения эти ряды исследуются различными методами [120-122]. Однако, в литературе отсутствует информация об исследовании фазовых переходов подобных жидкостей акустическими методами. В данной главе проведено исследование фазовых переходов электролитов из ряда Хофмайстера из жидкого в твердое состояние при помощи акустических волн в пьезоэлектрических пластинах.

Для исследования в качестве тестируемых жидкостей были использованы одномолярные водные растворы хлоридов на основе порошков хлорида калия (KCl), хлорида натрия (NaCl), хлорида аммония (NH₄Cl), хлорида кальция (CaCl₂), хлорида железа (III) (FeCl₃), хлорида никеля (II) (NiCl₂), произведенные Sigma Aldrich.

Для исследования фазового перехода водных растворов хлоридов, как и в предыдущих разделах диссертации, была создана линия задержки на основе пластины YX-среза ниобата лития толщиной $h=330$ мкм, с геометрическими размерами 23.1×13.6 мм. Создание ВШП осуществлялось методами магнетронного напыления и безмасочной фотолитографии. С помощью вакуумной установки нанесения покрытий (VSE-PVD-DESK-PRO, Новосибирск, Россия) на поверхности пластины формировалась тонкая плёнка алюминия толщиной 400 нм. В качестве предварительной обработки использовалась ионная чистка. После этого на поверхность с алюминием наносился слой позитивного фоторезиста S1813SP15 толщиной 2 мкм с помощью настольной центрифуги для нанесения резистов Sawatec SM-180-BT (SAWATEC AG, Зеннвальд, Швейцария). Затем было проведено дублирование фоторезиста в течении 30 минут при температуре 90°C. Для

создания ЛЗ был подготовлен фотошаблон, состоящий из двух ВШП. Каждый ВШП состоял из 16 пар штырей, имел апертуру $A = 7850$ мкм, расстояние между ВШП составляло 8000 мкм, а период ВШП был равен 320 мкм. На следующем этапе на слой фоторезиста экспонировался фотошаблон с помощью установки безмасочной фотолитографии Smart Print (Microlight 3D, La Tronche, French). Далее ненужная или засвеченная часть фоторезиста удалялась проявителем П-236А-МФ. Часть проводящего покрытия, не защищенного маской, стравливалась смесью ортофосфорной и азотной кислот, после чего линия задержки промывалась в чистой воде, а маска удалялась ацетоном. Для создания электрических контактов к ВШП использовались индий и медные провода.

Акустоэлектронная линия задержки монтировалась в держатель на два упора таким образом, чтобы нижняя поверхность пластины контактировала только с воздухом (Рисунок 3.3). В пространство между преобразователями с помощью моделирующего геля крепилась фотополимерная ячейка для тестовых жидкостей размерами 7x13 мм, толщиной стенок 1 мм и объемом 300 мкл (рисунок 3.3). Во избежание повреждения ячейки при образовании льда к ее верхней части был приклеен кусочек полиуретана. При фазовом переходе жидкость-лед полиуретан сжимался из-за расширения льда, и это предотвращало разрыв ячейки. Ячейка создавалась с помощью аддитивных технологий. Созданная акустическая линия задержки помещалась в низкотемпературную камеру UC-20CE (TERCHY, Наньтоу, Тайвань) и с помощью анализатора цепей KEYSIGHT E5061B (Keysight Technologies, Санта-Роза, Калифорния, США) проводились измерения соответствующих амплитудно-частотных характеристик.

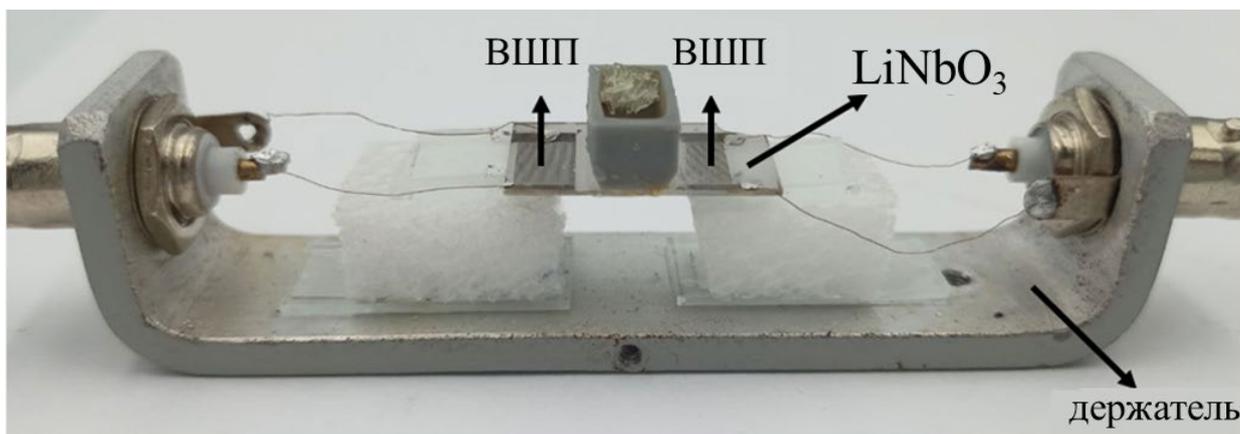


Рисунок 3.3. Фотография акустоэлектронного образца в держателе.

Вначале величины вносимых потерь S_{12} для каждой жидкости измерялась при комнатной температуре $T = +20^\circ\text{C}$. Затем температура понижалась, и проводились соответствующие измерения S_{12} в диапазоне температур от $+20^\circ\text{C}$ до -30°C . Откликом акустических волн служило изменение вносимых потерь ΔS_{12} , которое соответствовало разнице между измеренным S_{12} при $T=+20^\circ\text{C}$ и измеренным S_{12} при текущей температуре T : $\Delta S_{12} = S_{12}(+20^\circ\text{C}) - S_{12}(T)$. Точность измерений составляла ± 1 дБ.

На первом этапе измеряли частотную зависимость вносимых потерь S_{12} акустических волн разных порядков n для $T = +20^\circ\text{C}$ и $T = -20^\circ\text{C}$ (Рисунок 3.4). Как и ранее, анализ полученной зависимости позволил определить акустическую волну наиболее чувствительную к фазовому переходу воды в лед ($f = 52.62$ МГц, $\Delta S_{12} = 19.3$ дБ).

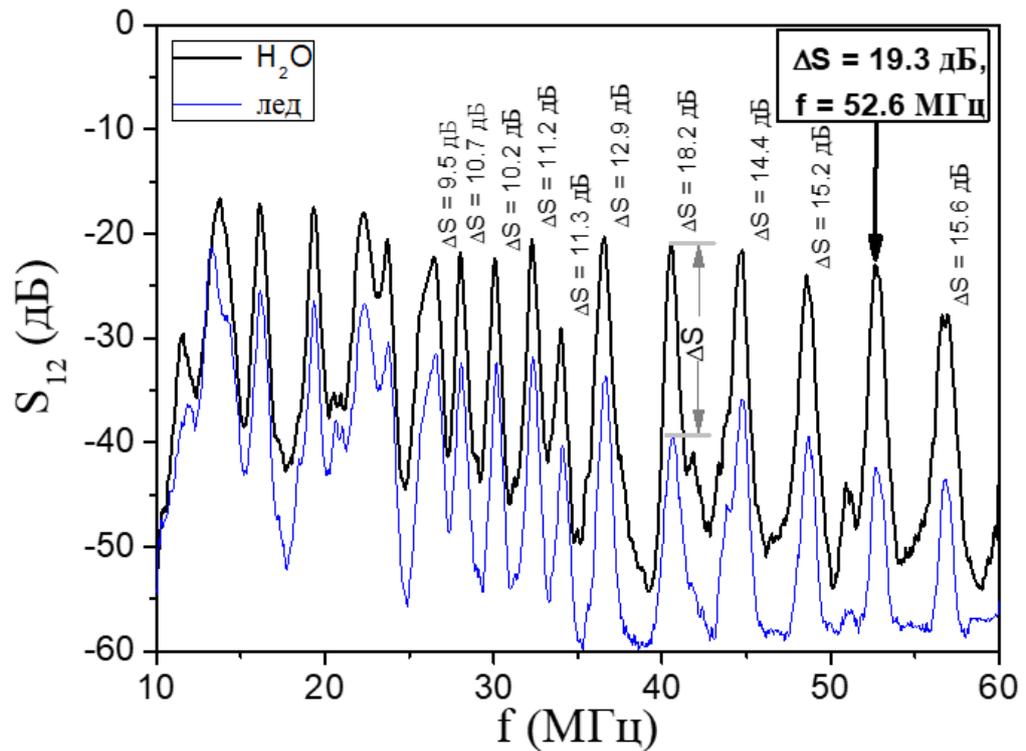


Рисунок 3.4. Частотная зависимость вносимых потерь S_{12} для ЛЗ на пластине $YX-LiNbO_3$ ($h = 330$ мкм, $\lambda = 320$ мкм, $h/\lambda \approx 1$), нагруженной водой при $T = +20^\circ C$ (черная кривая), и льдом при $T = -20^\circ C$ (синяя кривая).

На следующем этапе измерения проводились для выбранной акустической волны с частотой $f = 52.62$ МГц. Температура внутри климатической камеры медленно понижалась от $+5^\circ C$ до $-30^\circ C$ с шагом в $1^\circ C$. Выдержка на каждой температуре составляла 7 минут, в результате чего достигалось тепловое равновесие во всей камере и образце. Это позволяло измерять температуры кристаллизации, температуры плавления и характеристики фазовых переходов водных растворов хлоридов. Температуры фазовых переходов (температура кристаллизации или температура плавления) определялись по резкому увеличению поглощения при переходе жидкость-лед и его уменьшению для перехода лед-жидкость.

Как известно [94], уменьшение температуры приводит к уменьшению расстояния между ВШП, что в свою очередь приводит к увеличению фазовой скорости волны. В то же время, известно, что уменьшение температуры приводит к увеличению фазовой скорости акустических волн в пластинах в результате

увеличения ее модулей упругости. Таким образом, с уменьшением температуры наблюдается увеличение частоты исследуемой волны (рисунок 3.5).

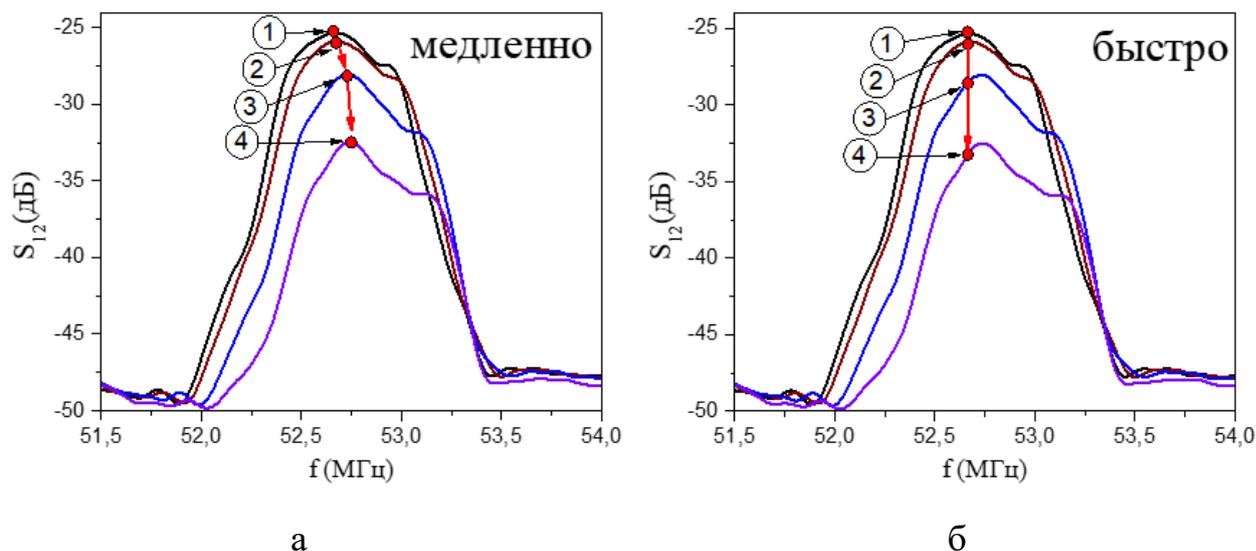


Рисунок 3.5. Частотная зависимость вносимых потерь S_{12} чувствительной акустической волны ($f = 52.6$ МГц), в пластине YX-LiNbO₃, контактирующей с водным раствором хлорида при медленном (а) и быстром (б) изменении температуры. 1 – $T = 20^{\circ}\text{C}$; 2 – $T = 0^{\circ}\text{C}$; 3 – $T = -20^{\circ}\text{C}$; 4 – $T = -30^{\circ}\text{C}$.

Исходя из этого, при медленном изменении температуры на анализаторе цепей KEYSIGHT E5061B проводилась подстройка частоты, соответствующая максимальной величине вносимых потерь S_{12} для каждой температуры (рисунок 3.5 (а)).

При быстром охлаждении температура изменялась скачком от $+20^{\circ}\text{C}$ до -30°C со скоростью $0.01^{\circ}\text{C}/\text{c}$ и обратно от -30°C до $+20^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0.02^{\circ}\text{C}/\text{c}$. Это позволяло исследовать кинетику фазовых переходов растворов хлоридов в реальном масштабе времени в одинаковых температурных условиях. В этом случае из-за специфики прибора величина вносимых потерь S_{12} складывалась из увеличения S_{12} акустической волны в жидкости и сдвига частоты чувствительной волны из-за температурных изменений свойств жидкости и пластины (рисунок 3.5 (б)). Этот режим измерения позволил получить зависимости вносимых потерь S_{12} от времени и проследить за динамикой фазовых переходов разных растворов хлоридов в одинаковых температурных условиях.

Результаты измерений при медленном и быстром изменении температуры представлены на рисунках 3.6 и 3.7, соответственно, а также в Таблице 3.2.

Анализ зависимостей изменения вносимых потерь S_{12} от температуры T при медленном охлаждении (рисунок 3.6) для всех исследуемых растворов хлоридов показал, что температура кристаллизации $T_{кр}$ и температура плавления $T_{пл}$ - не совпадают. В связи с этим зависимости изменения вносимых потерь S_{12} акустической волны от температуры имели гистерезисный характер, а площадь под кривой гистерезиса различалась от раствора к раствору (рисунок 3.6).

Следует отметить, что в случае пустого резервуара для жидкости, гистерезис не наблюдался.

Возможная причина наблюдаемого гистерезиса заключается в следующем. Предполагается, что процесс кристаллизации начинается с верхних слоев жидкости до достижения точки эвтектики, а плавление льда, наоборот, с его нижних слоев. Учитывая специфику взаимодействия акустической волны с тестовой жидкостью, время кристаллизации пробы больше времени ее таяния: для первого необходимо полное оледенение всей пробы с ее верхних слоев до нижних, для второго – достаточно образования жидкого слоя лишь на границе с пластиной, который зондирует акустическая волна.

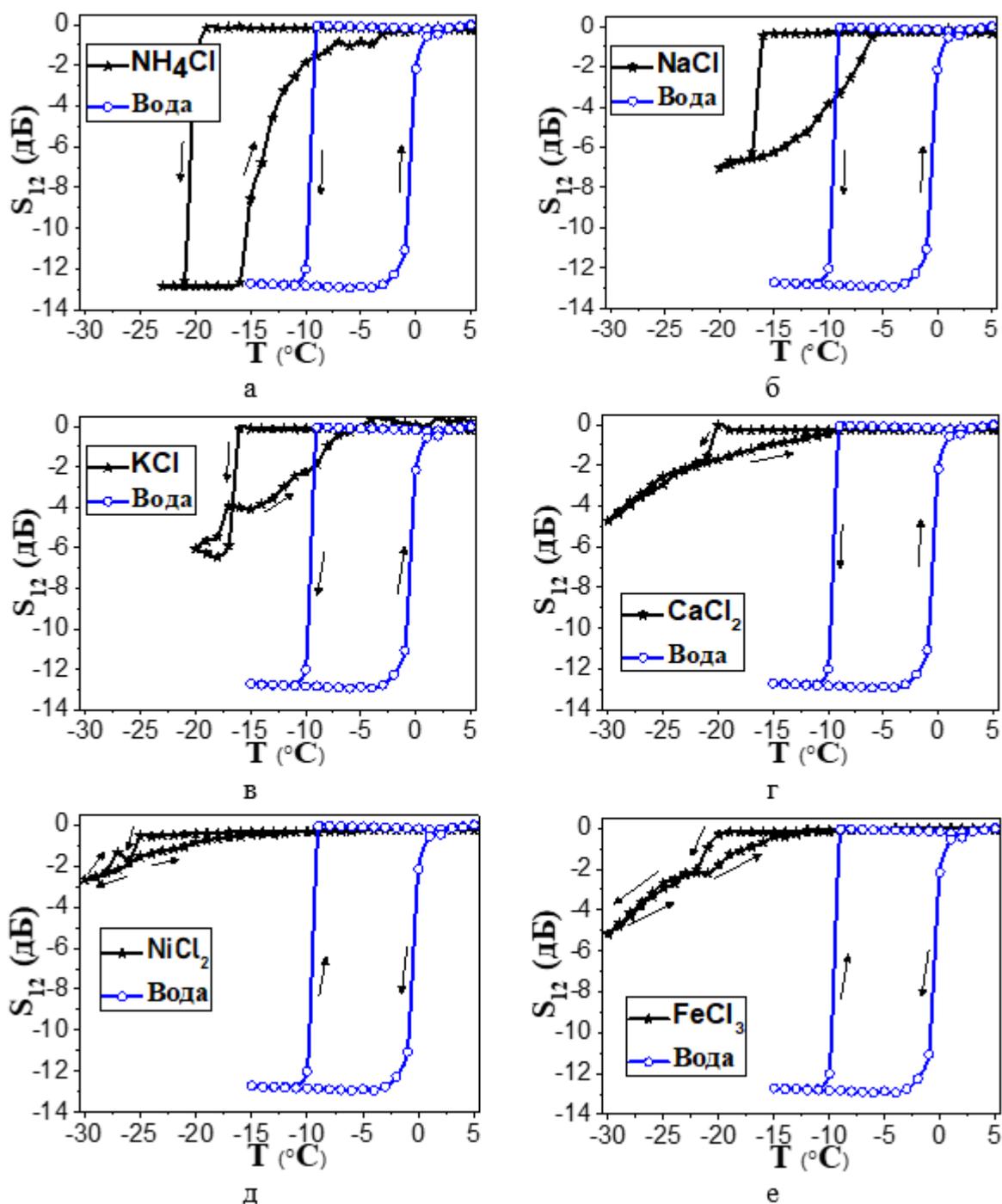


Рисунок 3.6. Зависимость вносимых потерь S_{12} от температуры при медленном охлаждении дистиллированной воды (синяя кривая) и водных растворов хлоридов аммония(а), натрия(б), калия(в), кальция(г), никеля(д) и железа(е) (черная кривая). Пластина $YX\text{-LiNbO}_3$, акустическая волна $f = 52.62$ МГц.

У некоторых растворов (водные растворы CaCl_2 , FeCl_3 , NiCl_2) после кристаллизации наблюдается медленное увеличение вносимых потерь при

дальнейшем уменьшении температуры. Данный эффект может быть связан с изменением структуры льда при понижении температуры.

При изменении свойств жидкости в случае быстрого охлаждения растворов (рисунок 3.7), временная зависимость S_{12} становилась немонотонной и спадала со временем, указывая на увеличение поглощения, по мере понижения температуры. При достижении -30°C все растворы находились в твердом агрегатном состоянии (рисунок 3.6), при котором наблюдалось насыщение вносимых потерь S_{12} до некоторого постоянного значения, зависящего от химического состава растворов. При повышении температуры от -30°C до $+20^{\circ}\text{C}$ изменение вносимых потерь S_{12} происходило в обратном порядке. Наблюдалось резкое уменьшение вносимых потерь S_{12} до его первоначальных значений.

Из рисунка 3.7 видно, что развитие фазового перехода (временной интервал 1.5 мин – 16.5 мин), когда твердая и жидкая фазы существуют одновременно, различно для разных жидкостей. Также различны величины акустического поглощения S_{12} по завершении образования льда (плато на рисунке 3.7). При этом величины S_{12} , измеренные при быстром и медленном охлаждении, несколько отличаются друг от друга. Это, как уже отмечалось, связано с тем, что при исследовании быстрого охлаждения погрешность измерений складывается из увеличения поглощения и сдвига частоты используемой акустической волны. С учетом ошибки измерений ($\pm 1\text{дБ}$) результат для водного раствора хлорида никеля является корректным, несмотря на меньшее изменение вносимых потерь по сравнению с пустым резервуаром для жидкости.

Исходя из одинаковых условий измерения для всех хлоридов, а также особенностей низкотемпературной камеры, которая охлаждает медленнее, чем нагревает, можно оценить кинетику растворов хлоридов при быстром охлаждении. Вода, хлориды калия, железа, аммония и натрия имели более резкий спад величины вносимых потерь S_{12} , в отличие от хлорида никеля и хлорида кальция.

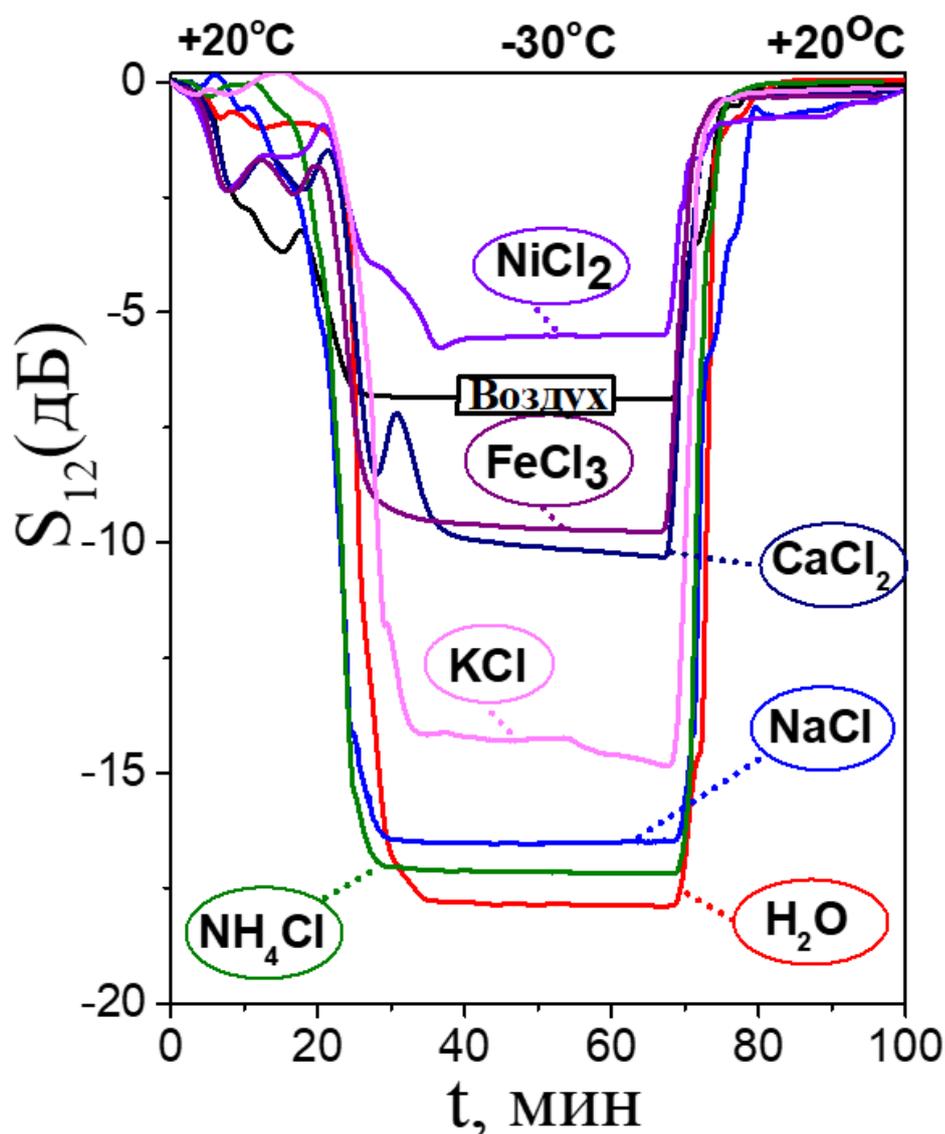


Рисунок 3.7. Зависимость вносимых потерь S_{12} от температуры при быстром охлаждении воды и водных растворов хлоридов. $T = +20^\circ C$ при $t = 0 - 1.5$ мин; $T = +20^\circ C - -30^\circ C$ при $t = 1.5 - 66.5$ мин; $T = -30^\circ C - +20^\circ C$ при $t = 66.5 \text{ min} - 100 \text{ min}$.

Также следует отметить, что величина вносимых потерь S_{12} при фазовом переходе жидкость-лед для растворов хлоридов никеля, кальция и железа меньше по сравнению с остальными жидкостями, как при быстром, так и при медленном охлаждении.

Малые отличия в изменении вносимых потерь ΔS_{12} при медленном и быстром охлаждении соответствуют одним и тем же веществам (водные растворы $CaCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$), которые имеют наименьшую растворимость в воде (таблица 3.2).

Таблица 3.2. Результаты измерений одномолярных водных растворов хлоридов с помощью акустического метода.

Вещество	H ₂ O	KCl	NaCl	NH ₄ Cl	CaCl ₂	FeCl ₃	NiCl ₂
ΔS_{12} (медленно), дБ	12.70	5.68	5.94	12.40	1.50	1.35	1.30
Площадь петель гистерезиса	116	19	41	93	8	7	5
ΔS_{12} (быстро), дБ	17.9	14.67	16.55	17.14	10.3	9.6	5.3
$t_{кр.}$, °C	-11	-17	-17	-21	-21	-21	-26
$t_{пл.}$, °C	0	-4	-6	-15	-16	-15	-21
Плотность ρ , г/мл	0.997	1.040	1.033	1.034	1.050	1.114	1.118

Выводы:

Показано, что большинство акустических волн высших порядков способны распространяться в пьезоэлектрических пластинах, находящихся в контакте с жидкими (вода) и твердыми (лед) слоями, хотя слои и создают дополнительные потери на распространение, передачу и излучение этих волн [1*].

Показано, что для вносимых потерь (S_{12}) на распространение акустических волн высших порядков в частотном диапазоне 15 - 50 МГц в пьезоэлектрических пластинах YZ, YX LiNbO₃, ST,X, STX+90 SiO₂ и 36YX, 36YZ LiTaO₃, находящихся в контакте с воздухом, водой или льдом, всегда выполняется соотношение $S_{12}^{воздух} < S_{12}^{вода} < S_{12}^{лед}$. Достижение насыщения величины $S_{12}^{лед}$ при -15°C соответствует формированию однородного льда. В диапазоне температур от -5°C до -15°C на поверхности пластины существует двухфазная система вода - лед.

Показано, что при медленном охлаждении водных растворов таких хлоридов как KCl, NaCl, NH₄Cl, CaCl₂, FeCl₃, NiCl₂, соответствующие фазовые переходы жидкость – лед и лед – жидкость происходят при разных температурах, в результате чего наблюдается гистерезис процессов кристаллизации и плавления, причем наименьшие площади гистерезиса наблюдаются у веществ с низкой растворимостью в воде (CaCl₂, FeCl₃, NiCl₂).

Заключение

В результате выполнения диссертационной работы были получены следующие основные результаты:

Показано, что диэлектрическая проницаемость неполярных жидкостей возрастает с добавлением микрочастиц активированного угля (АУ) и сорбитана моноолеата SPAN80 на десятые доли. Сопротивление суспензии при добавлении АУ возрастает на 2 порядка, а при добавлении SPAN80 на 3 порядка для вазелинового масла. Сопротивление силиконового масла при добавлении микрочастиц активированного угля уменьшается на 2 порядка. Частотная зависимость характеристик глицерина возрастает при добавлении SPAN80, что связано со свойствами сорбитана моноолеата [5*].

Впервые обнаруженные акустические волны высших порядков в пластинах кварца [4*, 10*] и слоистых структурах [6*, 9*] на основе кремния, оксида цинка и нитрида алюминия с эллиптической поляризацией в плоскости пластины и отсутствием нормальной компоненты механического смещения к поверхности звукопровода подходят для создания селективного метода определения вязкости жидкости. Данный метод подходит для исследования механических свойств полярных и неполярных жидкостей. Оптимальные вязкости жидкостей для измерений находятся в диапазоне от 1 до 100 сП. Чувствительность метода к вязкости жидкости меняется с η и составляет 0.3 дБ/сП при $\eta = 1-20$ сП, 0.12 дБ/сП при $\eta = 20-100$ сП и 0.015 дБ/сП при $\eta = 100-1500$ сП для кварца. Чувствительность для слоистых структур составляет величины 0.26 дБ/сП при $\eta = 1-20$ сП, 0.087 дБ/сП при $\eta = 20-100$ сП и 0.013 дБ/сП при $\eta = 100-1500$ сП. При этом акустические отклики на проводимость жидкости (от 0 до 2 См/м) на два порядка меньше. Для всех слабых пьезоэлектрических структур наблюдается слабая зависимость от температуры.

Показано, что добавление микрочастиц активированного угля и поверхностно-активного вещества SPAN80 в вазелиновое масло и добавление SPAN80 в глицерин не приводит к изменению их вязкости в отличие от

силиконового масла при добавлении в него микрочастиц активированного угля. Это может быть связано с изменением микроструктуры силиконового масла и его текучести. Тогда как молекулы вазелинового масла более жестко связаны между собой, следовательно действие той же концентрации микрочастиц угля менее выражено.

Показано [2*, 3*], что при измерении электрических характеристик жидкостей с помощью акустических волн в пластинах из сильных пьезоэлектриков предпочтительным является измерение фазы волны, так как такой способ обеспечивает однозначное определение электропроводности исследуемой жидкости. Однако фаза сильно зависит от температуры, что приводит к необходимости термостабилизации разрабатываемого устройства. Данный параметр также неприменим для измерения неравновесных процессов, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Напротив, изменение вносимых потерь акустических волн в пьезоэлектрических пластинах практически не зависит от температуры и может применяться, в том числе, к анализу неравновесных процессов. Однако, оно имеет одинаковую величину для двух значений электропроводности. В связи с этим одно из этих значений должно быть исключено дополнительным измерением, например, с использованием второй акустической волны.

Акустический метод, основанный на использовании продольных объемных акустических волн (LOAB) [7*], показал, что, измеряя время задержки и амплитуду колебаний при различных температурах в течение одного экспериментального цикла для каждой жидкости, можно отличить одну жидкость от другой, включая жидкости с различными примесями. В отличие от других методов, этот метод впервые позволяет одновременно определить семь параметров жидкости в одном образце и за один экспериментальный цикл. Это повышает надежность идентификации жидкости, поскольку сочетание этих параметров можно рассматривать как акустическое изображение исследуемой среды. Метод подходит как для полярных, так и для неполярных жидкостей.

Теоретический анализ распространения акустической волны в пластине YX LiNbO₃ с поперечно-горизонтальной поляризацией нулевого порядка в структуре «YX LiNbO₃ – воздушный зазор – жидкость с произвольной электропроводностью» показал, что электрическое поле, сопровождающее пьезоактивную волну, выходит за пределы звукопровода, и способно взаимодействовать с электрическими зарядами электропроводной жидкости.

Величина взаимодействия электрического поля акустической волны с электропроводной жидкостью отражается в изменении фазовой скорости и акустического поглощения волны. Причем изменение этих параметров тем больше, чем меньше зазор между пьезоэлектрической пластиной и жидкостью.

На основании проведенного расчета был предложен метод бесконтактного определения электропроводности жидкости с помощью волн нулевого порядка с поперечно-горизонтальной поляризацией в пьезоэлектрических пластинах с высоким коэффициентом электромеханической связи [8*].

Экспериментальные исследования показали возможность проникновения электрического поля, сопровождающего акустическую волну, за пределы звукопровода на расстояние более 400 мкм. Были построены калибровочные зависимости вносимых потерь S_{12} и фазы φ от электропроводности для растворов хлорида [8*].

Показано, что для вносимых потерь (S_{12}) на распространение акустических волн высших порядков в частотном диапазоне 15 - 50 МГц в пьезоэлектрических пластинах YZ, YX LiNbO₃, ST,X, STX+90 SiO₂ и 36YX, 36YZ LiTaO₃, находящихся в контакте с воздухом, водой или льдом, всегда выполняется соотношение $S_{12}^{\text{воздух}} < S_{12}^{\text{вода}} < S_{12}^{\text{лед}}$. Достижение насыщения величины $S_{12}^{\text{лед}}$ при -15°C соответствует формированию однородного льда. В диапазоне температур от -5°C до -15°C на поверхности пластины существует двухфазная система вода - лед.

Показано, что при медленном охлаждении водных растворов таких хлоридов как KCl, NaCl, NH₄Cl, CaCl₂, FeCl₃, NiCl₂, соответствующие фазовые

переходы жидкость – лед и лед – жидкость происходят при разных температурах, в результате чего наблюдается гистерезис процессов кристаллизации и плавления, причем наименьшие площади гистерезиса наблюдаются у веществ с низкой растворимостью в воде (CaCl_2 , FeCl_3 , NiCl_2).

Список литературы

1. Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
2. Белов Г. В. Термодинамика. М., 2016.
3. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во МАИ, 1999. 854 с.
4. Khan M. I., Mukherjee K., Shoukat R., Dong H. *Microsystem Technologies*. 2017. Vol. 23. P. 4391–4404. DOI: 10.1007/s00542-017-3495-5.
5. Thirstrup C., Deleebeeck L. Review on electrolytic conductivity sensors // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2021. Vol. 70. 1008222. DOI: 10.1109/TIM.2021.3083562.
6. Zaitsev B. D., Semyonov A. P., Teplykh A. A., Borodina I. A. A new liquid sensor based on a piezoelectric resonator with a radial electric field // *Ultrasonics*. 2022. Vol. 119. 106603. DOI: 10.1016/j.ultras.2021.106603.
7. Zaitsev B. D., Borodina I. A., Teplykh A. A. Compact liquid analyzer based on a resonator with a lateral excitation electric field // *Ultrasonics*. 2022. Vol. 126. 106814. DOI: 10.1016/j.ultras.2022.106814.
8. Wang Y., Rajib S. M. S. M., Collins C., Grieve B. Low-cost turbidity sensor for low-power wireless monitoring of fresh-water courses // *IEEE Sensors Journal*. 2018. Vol. 18, № 11. P. 4689–4696. DOI: 10.1109/JSEN.2018.2826778.
9. Wei Y., Jiao Y., An D., Li D., Li W., Wei Q. Review of dissolved oxygen detection technology: From laboratory analysis to online intelligent detection // *Sensors*. 2019. Vol. 19, № 18. 3995. DOI: 10.3390/s19183995.
10. Miclos S., Baschir L., Savastru D., Savastru R., Lancranjan I. I. Detection of impurities using a SILPG sensor embedded into graphene reinforced composites // *Composite Structures*. 2021. Vol. 256. 113062. DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.113062.

11. Anisimkin V. I., Voronova N. V. New modification of the acoustic Lamb waves and its application for liquid and ice sensing // *Ultrasonics*. 2021. Vol. 116. 106496. DOI: 10.1016/j.ultras.2021.106496.
12. Дальнова О. А., Бебешко Г. И., Еськина В. В., Барановская В. Б., Карпов Ю. А. Современные методы определения тяжелых металлов в сточных водах (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83, № 6. С. 5–13.
13. Ягов Г. В. Контроль содержания соединений азота при очистке сточных вод // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2008. Т. 7. С. 45–52.
14. Jinesh K. B., Frenken J. W. M. Experimental evidence for ice formation at room temperature // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. 036101.
15. Kringle L., Thornley W. A., Kay B. D., Kimmel G. A. Reversible structural transformations in supercooled liquid water from 135 to 245 K // *Science*. 2020. Vol. 369. P. 1490–1492.
16. Myint P. C., Belof J. Rapid freezing of water under dynamic compression // *J. Phys. Condens. Matter*. 2018. Vol. 30. 233002.
17. Pradzynski C. C., Forck R. M., Zeuch T., Slavicek P., Buck U. A fully size-resolved perspective on the crystallization of water clusters // *Science*. 2012. Vol. 337. P. 1529–1532.
18. Wang Y., Li F., Fang W., Li Y., Sun C., Men Z. Influence of Si quantum dots on water molecules icing // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 291. 111315.
19. Chakraborty S., Kahan T. F. Physical characterization of frozen aqueous solutions containing sodium chloride and humic acid at environmentally relevant temperatures // *ACS Earth Space Chem.* 2020. Vol. 4. P. 305–310.
20. Parent P., Laffon C., Mangeney C., Bournel F., Tronc M. Structure of the water ice surface studied by x-ray absorption spectroscopy at the O K-edge // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117. P. 10842–10851.
21. Zhu S., Bulut S., Le Bail A., Ramaswamy H. S. High-pressure differential scanning calorimetry (DCS): Equipment and technique validation using water-ice phase transition data // *J. Food Process Eng.* 2004. Vol. 27. P. 359–376.

22. Dukhin A. S., Goetz P. J. How non-ionic “electrically neutral” surfactants enhance electrical conductivity and ion stability in non-polar liquids // *J. Electroanal. Chem.* 2006. Vol. 588, № 1. P. 44–50. DOI: 10.1016/j.jelechem.2005.12.001.
23. Guo Q., Singh V., Behrens S. H. Electric charging in nonpolar liquids because of nonionizable surfactants // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, № 5. P. 3203–3207. DOI: 10.1021/la903182e.
24. Chattopadhyay A., Dhar P. Dielectric relaxation behaviors and dissipation characteristics of colloidal nanocarbon (graphene and CNTs) complex fluids // *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125, № 3. 034103. DOI: 10.1063/1.5079327.
25. Tanaka H., Koga K. Theoretical studies on the structure and dynamics of water, ice, and clathrate hydrate // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2006. Vol. 79. P. 1621–1644.
26. Feistel R., Wagner W. A new equation of state for H₂O ice Ih // *J. Phys. Chem. Refer. Data*. 2006. Vol. 35. P. 1021–1047.
27. Leetmaa M., Ljungberg M. P., Lyubartsev A., Nilsson A., Pettersson L. G. M. Theoretical approximations to X-ray absorption spectroscopy of liquid water and ice // *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* 2010. Vol. 177. P. 135–137.
28. Anderson M. Electro-Optic Ice Detection Device. U.S. Patent 6,425,286, 30 July 2002.
29. Kim J. J. Fiber Optic Ice Detector. U.S. Patent 5,748,091, 5 May 1998.
30. Abaunza J. T. Aircraft Icing Sensors. U.S. Patent 5,772,153, 30 June 1998.
31. DeAnna R. Ice Detection Sensor. U.S. Patent 5,886,256, 23 March 1999.
32. Lee H., Seegmiller B. Ice Detector and Deicing Fluid Effectiveness Monitoring System. U.S. Patent 5,523,959, 4 June 1996.
33. Daniels J. Ice Detecting System. U.S. Patent 4,775,118, 4 October 1988.
34. Barre C., Lapeyronnie D., Salann G. Ice Detection Assembly Installed on Aircraft. U.S. Patent 7,000,871, 21 February 2006.
35. Zhu X., Yuan Q., Zhao Y.-P. Phase transitions of a water overlayer on charged graphene: From electromelting to electrofreezing // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6. P. 5432–5437.

36. Bovo L., Rouleau C. M., Prabhakaran D., Bramwell S. T. Phase transitions in few-monolayer spin ice films // *Nat. Commun.* 2019. Vol. 10. 1219.
37. Caliskan F., Hajjiyev C. A review of in-flight detection and identification of aircraft icing and reconfigurable control // *Prog. Aerosp. Sci.* 2013. Vol. 60. P. 12–34.
38. Thirstrup C., Deleebeeck L. Review on Electrolytic Conductivity Sensors // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement.* 2021. Vol. 70, pp. 1-22. DOI: 10.1109/TIM.2021.3083562.
39. Kumar B., Rajita G., Mandal N. A review on capacitive-type sensor for measurement of height of liquid level // *Measurement and Control.* 2014. Vol. 47. № 7. P. 219–224.
40. Ballantine Jr D. S., White R. M., Martin S. J., Ricco A. J., Zellers E. T., Frye G. C., Wohltjen H. *Acoustic wave sensors: theory, design and physico-chemical applications.* Elsevier, 1996.
41. Auld B. A. *Surface acoustic waves and devices* // *Archives of Acoustics.* 2014. Vol. 16. № 1. P. 11–30.
42. Дьелесан Э. Р. Д. *Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов.* 1982.
43. Викторов И. А. *Физические основы применения ультразвуковых волн Рэлея и Лэмба в технике.* Рипол Классик, 2013.
44. Gaso M. M. I. R., Jiménez Y., Francis L., Arnau A. Love wave biosensors: a review // *State Art Biosens. Gen. Asp.* 2013. Vol. 23. P. 277–310.
45. Золотова О. П., Бурков С. И., Сорокин Б. П., Теличко А. В. Упругие волны в пьезоэлектрических слоистых структурах // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Математика и физика.* 2012. Т. 5, № 2. С. 164–186.
46. Hickernell F. S., Adler E. L. Pseudo-SAW propagation on layered piezo-substrates: experiments and theory including film viscosity // *1996 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings.* IEEE, 1996. Vol. 1. P. 87–90.
47. Зайцев Б. Д., Кузнецова И. Е. *Акустические волны в тонких пьезоэлектрических пластинах.* 2018.

48. Дамдинов Б. Б., Кобяков А. В., Сапожников О. А. Физическая акустика жидкостей: учебно-методическое пособие / Сибирский федеральный университет. — Красноярск: СФУ, 2024. — 68 с.
49. Liu Y., Cai Y., Zhang Y., Tovstopyat A., Liu S., Sun C. Materials, design, and characteristics of bulk acoustic wave resonator: A review // *Micromachines*. 2020. Vol. 11. № 7. 630.
50. Бородина И. А., Зайцев Б. Д., Теплых А. А. Влияние жидкости с различной проводимостью, вязкостью и диэлектрической проницаемостью на характеристики щелевой моды в акустической линии задержки // *Ученые записки физического факультета МГУ*. 2017. № 5. С. 1750401–1750404.
51. Зайцев Б. Д., Шихабудинов А. М., Теплых А. А., Кузнецова И. Е. Способ бесконтактного измерения диэлектрической проницаемости. 2012.
52. Guo F. L., Sun R. Propagation of Bleustein–Gulyaev wave in 6 mm piezoelectric materials loaded with viscous liquid // *Int. J. Solids and Structures*. 2008. Vol. 45. № 13. P. 3699–3710. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2007.09.018.
53. Kobayashi S., Kondoh J. Feasibility study on shear horizontal surface acoustic wave sensors for engine oil evaluation // *Sensors*. 2020. Vol. 20. № 8. 2184. DOI: 10.3390/s20082184.
54. Казаков Л. И. Резино-жидкостный резонатор // *Акуст. журн*. 2020. Т. 66, № 4. С. 357–365. DOI: 10.31857/S0320791920020033.
55. Wang W. Y., Zhang C., Zhang Z. T., Liu Y., Feng G. P. Three operation modes of lateral-field-excited piezoelectric devices // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93. № 24. 242906. DOI: 10.1063/1.3050538.
56. Qin L. F., Chen Q. M., Cheng H. B., Chen Q., Li J. F., Wang Q. M. Viscosity sensor using ZnO and AlN thin film bulk acoustic resonators with tilted polar c-axis orientations // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. № 9. 094511. DOI: 10.1063/1.3657781.
57. Бадмаев Б. Б., Дембелова Т. С., Дамдинов Б. Б., Макарова Д. Н., Намдакова Е. Д. Акустическое исследование нелинейных вязкоупругих свойств жидкостей //

Ученые записки физического факультета Московского университета. 2017. № 5. С. 1751302.

58. Бадмаев Б. Б., Макарова Д. Н., Дамдинов Б. Б., Сандитов Д. С., Дембелова Т. С. Низкочастотная вязкоупругая релаксация в жидкостях // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2014. — Т. 57, № 6. — С. 34–39.

59. Анисимкин А. В., Покусаев Б. Г., Складнев Д. А., Сорокин В. В., Тюпа Д. В. Применение акустоэлектронной методики для исследования упорядоченных микроструктурированных дисперсных систем с биологическими объектами, включенными в гидрогель // Акуст. журн. 2016. Т. 62, № 6. С. 738–743. DOI: 10.7868/S0320791916060010.

60. Минаков А. В., Пряжников М. И., Дамдинов Б. Б., Немцев И. В. Исследование объемной вязкости наносuspензий методом акустической спектроскопии // Акуст. журн. 2022. Т. 68, № 2. С. 182–189. DOI: 10.31857/S0320791922020058.

61. Kondoh J., Nakayama K., Kuznetsova I. Study of frequency dependence of shear horizontal surface acoustic wave sensor for engine oil measurements // Sens. Actuators A. 2020. Vol. 325. 112503. DOI: 10.1016/j.sna.2020.112503.

62. Ахметов Б. Р., Вахин А. В. О некоторых характеристиках затухания ультразвука в суспензиях высокомолекулярных компонентов нефти // Акуст. журн. 2018. Т. 64, № 5. С. 566–571. DOI: 10.1134/S0320791918050015.

63. Сорокин Б.П., Асафьев Н.О., Овсянников Д.А., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Голованов А.В., Попов М.Ю., Аксененков В.В., Бланк В.Д. Метод СВЧ акустического исследования материалов под высоким давлением // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. №. 11. С. 49 – 58. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.

64. Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Асафьев Н.О., Щербаков Д.А. Исследования СВЧ акустических сенсоров на подложках из синтетического алмаза // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. №. 12. С. 63 – 70.

65. Сорокин Б. П., Квашнин Г. М., Асафьев Н. О., Лупарев Н. В. СВЧ акустический масс-сенсор: пат. № 2723956 С1 Рос. Федерация, МПК H01L 41/00 /

заявитель Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов" (ФГБНУ ТИСНУМ). — № 2019128681; заявл. 12.09.2019; опублик. 18.06.2020.

66. Tomchenko M. D. Acoustic modes in He I and He II in the presence of an alternating electric field // *J. Low Temp. Phys.* 2020. Vol. 46. № 5. P. 490–501. DOI: 10.1063/10.0001053.

67. Zaitsev B. D., Teplykh A. A., Borodina I. A., Kuznetsova I. E., Verona E. Gasoline sensor based on piezoelectric lateral electric field excited resonator // *Ultrasonics*. 2017. Vol. 80. P. 96–100. DOI: 10.1016/j.ultras.2017.05.003.

68. Kuznetsova I. E., Zaitsev B. D., Seleznev E. P., Verona E. Gasoline identifier based on SH0 plate acoustic waves // *Ultrasonics*. 2016. Vol. 70. P. 34–37. DOI: 10.1016/j.ultras.2016.04.016.

69. Pu Y. Y., O'Shea N., Hogan S. A., Tobin J. T. Assessment of a solid-state bulk acoustic wave sensor to measure viscosity of Newtonian and Non-Newtonian fluids under static and flow conditions // *J. Food Eng.* 2020. Vol. 277. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2020.109917.

70. Будаева О. А., Дамдинов Б. Б., Отто Г. П., Шагжин С. Н. Исследование вязкости различных растительных масел // *Инновационные технологии в науке и образовании - III : Сборник трудов международной научно-практической конференции, Улан-Удэ, 15–18 июля 2013 года. – Улан-Удэ: Бурятский государственный университет, 2013. – С. 43-48.*

71. Hansman Jr R. J., Kirby M. S. Measurement of ice growth during simulated and natural icing conditions using ultrasonic pulse-echo techniques // *Journal of Aircraft*. 1986. Vol. 23, № 6. P. 492–498.

72. Vetelino K. A., Story P. R., Mileham R. D., Galipeau D. W. Improved dew point measurements based on a SAW sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1996. Vol. 35, № 1–3. P. 91–98.

73. Galipeau D. W., Story P. R., Vetelino K. A., Mileham R. D. Surface acoustic wave microsensors and applications // *Smart Materials and Structures*. 1997. Vol. 6, № 6. P. 658.
74. Varadan V. K., Varadan V. V., Bao X. Q. IDT, SAW, and MEMS sensors for measuring deflection, acceleration, and ice detection of aircraft // *Smart Structures and Materials 1997: Smart Electronics and MEMS*. SPIE, 1997. Vol. 3046. P. 209–219.
75. Hughes R. C., Martin S. J., Frye G. C., Ricco A. J. Liquid-solid phase transition detection with acoustic plate mode sensors: Application to icing of surfaces // *Sensors and Actuators A: Physical*. 1990. Vol. 22, № 1–3. P. 693–699.
76. Vellekoop N. J., Jakoby B., Bastemeijer J. A love-wave ice detector // *1999 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. International Symposium*. IEEE, 1999. Vol. 1. P. 453–456.
77. Jose K. A., Sunil G., Varadan V. K., Varadan V. V. Wireless IDT ice sensor // *2002 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*. IEEE, 2002. Vol. 2. P. 655–658.
78. Gao H., Rose J. L. Ice detection and classification on an aircraft wing with ultrasonic shear horizontal guided waves // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2009. Vol. 56, № 2. P. 334–344.
79. Wang W., Yin Y., Jia Y., Liu M., Liang Y., Zhang Y., Lu M. Development of a love wave based device for sensing icing process with fast response // *Journal of Electrical Engineering & Technology*. 2020. Vol. 15. P. 1245–1254.
80. Anisimkin V. I., Voronova N. V., Zemlyanitsyn M. A., Kuznetsova I. E., Pyataikin I. I. Characteristic features of excitation and propagation of acoustic modes in piezoelectric plates // *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2013. Vol. 58. P. 1004–1010.
81. Kuznetsova I. E., Anisimkin V. I., Kolesov V. V., Kashin V. V., Osipenko V. A., Gubin S. P., Tkachev E. Verona, S. Sun, Kuznetsova A. S. Sezawa wave acoustic humidity sensor based on graphene oxide sensitive film with enhanced sensitivity // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. Vol. 272. P. 236–242.

82. Anisimkin V. I., Voronova N. V. Features of normal higher-order acoustic wave generation in thin piezoelectric plates // *Acoustical Physics*. 2020. Vol. 66. P. 1–4.
83. Caliendo C., Lo Castro F. Quasi-linear polarized modes in y-rotated piezoelectric GaPO₄ plates // *Crystals*. 2014. Vol. 4, № 3. P. 228–240.
84. Chen Z., Fan L., Zhang S. Y., Zhang H. Theoretical research on ultrasonic sensors based on high-order Lamb waves // *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 115, № 20.
85. Wang Y. F., Wang T. T., Liu J. P., Wang Y. S., Laude V. Guiding and splitting Lamb waves in coupled-resonator elastic waveguides // *Composite Structures*. 2018. Vol. 206. P. 588–593.
86. Kuznetsova I. E., Zaitsev B. D., Borodina I. A., Teplykh A. A., Shurygin V. V., Joshi S. G. Investigation of acoustic waves of higher order propagating in plates of lithium niobate // *Ultrasonics*. 2004. Vol. 42, № 1–9. P. 179–182.
87. Chemical Rubber Company Handbook of Chemistry and Physics. 67th ed. / Ed. R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer. Boca Raton: CRC Press, 1986. P. D254.
88. Tiersten H. F., Sinha B. K. A perturbation analysis of the attenuation and dispersion of surface waves // *Journal of Applied Physics*. 1978. Vol. 49, № 1. P. 87–95.
89. Martin S. J., Frye G. C., Ricco A. J. Characterization of SH acoustic plate mode liquid sensors // *Sensors and Actuators*. 1989. Vol. 20, № 3. P. 253–268.
90. Niemczyk T. M., Martin S. J., Frye G. C., Ricco A. J. Acoustoelectric interaction of plate modes with solutions // *Journal of Applied Physics*. 1988. Vol. 64, № 10. P. 5002–5008.
91. Анисимкин В. И., Воронова Н. В., Галанов Г. Н. Детектирование жидкостей акустическими пластинчатыми модами квазипродольного типа // *Радиотехника и электроника*. 2010. Т. 55, № 9. С. 1121–1125.
92. Анисимкин В. И., Кузнецова И. Е. Селективное детектирование температуры микропроб жидкостей акустическими волнами поверхностного типа // *Радиотехника и электроника*. 2019. Т. 64, № 8. С. 831–834.
93. Tiersten H.F., Sinha B.K. A perturbation analysis of the attenuation and dispersion of surface waves// *Journ. of Appl. Phys.* – 1978.- V.49.- P.87-95.

94. Slobodnik A.J., Conway J.R., Delmonico E.D. Microwave Acoustic Handbook. V.1A. Surface Wave Velocities. Cambridge: Air Force Systems Command. 1973. 350 p.
95. Adler E.L., Slaboszewicz J.K., Farnell G.W., Jen C.K. PC software for SAW propagation in anisotropic multi-layers // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 1990. Vol. 37. P. 215–220.
96. Anisimkin V.I. Anisotropy of the acoustic plate modes in ST-Quartz and 128Y-LiNbO₃ // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2014. Vol. 61. P. 120–132. DOI: 10.1109/TUFFC.2014.6689780.
97. Anisimkin V.I., Voronova N.V., Puchkov Y.V. General properties of the acoustic plate modes at different temperatures // Ultrasonics. 2015. Vol. 62. P. 46–49. DOI: 10.1016/j.ultras.2015.04.010.
98. Zaitsev B.D., Kuznetsova I.E., Joshi S.G., Borodina I.A. Shear horizontal acoustic waves in piezoelectric plates bordered with conductive liquids // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2001. Vol. 48, no. 2. P. 627–631. DOI: 10.1109/58.911748.
99. Zaitsev B.D., Kuznetsova I.E., Joshi S.G. Anomalous resisto-acoustic effect in a piezoelectric–conducting liquid structure // Technical Physics. 2001. Vol. 46, no. 6. P. 767–769. DOI: 10.1134/1.1387150.
100. Zaitsev B.D., Kuznetsova I.E., Joshi S.G., Borodina I.A. Acoustic waves in piezoelectric plates bordered with viscous and conductive liquids // Ultrasonics. 2001. Vol. 39, no. 1. P. 45–50. DOI: 10.1016/S0041-624X(00)00040-8.
101. Ricco A.J., Martin S.J., Zipperian T.E. Surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes // Sens. and Act.- 1985.-V.8.-P.319-333.
102. Zaitsev B. D., Borodina I. A., Teplykh A. A., Semyonov A. P. Determination of the acoustic wave velocity and attenuation in liquids with different acoustic impedances using an acoustic interferometer // Acoustical Physics. 2023. Vol. 69. P. 503–509. DOI: 10.1134/S1063771023600493.
103. Anisimkin V. I., Kuznetsova I. E., Smirnov A. V. Sensors for liquid level and analysis of thermodynamic processes during its freezing based on bulk acoustic waves //

Radioelektronika, Nanosistemy, Informacionnye Tekhnologii. 2023. Vol. 15, № 4. P. 361–366. DOI: 10.17725/RENSIT.2023.15.361.

104. Yanez J., Uranga A., Barniol N. Fluid compressional properties sensing at microscale using a longitudinal bulk acoustic wave transducer operated in a pulse-echo scheme // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2022. Vol. 334. 113334. DOI: 10.1016/j.sna.2021.113334.

105. Hartz J. S. R., Emanetoglu N. W., Howell C., Vetelino J. F. Lateral field excited quartz crystal microbalances for biosensing applications // *Biointerphases*. 2020. Vol. 15, № 3. 030801. DOI: 10.1116/6.0000144.

106. Adetula O., Aimofumhe E., Badewole F., Ijale C., Thomas M. Sensitivity measurements for a 250 MHz quartz shear-horizontal surface acoustic wave biosensor under liquid viscous loading // *AIP Advances*. 2023. Vol. 13, № 12. 125305. DOI: 10.1063/5.0166035.

107. Caliendo C., Hamidullah M. Guided acoustic wave sensors for liquid environments // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2019. Vol. 52, № 15. 153001. DOI: 10.1088/1361-6463/aafd0b.

108. Mirea T., Yantchev V., Olivares J., Iborra E. Influence of liquid properties on the performance of S₀-mode Lamb wave sensors II: Experimental validation // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. Vol. 229. P. 331–337. DOI: 10.1016/j.snb.2016.01.131.

109. Chen Z., Li L., Shi W., Guo H. Optimization design of a Lamb wave device for density sensing of nonviscous liquid // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2007. Vol. 54, № 10. P. 1949–1959. DOI: 10.1109/TUFFC.2007.488.

110. Caliendo C., Hamidullah M. A theoretical study of Love wave sensors based on ZnO-glass layered structures for application to liquid environments // *Biosensors*. 2016. Vol. 6. 59. DOI: 10.3390/bios6040059.

111. Wang C., Cai F., Li F., Wu J., Kang Y., Zheng H. A highly sensitive compact liquid sensor based on slotted phononic crystal plates // *Lab on a Chip*. 2016. Vol. 16, № 23. P. 4595–4600. DOI: 10.1039/c6lc01151a.

112. Li K.-Y., Sun X.-W., Song T., Wen X.-D., Wang Y.-W., Liu X.-X., Liu Z.-J. A high-sensitivity liquid concentration-sensing structure based on a phoxonic crystal slot nanobeam // *Journal of Applied Physics*. 2022. Vol. 131. 024501. DOI: 10.1063/5.0064089.
113. Fukuhara M., Sanpei A. High temperature-elastic moduli and internal dilational and shear frictions of fused quartz // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 33. P. 2890–2893. DOI: 10.1143/jjap.33.2890.
114. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1986.
115. Wilson W. D. Speed of sound in distilled water as a function of temperature and pressure // *The Journal of the Acoustical Society of America*. 1959. Vol. 31. P. 1067–1072. DOI: 10.1121/1.1907828.
116. Bergmann L. *Der Ultraschall und Seine Anwendung in Wissenschaft und Technik*. Zurich: Bildern, 1954.
117. Pereire J., Souza R., Moita A. A Review of Ionic Liquids and Their Composites with Nanoparticles for Electrochemical Applications // *Inorganics*. 2024. Vol. 12, № 7. P. 186
118. Slavchov R.I., Peychev B., Minkov I. Electrolytes at Uncharged Liquid Interfaces: Adsorption, Potentials, Surface Tension, and the Role of the Surfactant Monolayer // *Langmuir*. 2024. Vol. 40. P. 17170–17189.
119. Hofmeister F. Zur lehre von der wirkung der salze: zweite mittheilung // *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*. 1888. Vol. 24. P. 247–260.
120. Yang S., Zhang Y., Feng B., Li H. Coupling of Hofmeister effect, electrolyte concentration, and mechanical composition in soil loss: Runoff simulation study // *Soil and Tillage Research*. 2021. Vol. 212. 105073. DOI: 10.1016/j.still.2021.105073.
121. Namur J. A., Takata C. S., De Araujo P. S., Bueno-da-Costa M. H. Hoffmeister series ions protect diphtheria toxoid from structural damages at solvent/water interface // *Materials*. 2009. Vol. 2, № 3. P. 765–775.
122. Wei W. Hofmeister effects shine in nanoscience // *Advanced Science*. 2023. Vol. 10, № 22. P. 2302057. DOI: 10.1002/advs.202302057.