

Міністерство освіти і науки України
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

на правах рукопису

АНДРУСЕНКО ДМИТРО АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 536.2: 536.41

ОСОБЛИВОСТІ ФОТОТЕРМОАКУСТИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ В
КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник
Бурбело Роман Михайлович,
доктор фізико-математичних наук

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ ТА ФОТОТЕРМОАКУСТИЧНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ВИВЧЕННІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЙОГО ОСНОВІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	16
1.1 Поруватий кремній як модельний об'єкт фізики наноструктурованих матеріалів.....	16
1.1.1 Методи виготовлення та морфологія поруватого кремнію.....	17
1.1.2 ПК у вивченні теплофізичних властивостей наноструктур.....	21
1.2 Композитні системи на основі ПК.....	24
1.2.1 Хімічні та фізико-хімічні методи модифікації ПК.....	24
1.2.2 Нанокompозити на основі ПК з інкорпорованими в пори наповнювачами.....	26
1.2.3 Композитні системи <i>ПК-рідина</i>	29
1.3 Фотоакустичний ефект та фотоакустичні методи у вивченні поруватого кремнію.....	31
1.3.1 Формування інформативного відгуку в непрямих ФА методах.....	31
1.3.2 П'єзоелектрична реєстрація ФА відгуку.....	36
1.3.3 Застосування фотоакустичних методів для вивчення поруватих напівпровідників.....	37
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	40
2.1 Експериментальний стенд для дослідження фотоакустичних явищ.....	40
2.1.1 Джерела модульованого випромінювання.....	42
2.1.2 Базовий стенд для фотоакустичних вимірювань.....	44

2.1.3	Особливості реалізації експерименту з композитами ПК-рідина.....	45
2.2	Зразки.....	45
2.2.1	Поруватий кремній.....	45
2.2.2	Системи ПК-рідина.....	48
2.3	ФА методи та особливості їх реалізації.....	50
2.3.1	Газомікрофонний метод, фронтальна геометрія.....	50
2.3.2	Методи проходження теплового збурення крізь зразок.....	53
2.3.3	Мікрофони для газомікрофонних ФА комірок.....	58
2.3.4	Тарування газомікрофонних комірок.....	59
2.4	П'єзоелектрична реєстрація ФА відгуку.....	62
2.4.1	Особливості реалізація метода п'єзоелектричної реєстрації.....	62
2.5	Оцінка похибок.....	64
РОЗДІЛ 3. ФОТОАКУСТИЧНЕ ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФІЗИЧНИХ		
ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО		
КРЕМНІЮ.....		
65		
3.1	Визначення теплофізичних параметрів ПК та композитів ПК-рідина..	67
3.1.1	Методи проходження теплового збурення крізь зразок.....	68
3.1.2	Газомікрофонний метод критичної частоти.....	71
3.2	Моделювання теплопровідності ПК та ПК-рідина.....	74
3.3	Особливості теплового розширення композитних систем ПК-рідина.	77
3.3.1	Ефективний коефіцієнт теплового розширення.....	77
3.3.2	Квазістатичне теплове розширення.....	81
3.4	Метод прямої п'єзоелектричної реєстрації в дослідженні процесів	
	формування ФА відгуку в структурах з ПК.....	82
3.5	Висновки розділу 3.....	86

РОЗДІЛ 4. ПРЯМИЙ ФА ЕФЕКТ В ШАРУВАТИХ СТРУКТУРАХ: П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНА РЕЄСТРАЦІЯ.....	89
4.1 Розподіл потенціалу в обмеженому п'єзоелектрику при прямому ФТА ефекті.....	91
4.2 ФА ефект в двошаровій системі зразок/п'єзоперетворювач.....	97
4.3 Метод двошарового перетворювача.....	101
4.4 Чисельне моделювання ФА ефекту в багатошарових структурах.	104
4.5 Висновки розділу 4.	109
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПРЯМОГО ФА ВІДГУКУ В СТРУКТУРАХ З ШАРАМИ КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМ «ПК-РІДИНА»..	110
5.1 Прямий ФА ефект в структурах з шарами композитних систем <i>ПК- рідина</i>	113
5.1.1 Геометрія експериментальної структури.....	113
5.1.2 Особливості форми ФА відгуку від структур з шарами <i>ПК-рідина</i> при прямій п'єзоелектричній реєстрації: Якісний аналіз.	114
5.1.3 Оцінка часу релаксації термоіндукованих тисків рідини в шарі ПК.....	117
5.2 Моделювання процесу формування ФА відгуку в композитній системі <i>ПК-рідина</i>	118
5.2.1 Постановка задачі.....	118
5.2.2 Розподіл температури в шаруватій структурі.	119
5.2.3 Розподіл тиску рідини в поруватому шарі.	121
5.3 Вплив термоіндукованих тисків рідини на процеси формування ФА відгуку в структурах з шарами композитних систем <i>ПК-рідина</i>	123
5.3.1 Результати експериментальних досліджень.....	123
5.3.2 Чисельне моделювання ФА відгуку від структур з шарами композитів <i>ПК-рідина</i>	124

5.4	Висновки розділу 5.	126
	ВИСНОВКИ	127
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	129

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

c	теплоємність;
$D_{Ti} = \chi_i / (c_i \rho_i)$	коефіцієнт теплової дифузії, температуропровідність;
E_i	модуль Юнга середовища i ;
\hat{E}_i	$E_i / (1 - \nu_i)$
$e_T = (c \rho \chi)^{1/2}$	теплова активність;
f	частота модуляції;
$f_k = \frac{D_T}{\pi h^2}$	критична частота для однорідного шару з товщиною h ;
$F = \frac{f}{f_k}$	безрозмірна частота модуляції випромінення;
i	$i = \text{ПК}$ відповідає поруватому, $i = \text{с}$ – композитному шару, $i = \text{р}$ – рідина;
I_0	інтенсивність світлового потоку на поверхні зразка;
j	уявна одиниця;
k	модуль всебічного стиснення;
K	проникність мезо-ПК для флюїдів;
l_i	товщина шару середовища i ;
$P(z, t)$	термоіндукований тиск рідини в порах;
T	температура;
β	стисливість рідини;

β_T	Коефіцієнт об'ємного теплового розширення;
χ	теплопровідність;
η	динамічна в'язкість рідини;
φ	фазовий зсув;
γ	адіабатична газова постійна;
ϕ	поруватість;
$\mu_i = l_T = \sqrt{\frac{2D_{Ti}}{\omega}}$	довжина теплової дифузії середовища i ;
λ	$\lambda^2 = j\omega \frac{\eta\beta\phi}{K}$
$\Theta(z, t)$	змінна компонента температури;
$\theta(z)$	просторовий розподіл амплітуди змінної компоненти температури;
ρ	густина;
σ_i	$(1 - j) / \mu_i$;
h	товщина однорідного зразка у формі пластини, або товщина шаруватої структури в цілому;
h_1	товщина фронтального по відношенню до опромінення шару двошарового зразка;
h_2	товщина підкладки двошарового зразка;
Модель Р-Г	модель Розенцвейга-Гершо;
Метод ВВ	метод відкритого вікна;
Метод ДП	метод демпфованої пластини;
ГП	газовий поршень;
ТІТ	термоіндукований тиск рідини в порах ($P(z, t)$);
ПК	поруватий кремній;
ПНП	поруваті напівпровідники;

ПКР	композитні системи <i>ПК-рідина</i> ;
КТР	коефіцієнт теплового розширення;

ВСТУП

Актуальність теми. Структури на основі поруватих напівпровідників (ПНП) широко застосовуються в сучасних технологіях. Це пов'язано з тим, що існує низка різноманітних технологічних підходів до керування властивостями таких структур як модифікуванням самої матриці поруватого матеріалу, так і шляхом інкорпорування в пори різних речовин та нанооб'єктів. Зокрема, композитні системи, що створені на основі ПНП, можуть мати різну морфологію та хімічний склад компонентів різні ступень заповнення пор та характер зв'язку між компонентами. ПНП, переважно є наноструктурованими, тобто характерні розміри їх структурних утворень (пор, кристалітів, кластерів) менші за 100нм. Модифікація ПНП шляхом створення композитних систем на їх основі, суттєво розширює діапазон фізичних характеристик останніх.

Інтерес до структур з композитними системами на основі ПНП пов'язаний не тільки з розвитком прикладних нанотехнологій, що безумовно є важливим, але й значним чином визначається фундаментальними проблемами фізики наноструктур. У таких структурах спостерігаються квантоворозмірні ефекти, характерні для речовини в станах з обмеженою геометрією (*confined geometry*). Визначальним для властивостей матеріалу стає внесок поверхні кристалітів і кластерів різних фаз та взаємодія на їх границях. Заповнення пор ПНП речовинами, отримання яких в наноструктурованому вигляді іншими методами є достатньо проблематичним, дозволяє досліджувати широке коло наноструктурованих матеріалів в межах єдиного методологічного підходу. Дослідження композитних систем на основі ПНП є важливим також для моделювання та побудови адекватної картини фізичних процесів у цих матеріалах, зокрема

процесів теплового транспорту в неоднорідних наноструктурованих середовищах.

При створенні нанокомпозитів для експериментальних досліджень як модельний матричний матеріал зручно використовувати поруватий кремній (ПК). Це обумовлено значним прогресом, що досягнутий за останні десятиріччя в розробці методів отримання ПК, простотою та гнучкістю цих методів, доступністю вихідної сировини, практичним значенням кремнію, як базового матеріалу сучасної електроніки.

В останні роки одним з найбільш важливих напрямків досліджень ПК стало його прикладне застосування в медицині та біології. Композитні системи з ПК-матрицею можуть бути біосумісними, біонейтральними, або біоактивними. Імпланти, засоби доставки ліків, біосенсори, системи типу “*lab-on-chip*”, контейнери для вирощування клітинних культур, контрасти та сенсори для діагностики й активних методів терапії, генерація синглетного кисню – це лише частина таких застосувань. Зауважимо, що пори ПК, в таких випадках зазвичай заповнені рідкими розчинами, тобто, з точки зору матеріалознавства високих технологій, формуються композитні системи особливого типу *ПК-рідина*.

Оскільки фізика нанокомпозитів на основі ПНП знаходиться на початковому етапі свого розвитку, важливе місце в цій галузі займають експериментальні методи. Зауважимо, що класичні експериментальні методи часто не можуть бути застосовані для вивчення наноструктур взагалі, або потребують значних зусиль для відповідної адаптації. Так, зокрема, суттєві експериментальні труднощі виникають при вивченні теплофізичних, термопружних, оптичних властивостей ПК. Це також стосується і композитних систем в складі структур ПНП. Тобто існує проблема пошуку, адаптації та розробки нових ефективних експериментальних методів дослідження вказаних властивостей. Зрозуміло, що простота реалізації та комплексність отриманої інформації є тут бажаною рисою.

Серед методів, які в останні роки все ширше використовуються для вивчення ПНП відзначимо фотоакустичні (ФА) методи. Ці методи базуються на **ФА ефекті, який полягає у генерації в речовині пружних коливань в результаті поглинання модульованого випромінювання.** ФА методи дозволяють отримувати спектри оптичного поглинання, вивчати процеси теплового транспорту як ПК так і композитів на його основі, контролювати *in situ* процес пороутворення при анодуванні кремнію і т.п. Ці методи є чутливі до величин цілого ряду оптичних, теплофізичних, геометричних та термопружних параметрів структур на основі ПНП.

Підкреслимо таку важливу рису ФА методів, як можливість дослідження малої кількості речовини, зокрема тонких шарів (в окремих випадках достатньою є ділянка площею в кілька квадратних мікронів при субмікронній товщині шару). В більшості реалізацій ФА методи неруйнівні, а часто і безконтактні та мають ряд переваг при дослідженнях поруватих матеріалів та шаруватих структур.

Проблемою, що перешкоджає широкому застосуванню ФА методів для вивчення ПНП є складність та багатостадійність процесів, що відбуваються при ФА перетворенні. Так, параметри відгуку, що отримують одним з ФА методів (амплітуда та фазовий зсув ФА сигналу, форма часової залежності), можуть одночасно бути чутливими до цілого ряду параметрів, що характеризують фізичні властивості матеріалів та структур, а також до особливостей перебігу в них різноманітних процесів.

Виходячи із сказаного, стає зрозумілою важливість та актуальність дослідження особливостей процесу ФА перетворення в композитних системах на основі ПНП як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Наукові результати, отримані в дисертаційній роботі, пов'язані з тематикою наукових досліджень, що виконуються на кафедрі загальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка за

комплексною науковою програмою “4. Конденсований стан — фізичні основи новітніх технологій”, а саме з науково-дослідними роботами «Експериментальне та теоретичне дослідження структури та фізичних властивостей низькорозмірних систем на основі напівпровідникових структур, різних модифікацій вуглецю та композитів» № 06БФ051-04 (№ д. р. 0106U006390) та підрозділу 4 “Комплексне дослідження фізичних властивостей напівпровідникових і вуглецевих наноматеріалів та їх композитів різної структури та мірності” д/б теми «Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій» № 11БФ051-01 (№ д. р. 0111U004954).

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення фізичних закономірностей формування прямого та непрямого фотоакустичного відгуку в композитних системах на основі поруватого кремнію при їх опроміненні періодично-модульованим оптичним випроміненням.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі *задачі*:

- розробити та створити експериментальні стенди для реалізації класичних ФА методів (газомікрофонна та п'єзоелектрична реєстрація) з низькочастотною періодичною модуляцією світлового потоку для дослідження композитних систем на основі ПНП;
- провести вимірювання амплітудо- та фазочастотних характеристик ФА сигналу для однорідних пластин ПК та систем *ПК-рідина*, а також структур з шарами ПК та *ПК-рідина* на монокристалічній підкладці;
- провести експериментальні дослідження ФА ефекту в обмеженому (багатошарової конструкції) п'єзоелектрику та в шаруватій структурі зразок/п'єзоперетворювач зі скінченною товщиною шарів, а також розробити відповідну модель формування ФА відгуку;
- з'ясувати роль внутрішньопорових термоіндукованих тисків рідини в мезопорах ПК та процесів їх релаксації на форму та параметри

фотоакустичного відгуку в композитних системах з різними значеннями товщини шарів та пористості матриці для випадків рідин з різною в'язкістю;

- з'ясувати роль морфологічних особливостей поруватої матриці та дослідити вплив рідкого наповнювача на теплопровідність композитних систем на основі мезопористого кремнію.

Об'єкт дослідження – фототермічні та фотоакустичні явища в наноструктурованих композитних системах на основі поруватого кремнію.

Предмет дослідження – фізичні процеси, що відбуваються при фототермічному та фотоакустичному перетворенні в наноструктурованих композитних системах на основі поруватого кремнію при опроміненні періодично-модульованим оптичним випромінюванням.

Методи дослідження:

- методи періодичної модуляції збуджуючого випромінювання;
- акустичні методи (газомікрофонна та п'єзоелектрична реєстрація) експериментального дослідження форми та параметрів фотоакустичного відгуку;
- методи математичного моделювання: методи Фур'є аналізу, методи рішення диференційних рівнянь в часткових похідних, методи кінцевих різниць та аналітичного обрахунку;
- скануюча електрона мікроскопія, скануюча атомна силова мікроскопія;
- гравіметрична порометрія.

Наукова новизна одержаних результатів:

- в процесах фотоакустичного перетворення вперше виявлено значне (до двох порядків величини) збільшення ефективних значень коефіцієнтів теплового розширення композитних систем «поруватий кремній – рідина» на основі мезопористого ПК в порівнянні з їх значеннями в квазістатичних процесах та зі значеннями коефіцієнтів теплового розширення вихідних поруватих матриць;
- вперше експериментально отримано та порівняно між собою значення коефіцієнтів теплопровідності композитних систем «поруватий кремній –

рідина» на основі мезопористого кремнію та вихідних пористих матриць, встановлено, що в шарах мезопористого кремнію з поруватістю 65% не менше половини теплового опору формується міжкристалітними тепловими контактами;

- в наближенні жорстких нормалей отримано та експериментально перевірено аналітичні вирази для параметрів сигналу фотоакустичного відгуку від двошарових структур «зразок / п'єзоперетворювач»;
- вперше експериментально встановлено особливості форми часової залежності сигналу прямого фотоакустичного відгуку, що отриманий від шаруватих структур з шарами композитних систем «поруватий кремній – рідина», а саме: сигнал містить послідовність крутого переднього фронту, максимуму та наступного мінімуму з подальшим додатковим збільшенням потенціалу;
- розроблено та експериментально перевірено модель формування прямого фотоакустичного відгуку в шаруватих структурах з шарами композитних систем «поруватий кремній – рідина» на монокристалічній підкладці, що пов'язує часову форму сигналу з теплофізичними, термопружними та морфологічними параметрами поруватого кремнію, геометричними параметрами структури та фізичними параметрами рідини, що заповнює пори;

Практичне значення одержаних результатів. Отриманні в роботі результати сприяють більш глибокому розумінню процесів, які відбуваються при фототермічному та фотоакустичному перетворенні в структурах на основі кремнію, зокрема в структурах нанокompозитних матеріалів з інкорпорованими в пори наповнювачами. Це сприяє розвитку існуючих та розробці нових методів дослідження наноструктурованих поруватих матеріалів, безконтактного та неруйнівного контролю структур на основі ПК, *in situ* методів контролю процесів пороутворення в методі анодування кремнію, методів вивчення морфології ПК, а також впровадженню нових принципів побудови сенсорних пристроїв.

Особистий внесок здобувача. Формулювання задач та вибір об'єктів дослідження, обговорення одержаних результатів здійснювалось здобувачем разом із науковим керівником Р. М. Бурбело [1–19]. Розробка моделей формування прямого ФА відгуку в двошарових структурах з скінченною товщиною шарів була виконана здобувачем разом з І. Я. Кучеровим [20, 21]. Підбір, систематизація та аналіз літературних даних проведено особисто здобувачем. Експериментальне визначення теплофізичних параметрів шарів ПК та *ПК-рідина* проведено разом з О. І. Титаренко [7, 8] та П. А. Лішуком [9]. Розробка моделі формування ФА відгуку в композитних системах на основі ПК, дослідження параметрів ФА відгуку отриманого від структур «поруватий кремній на монокристалічній підкладці» та їх співставлення з результатами моделювання виконано разом з М. В. Ісаєвим [5-9].

Апробація результатів дослідження. Основні результати дослідження були представлені на міжнародних конференціях та семінарах: “Ukrainian-German Simposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology”, September 6-10, 2010, Beregove, The Crimea, Ukraine; 4th International Scientific and Technical Conference “Sensor Electronics and Microsystem Technologies (SEMST-4)”, June 28 – July 2, 2010, Odessa, Ukraine; V Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-5, 9–15 жовтня 2011 р), Ужгород, Україна; 8th International Conference «Porous Semiconductors – Science and Technology (PSST-2012)», March 25-30, 2012, Malaga, Spain; Conference on Photoacoustic and Photothermal Theory and Applications (CPPTA), 25-27 September, 2013, Warsaw, Poland; VI международный симпозиум «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», Минск, Беларусь, 14-17 июня 2011 г; 20th Annual Conference of Doctoral Students - WDS 2011 Part 3 - Physics, Prague, Matfyzpress, 2011; International Conference «Nanomaterials: Application and Properties (NAP-2012)», 17-22 September 2012, Alushta, the Crimea, Ukraine; Summer school International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013)», 25 August – 1 September 2013, Bucovel, Ukraine.

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 21 наукових працях: 15 наукових статей, у тому числі 11 у фахових виданнях, та 4 у реферованих збірниках наукових праць і 6 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел. Матеріали викладено на 149 сторінках, робота містить 37 рисунків та 6 таблиць.

РОЗДІЛ 1.

ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ ТА ФОТОТЕРМОАКУСТИЧНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ВИВЧЕННІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЙОГО ОСНОВІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1 Поруватий кремній як модельний об'єкт фізики наноstrukturованих матеріалів

Поруваті структури є одним із основних класів наноматеріалів (зокрема за класифікацією, що рекомендована 7-ю Міжнародною конференцією по нанотехнологіям, Вісбаден, 2004 г. [22]). Матеріали сімейства поруватого кремнію (ПК) – найбільш відомі представники даного класу – належать до групи поруватих напівпровідників (ПНП) [23]. Практичне використання ПНП суттєво впливає на розвиток сучасних нанотехнологій, зокрема мікроелектроніки, оптоелектроніки, фотоніки, сенсорики, сонячної та інших видів альтернативної енергетики. Кількість наукових публікацій з проблематики пов'язаної з поруватим кремнієм в останні роки перевищує тисячу робіт щорічно [24]. Значна частина цих публікацій стосується прикладних застосувань ПК. Стрімко зростає частка робіт, присвячених фундаментальним проблемам: дослідженню наноstrukturованого стану речовини та з'ясуванню особливостей фізичних процесів в речовині, що знаходиться в стані з обмеженою геометрією. Найбільша увага традиційно приділяється фотолюмінесценції ПК та особливостям процесів, що стають причиною унікальних оптичних, електрофізичних, теплофізичних, механічних властивостей цього матеріалу [25].

В матеріалознавстві наноматеріалів ПК використовують як матричний матеріал для наноstrukturування широкого кола речовин з метою подальшого вивчення в них фізичних явищ [26, 27]. Окремою групою задач є створення на основі матриць ПК нанокомпозитних матеріалів з

різноманітними наповнювачами та вивчення їх властивостей [28]. Значна увага приділяється також процесам самоорганізації, що відбуваються при утворенні поруватих напівпровідників методом анодування в розчинах рідких травників. За наявності великої кількості моделей пороутворення, ці процеси залишаються не повністю зрозумілими.

1.1.1 Методи виготовлення та морфологія поруватого кремнію.

Серед великої кількості експериментальних методів, що дозволяють отримати на основі кремнію наноструктуровані поруваті матеріали поширеними є: хімічне травлення (stain etched) та травлення в парах кислот (Chemical Vapor Etching) [25, 29], іонне (плазмове) травлення [30], осадження з допомогою іскрового розряду [31], травлення з наночастками металів-каталізаторів (Metal-assisted etched) [30, 32], спікання порошків кремнію [33], імплантація іонів інертних газів або іонів водню в монокристали кремнію [34] тощо [25, 30]). Методи отримання ПК постійно вдосконалюються, їх кількість збільшується, проте основним методом виготовлення матеріалів цього типу залишається анодне електрохімічне травлення [23, 25, 29, 30, 35–45] (анодування, анодне окислення) у розчинах на основі плавикової кислоти (HF).

Властивості поруватого кремнію, як і будь якого поруватого матеріалу, значною мірою визначаються його поруватістю ϕ (відношенням внутрішнього об'єму пор до загального об'єму матеріалу) та *морфологією*, що характеризується просторовим розподілом речовини та пор. Пори поділяють на відкриті та замкнені. Зазначимо, що свіжовиготовлений ПК, отриманий методом анодування, має відкриту систему пор [46].

Морфологію поруватого кремнію досить складно класифікувати через її різноманітність [41]. Зокрема, метод анодного травлення в розчинах HF дозволяє отримувати ПК з різними характерними розмірами пор та кристалітів, а також морфологією. Основні параметри, що визначають морфологію ПК в цьому випадку: кристалічна орієнтація вихідного c-Si, тип та значення його електропровідності, наявність та тип домішок; наявність

освітлення та особливості його розташування і спектрального складу; значення щільності струму анодування. Уявлення про гнучкість цього методу виготовлення ПК можна отримати з діаграми, що наведена на рис. 1.1.

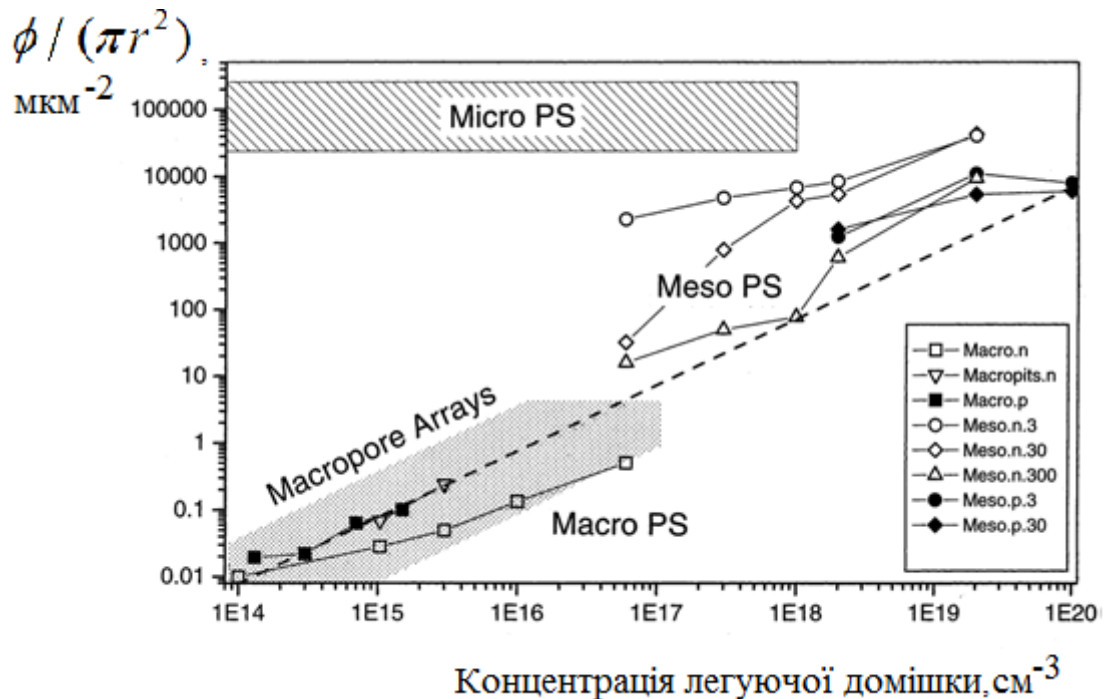


Рис.1.1. Залежність морфології ПК від концентрації легуючих домішок у вихідному монокристалі [47].

Найбільш простий та наочний шлях опису морфології – використання схематичних зображень, або зображень, отриманих методом електронної скануючої мікроскопії [48]. Пори розрізняють за орієнтацією (вздовж поля або кристалографічного напрямку $\langle 100 \rangle$), за характером розгалуження та неоднорідності поруватого шару по товщині.

Поруваті матеріали за розмірами пор поділяються на мікро- (до 2нм), мезо- (від 2 до 50нм) та макропористі (більше за 50нм) [49, 50]. Для опису фізичних властивостей ПК більш вдалою є класифікація за розмірами кристалітів. Зокрема ПК із характерними розмірами кристалітів, меншими ніж 100нм, вважають наноструктурованим, що є загальноприйнятим для наноматеріалів [51]. ПК з характерними розмірами кристалітів меншими ніж 5-6нм називають нанокристалічним. Кристаліти кремнію такого розміру,

виявляють фотолюмінісцентні властивості, обумовлені квантоворозмірними ефектами [52].

Поруватість (ϕ) ПК має значення в межах від 3% до 95% [53]. Для мезопористого ПК звичайними є значення ϕ в межах від 20% до 80%. Розміри кристалітів в такому ПК за порядком величини співпадають з характерними розмірами пор. Таким чином, в літературі часто, при класифікації ПК як мезопористого, мають на увазі ПК з характерним розміром кристалітів в межах 5–100нм.

Огляд літературних джерел щодо зв'язку електропровідності вихідного c-Si та характерного діаметру пор (d) ПК наведено в роботах [54, 41]. З аналізу зазначених робіт випливає наступне. Величина d визначається тим, до якої з чотирьох груп належить вихідний кристал: 1) помірно легований p-Si (концентрація домішок в діапазоні 10^{15} – 10^{18} см⁻³), 2) сильно легований p-Si та n-Si (рівень легування 10^{19} см⁻³ та більше), 3) помірно легований n-Si, 4) мало легований ($<10^{15}$ см⁻³) p-Si. З c-Si першої групи отримують ПК з найменшими розмірами пор: 1–10нм. Для другої групи характерний діаметр знаходиться в діапазоні 10–100нм. З помірно легovanого n-Si може бути отриманий ПК з порами в широкому діапазоні 10нм – 10мкм. Розподіл пор в ПК, отриманому з c-Si четвертої групи, має два інтервали: великі, в діапазоні мікрометрів та дрібні, в діапазоні одиниць нанометрів.

Наведену на діаграмі рис. 1.1 щільність розташування пор (d_p) оцінювали за зображеннями СЕМ з використанням виразу:

$$d_p = \phi / (\pi r^2)$$

де r - видимий радіус пори. Область, що відповідає мікропористому кремнію, нанесена на діаграмі схематично. Заповнені символи відповідають експериментам з p-Si, порожні – n-Si. При виготовленні шарів ПК застосовувався струм із щільністю 3мА/см², 30мА/см² та 300мА/см², що відображено в позначках на рис. 1.1. Зазвичай, при збільшенні густини

струму анодування поруватість збільшується, а при збільшенні концентрації кислоти – зменшується [4].

Детальний аналіз моделей пороутворення в кремнії проведено в роботах [23–48]. Загальновизнаним є зв'язок процесу пороутворення із збідненням нанокристалітів носіями заряду. Переважаючий механізм збіднення залежить від рівня та типу легування вихідного кристалу.

Дифузійна модель, або модель випадкового руху [55], є основою для комп'ютерного моделювання і розглядає випадковий рух дірок в кремнії в електричному полі на шляху до інтерфейсу c-Si/ПК. *Модель квантоворозмірного обмеження* [56, 57] пояснює виникнення збідненого шару зростанням забороненої зони в напівпровіднику при товщині стінок порядку нанометрів. Спочатку ця модель пояснювала лише утворення кристалітів нанометрового діапазону, але потім [58] була розширена на пори різного розміру в p-Si.

На сьогодні досягнуто значний прогрес у вивченні факторів, що дозволяють керувати морфологією ПК. Експериментально встановлені діапазони режимів анодування та параметрів, що впливають на морфологію, опрацьовано технології виготовлення різноманітних шаруватих структур: брегівських дзеркал, оптичних хвилеводів, фотонних кристалів, вільних шарів ПК тощо [59, 45].

Серед багаточисельних перспективних напрямків застосування ПК вкажемо: оптоелектроніку та фотоніку (структури із наперед заданим просторовим розподілом оптичних параметрів); сенсоріку (значна питома площа поверхні та чутливість електрофізичних та оптичних параметрів до стану поверхні); медицину та біологію (біосумісність та біоактивність); енергетику (керування поглинанням випромінювання в сонячних елементах, мембрани паливних елементів, акумулятори, термоелектричні перетворювачі); технології мікроелектроніки та мікросистемної техніки (електроізолюючі та жертвні шари).

Таким чином, ПК є вдалим модельним об'єктом для досліджень нанопористих матеріалів. Факторами, що сприяють цьому є:

- доступність вихідної сировини різного складу та кристалічної орієнтації;
- значна кількість методів отримання ПК;
- простота, технологічність та керованість метода анодування;
- сумісність технологій виготовлення ПК з сучасними технологіями електронної промисловості;
- широкий діапазон доступних значень параметрів та різноманітність морфології, що забезпечує метод анодування;
- чисельні напрямки практичного використання ПК.

1.1.2 ПК у вивченні теплофізичних властивостей наноструктур

В останні десятиріччя у зв'язку із підвищенням ступеня інтеграції мікроелектронних схем та мініатюризації мікросистемної техніки, розвитком фотоніки та розширенням галузей застосування наноматеріалів, зросла роль технічних проблем, пов'язаних з оптимізацією теплових режимів відповідних пристроїв (процесорів, контролерів, сенсорів, актуаторів, квантових генераторів, перетворювачів частоти, модуляторів, тощо). Відповідно, більш важливим стає розуміння фізичних процесів, що обумовлюють величину теплофізичних параметрів наноструктур [60], зокрема, це можна віднести і що до процесів теплопереносу. Найбільш важливими особливостями теплопереносу в наноструктурах є [61–63]:

- залежність теплопереносу від характерних розмірів структурних утворень (розсіяння фононів на границях розділу впливає на теплопровідність, за умови, що довжина вільного пробігу фононів стає співмірною із товщиною шарів, нанодротів, розмірами наночасток, кластерів, нанокристалітів);

- збільшення ролі теплових контактів (тепловий опір Капіци), залежність теплопровідності від шорсткості поверхонь та границь кристалітів;
- підвищення внеску радіаційного (електромагнітного) механізму теплопереносу між нанооб'єктами;
- зміна теплоємності наноструктурованих матеріалів порівняно з макроскопічними кристалами (зміна фононного спектру, температури Дебая), особливо в діапазоні низьких (<80К) температур;
- наявність нанорозмірних ефектів при розповсюдженні тепла в наночастицях та нанодротах (дискретний фононний спектр, зменшення швидкості звуку).

Для теоретичного моделювання теплопровідності наноструктур здебільшого використовують два підходи: метод рівнянь Больцмана [64] та методи молекулярної динаміки [65]. Ці методи при розрахунках теплопровідності нанопористих матеріалів призводять до очікуваного результату її зменшення, порівняно із значеннями для однорідного матеріалу.

Проте, в результаті моделювання, при кількісних розрахунках теплофізичних параметрів конкретних матеріалів отримують широкий діапазон значень. Так значення коефіцієнтів теплопровідності, отримані різними науковими групами для ПК часто суттєво (в рази, а іноді й на порядок) відрізняються між собою [66–72]. Це пояснюється неоднозначністю оцінок потенціалів міжатомної взаємодії та відстаней між атомами, сил, що діють на атоми поблизу границь розділу, складну морфологію матеріалу. Все це спричиняє невизначеність дисперсії пружних хвиль та, відповідно, фононного спектру. Окрім зазначеного вище, ймовірно, чималу роль відіграють похибки експерименту, що виникають через складнощі застосування класичних методів вимірювання до наноматеріалів. В останньому випадку зростає роль паразитних теплових потоків, теплових

контактів, виникають складнощі локалізації датчиків температури. Для поруватих матеріалів суттєвою проблемою є забруднення поруватого шару матеріалами, що забезпечують тепловий контакт між елементами експериментальної структури. За таких умов зростає роль розвитку експериментальних методів визначення параметрів теплопровідності.

Таким чином, ПК безумовно складний для теплофізичних досліджень матеріал; водночас він має і ряд переваг як модельний матеріал при вивченні теплового транспорту в наноструктурах. Зокрема, існуючі методи виготовлення дозволяють вирощувати однорідні шари ПК значної товщини (до кількох сотень мікрон). Поруватий шар переважно знаходиться у природному тепловому контакті із материнською монокристалічною підкладкою з високим значенням теплопровідності, що розв'язує проблему створення теплового контакту та забезпечує рівномірність температури принаймні на одній з поверхонь зразка.

Через проблеми застосування класичних методів для вимірювання теплопровідності ПК зазвичай використовують методи періодичного [73, 74], або імпульсного нагріву. Ці методи дозволяють зменшити вплив теплових втрат (особливо для шаруватих структур) та використовувати безконтактні методи збудження теплових потоків. При безконтактному вимірюванні температури, останнє вирішує і проблему створення теплового контакту на вільній поверхні поруватого шару.

Іншим важливим фактором, що робить ПК вдалим модельним об'єктом при вивченні теплопровідності наноструктур є можливість створення різноманітних нанокмпозитних матеріалів на його основі. Наприклад, матриці ПК з однаковими морфологією та властивостями можуть бути заповнені речовинами з різними значеннями коефіцієнту теплопровідності. Коефіцієнт теплопровідності наповнювача може змінюватись від низьких значень (вакуум або газ в порах) до самих високих (метали, вуглецеві наноструктури). При заповненні пор розплавами, розчинами, рідинами (у випадку утворення ліофільних систем) можливо забезпечити високий

ступень заповнення пор та якісний тепловий контакт між компонентами композиту.

1.2 Композитні системи на основі ПК

Як вже згадувалось, ПК, як і будь який поруватий матеріал, з формальної точки зору, є композитним матеріалом. Зупинимось на короткому огляді композитів на основі ПК, що утворюються шляхом модифікації матеріалів цієї групи із застосуванням різних методів. Зокрема розглянемо методи модифікації внутрішньої поверхні пор ПК та методи створення нанокомпозитних матеріалів шляхом інкорпорування в пори різних наповнювачів.

1.2.1 Хімічні та фізико-хімічні методи модифікації ПК.

На внутрішній поверхні пор щойно виготовленого ПК переважають хімічні зв'язки Si–H та Si–Si. Ці зв'язки є менш стійкими, ніж зв'язки Si–O, Si–N, Si–C. За нормальних умов, в атмосферному повітрі відбувається поступова заміна перших на другі. Окислення поруватого кремнію призводить до деградації його люмінесцентних властивостей. Метою цілеспрямованої хімічної модифікації може бути як стабілізація властивостей ПК, так і надання йому властивостей, необхідних для вирішення конкретних прикладних та дослідницьких задач.

Окиснення. Процес окиснення може бути прискорено відпалюванням в кисні або у водяних парах [25]. Низькотемпературний відпал (температура до 300°C) дозволяє сформувати на внутрішній поверхні пор тонкий шар SiO₂ товщиною до декількох ангстрем [75]. Окиснення при відпалі (температура 600°C) призводить до збагачення поверхні пор ПК зв'язками Si–O–Si; при окисненні озоном, додатково утворюються зв'язки Si–O–H [76]. Повне електрохімічне окиснення поруватого шару можливе в розчинах із вмістом KNO₃ [75, 77, 78]. Можливе також суто хімічне окиснення у водно-спиртових розчинах, що містять HNO₃, або H₂O₂ [25].

Зауважимо, що окиснена озоном внутрішня поверхня пор стає гідрофільною [79, 80], на відміну від ПК щойно виготовленого методом анодування поверхня, пор якого є гідрофобною. Наслідком окиснення мікропористого ПК зазвичай стає гасіння його фотолюмінесценції.

Карбонізація. Збагачення внутрішньої поверхні пор зв'язками Si–C дозволяє стабілізувати люмінесцентні властивості ПК. Таке збагачення може бути досягнуте шляхом обробки у розчинах органічних сполук (зокрема карбоксильних кислот, наприклад, акрилової кислоти [43, 81], тетраетілортосилікатом ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) [82] з наступним відпалом), плазмовою обробкою в метан-аргоновій суміші [83, 84], відпалом в азотно-метановій суміші [85], термічним ацетилюванням [86] або метилируванням (CH_3) [87].

Окрім стабілізації фотолюмінесценції, карбонізація зменшує гідрофобність ПК, хімічно пасивує поверхню. Пасивація карбоном є перспективною зокрема застосувань ПК у сенсорних пристроях.

Азотування (Нітридізація). Відомі різні методи, що дозволяють збагатити поверхню ПК нітрогеном. Нітридізація стабілізує властивості ПК та мінімально впливає на величину коефіцієнту заломлення [88]. Найбільш часто застосовують відпал в атмосфері NH_3 або N_2 [89]. Відпал при температурі вищій за 520°C в N_2 може замінити більшість Si–O зв'язків на зв'язки Si–N [88]. В роботі [90] повідомлялось, що шляхом плазмової обробки при температурі 100°C в атмосфері N_2 на поверхні пор отримували шар Si_3N_4 товщиною в декілька нанометрів. Просочування ПК розчином $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ з наступною обробкою ультрафіолетовим випромінюванням та/або відпалюванням збагачує поверхню пор зв'язками Si–O–Si та Si–N [91].

Модифікація галогенами. Зв'язаний на поверхні ПК водень легко замінити галогенами: хлором (обробка в розчині пентохлорида фосфору або в газоподібному хлорі); бромом (шляхом обробки трихлорбромметаном) [92],

йодом (обробка йодоформом). Наступне заміщення галогену киснем формує зв'язки Si-O-Si.

Модифікація поверхні органічними сполуками. При застосуванні ПК в медицині та біології часто використовують його модифікації органічними сполуками [93–95], аж до складних біологічно-активних сполук – вітамінів, ферментів, антитіл та фрагментів ДНК [96, 97]. Реальні перспективи розробки комерційних біосенсорних систем на основі ПК зумовлює появу чисельної літератури, присвяченої методам такої модифікації [92, 93, 98–99, 100]. Зазначимо, що у більшості випадків модифікації органічними речовинами відбуваються реакції гідросилілювання, що полягає у взаємодії неграничних з'єднань з поверхневими силановими групами SiH_x шойно виготовленого ПК, або силанізування – реакція речовин, що мають якірну силанову групу, з силанольними групами окисленого ПК [92].

Фізико-хімічні методи модифікації ПК. Методи модифікації ПК, що базуються на різноманітних способах фізичного впливу, викликають (за достатньої інтенсивності обробки) зміну як морфології, так і хімічного складу матеріалу. Такими методами можуть бути відпал у атмосфері інертних газів чи вакуумі та опромінювання різного типу (лазерне, ультрафіолетове, рентгенівське, електронними та іонними пучками), ультразвукова, іскрова або плазмова обробка, тощо.

Значний потенціал для стабілізації та модифікації властивостей ПК мають методи пов'язані із заповнення пор різними речовинами. Далі розглянемо методи створення нанокомпозитних матеріалів на основі ПК шляхом інкорпорування в пори різноманітних наповнювачів.

1.2.2 Нанокомпозити на основі ПК з інкорпорованими в пори наповнювачами.

В літературі чисельні публікації, що присвячено розробці методів створення нанокомпозитних матеріалів на основі ПК та дослідженню їх властивостей. Зупинимось лише на окремих прикладах (див. табл.1). Більш

докладна інформація наведена в спеціалізованих оглядах [28, 38, 42, 101 – 103].

Табл.1.1. Нанокompозитні матеріали на основі ПК (Приклади).

Заповнювач	Тип ПК	Спосіб заповнення пор	Мета створення композиту	Джерело
Сплав CoNi(P) нанонитки	Макро ПК анодування I= 5-300мА	Хімічне осадження з розчину солі	Дослідження магнітних властивостей	[104]
Cu, NiCo, Ni, Co	Мезо/макро ПК	Електрохімічне осадження	Розробка технології створення нанокompозиту	[105]
CsI(Tl)	Макро ПК	Заповнення розплавом	Сцинтиляційний детектор	[106]
Спінове скло Honeywell T-12B, полімер (парілен)	Масив Si нанониток	Заповнення розплавом	Розробка термоелектричних перетворювачів	[69,70]
Наночастки Pd, SnO ₂ , ZrO ₂ TiO _{2-x} N _x , Pd-TiO _{2-x} N _x	Мезо ПК, макро ПК	Осадження з колоїдних розчинів,	Забезпечення вибіркової чутливості сенсорів	[107]
ZnO	Мезо ПК	Магнетронне напилення	Дослідження опти- та катодолюміні-сценції	[108]
Поліанілін	Мезо ПК 50%, 10нм	Електрохімічна полімеризація аніліну в ПК	Створення прозорого електричного контакту для LED	[109]
Полімер PAN	Макро ПК	Просочування розчином PAN в DMF	Створення анодів літєвих акумуляторів	[110]
Поліфеніл-ацетилен	Нанокристалічний ПК	Адсорбція з 0,5 % розчину в ацетонітрилі, електрохімічна полімеризація	Хімічна пасивація, оптичне вікно, електричний контакт	[111]
Поліпірол	Макро ПК	Електроосадження з ацетонітрилу	Хімічна та механічна стабілізація	[112]
Парабензо-хинон	Мезо ПК	Адсорбція з парової фази	Дослідження магнітних властивостей	[113]

Індій (In)	Нанокристалічний ПК	З розправу під тиском (10кбар)	Дослідження надпровідності	[114]
SnO _x	Мезопористий ПК	Магнетронне розпилення, хім. осадження з парів	Забезпечення селективності та стабільності сенсорів	[115]
CdS	Макро ПК	Сорбція водного розчину CdCl ₂ та реакція з H ₂ S	Керування люмінесцентними властивостями	[116]
CdSe	Нано-кристалічний ПК	Просочування розчином Cd(COO) ₂ з наступною експозицією в H ₂ Se	Керування люмінесценцією	[117]
NaNO ₂	Мезопористий ПК	Просочування водним розчином	Керований фотонний кристал	[118]
Рідкий кристал E7	Макро ПК	Інфільтрація в пори	Керований фотонний кристал	[119]
Нематичний рідкий кристал 5ЦБ	Мезопористий, нанокристалічний ПК	Занурення в ізотропний розплав на 1 год.	Підсилення флуоресценції	[120]
Барвник LDS751	Шаруватий, із P=45% та 70%	Просочування розчином з наступною сушкою	Керування спектром люмінесценції фотонного кристалу	[121]
Органічні барвники	Пори 100nm	Обробка розчином	Люмінесцентні властивості	[122]
родамін В	Пори 2–5nm	Занурення в спиртовий розчин	Дослідження люмінесценції властивостей	[123]
Антрацен, родамін В	Мезо ПК	Витримка в спиртовому розчині	Дослідження особливостей люмінесценції	[124]
Колоїдні QDs CdSe/CdS/ZnS	Шар 8мкм	Просочування розчином в толуолі	Дослідження фотопровідності розробка фотодетектора	[125]

QDs CdSe/ZnS	Періодична структура	Інфільтрація розчину	Вплив періодичної структури на люмінесценцію QDs	[126]
NaClO ₄ ·H ₂ O, KMnO ₄ , NH ₄ ClO ₄ , Ca(ClO ₄) ₂ · ·4H ₂ O та інші окислювачі	Частки < 100nm, шари мезо- та мікро- ПК	Просочування розчинами в органічних розчинниках або розплавами	Розробка вибухових речовин	[127, 128]
Лікарські препарати	Мезо ПК	Розчини, хімічна та фізична адсорбція	Доставка та дозоване вивільнення ліків	[102]

Таблиця наведена для демонстрації різноманітності таких матеріалів та задач, що вирішуються при їх створенні. Різноманіття композитних систем на основі ПК (з порами, що заповнені різними речовинами) та досягнутий ступінь розвитку технологій їх виготовлення робить такі матеріали привабливим модельним об'єктом експериментальної фізики наноструктур [129].

Проблемою технологій створення нанокомпозитів на основі ПК залишається створення систем з рівномірним заповненням пор по товщині шару. Виключенням є композитні шари, отримані інфільтрацією наповнювача у рідкому стані з наступним переходом в твердий стан (фазове перетворення або полімеризація).

1.2.3 Композитні системи *ПК-рідина*

Останнім часом широке розповсюдження в прикладних розробках отримали композитні системи типу *ПК-рідина*. Зауважимо, що такі системи використовуються при виготовленні та модифікації ПК, в методах вивчення його морфології (зокрема, в методах адсорбційної порометрії та методах проходження рідини крізь поруватий шар) [28, 36, 38, 42, 101, 130]. Так, в першому випадку пори в процесі формування поруватого шару заповнюють рідкими розчинами кислот в органічних розчинниках як із вмістом, так і без вмісту води. Хімічну модифікацію внутрішньої поверхні пор та створення

нанокомпозитних матеріалів шляхом електрохімічного осадження металів також проводять при заповнених рідиною порах. Також вкажемо на роботи, що присвячено визначенню ряду важливих параметрів ПК (зокрема пористості та проникності для флюїдів), що ґрунтуються на таких фізичних явищах як капілярна конденсація [131], просочування рідини крізь поруватий шар [132], проходження ультразвуку крізь шари ПК [133]. Вказані методи теж передбачають наявність рідини в порах ПК. Більш того, значна частина перспективних практичних застосувань ПК (сенсорні [79, 130, 134], оптичні [38] та медичні і біологічні [135]) пов'язана з композитними системами з рідиною в порах.

У випадках ліофільних систем, коли в порах ПК знаходиться малолетюча рідина (наприклад, гліцерин, масла, хлорметан) такі системи є стійкими, та, з макроскопічної точки зору, мають більшість ознак твердотільних нанокомпозитних матеріалів (наявність кількох фаз, збереження форми, можливість виникнення під дією механічного навантаження стаціонарних тангенціальних механічних напруг). Матеріали на основі ПК з порами, що повністю, або частково, заповнено рідиною (без врахування ступені летючості останньої) прийнято відносити до композитних систем типу *ПК-рідина*.

Таким чином, системи *ПК-рідина* займають важливе місце в процесах виготовлення та модифікації ПК, в методах його вивчення, та у практичних застосуваннях. Системи *ПК-рідина* можуть бути зручним модельним об'єктом і при вивченні процесів теплопровідності наноструктурованих пористих матеріалів, оскільки при їх створенні достатньо легко забезпечується однорідність композиту. Для вивчення теплофізичних властивостей шаруватих структур з шарами ПК найбільш ефективними є методи періодичного нагріву, зокрема методи, що базуються на фотоакустичному перетворенні та фотоакустичному ефекті.

1.3 Фотоакустичний ефект та фотоакустичні методи у вивченні поруватого кремнію

Фотоакустичний (ФА) ефект полягає у збудженні пружних коливань внаслідок поглинання в речовині модульованого випромінювання (зокрема оптичного). Прийнято розділяти прямий та непрямий ФА ефекти [136,137]. Прямим називають ФА ефект у випадку, коли середовище де відбувається поглинання світла, співпадає з середовищем, де формуються акустичні коливання. Під непрямим ФА ефектом розуміють збудження акустичних коливань в середовищі, що межує з тим, у якому відбувається поглинання випромінювання. Найбільш відомий та практично важливий випадок прояву непрямого ФА ефекту реалізується у газомікрофонному способі формування ФА відгуку.

1.3.1 Формування інформативного відгуку в непрямих ФА методах.

Вперше ФА ефект було досліджено Т. Белом в 1880 році [138] під час розробки способів передачі звуку на значні відстані (телефонія). В дослідках Бела вивчалось формування звуку в повітрі при поглинанні різними речовинами модульованого сонячного світла (непрямий ФА ефект). Речовину розміщували в замкнутій комірці, що була з'єднана із слуховим апаратом. Світло, модульоване механічним переривачем, потрапляло в комірку через прозоре вікно.

Основи теорії формування ФА сигналу при непрямому ФА ефекті було закладено Розенцвейгом та Гершо [139, 140]. Відповідна модель отримала назву моделі «газового поршня» (*piston model*), або моделі Розенцвейга-Гершо (*РГ – модель*). Згідно з цією моделлю поверхня зразка конденсованої фази (див. рис. 1.2) періодично нагрівається внаслідок термалізації збуджених станів, що генеруються в речовині при поглинанні модульованого світла. Прилеглий до поверхні зразка шар газу нагрівається внаслідок теплопередачі. Нагрів газу призводить до його розширення. Товщина нагрітого шару газу залежить від частоти модуляції. При

розширенні, нагрітий газ стискує решту газу в комірці, виконуючи роль «газового поршня». Зміна тиску в комірці може бути зареєстрована мікрофоном.

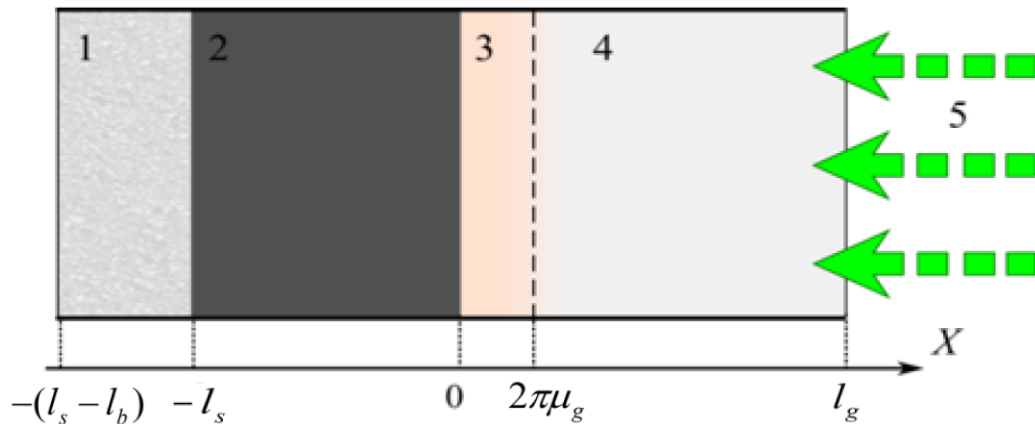


Рис. 1.2. Геометрія комірки в моделі Розенцвейга-Гершо. 1-підкладка; 2 – зразок, 3 – шар газу, що періодично прогривається за рахунок теплообміну зі зразком; 4 – замкнений об’єм комірки, 5 – модульоване світло.

Просторовий розподіл температури T у зразку, підкладці та у газі в комірці може бути знайдений з рівнянь теплопровідності:

$$c_i \rho_i \frac{\partial T_i}{\partial t} - \chi_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2} = \psi(z, t) \quad (1.1)$$

для кожного з середовищ, де права частина $\psi(z, t)$ - просторовий розподіл джерел тепла, індекс i приймає значення: s – для зразка, g – для газу в комірці, b – для підкладки; c – теплоємність, ρ – густина, χ – теплопровідність, z – координата в напрямку нормалі до поверхні зразка.

Граничні умови – рівність температур та потоків тепла на кожній з границь розділу в середовищах, що межують.

При гармонічній модуляції збуджуючого випромінювання, розподіл змінної компоненти температур шукають у вигляді

$$\Theta(z, t) = \theta(z) \exp(j\omega t)$$

Рішення (1.1) має вигляд [139, 140]:

$$\begin{cases} \theta_g(z) = A \exp(-\sigma_g z) & l_g > z > 0 \\ \theta_s(z) = B \exp(-\sigma_s z) + C \exp(\sigma_s z) - a \exp(\alpha z) & -l < z < 0 \\ \theta_b(z) = F \exp(\sigma_b z) & -(l + l_b) < z < -l \end{cases}$$

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{j\omega}{D_{Ti}}} = (1+j) \sqrt{\frac{\omega}{2D_{Ti}}} = (1+j) / \mu_i, \quad a = \frac{I_0 \alpha}{2\chi(\alpha^2 - \sigma_s^2)}$$

$D_{Ti} = \chi_i / (c_i \rho_i)$ – коефіцієнт температуропровідності середовища i , χ_i – теплопровідність, α - коефіцієнт поглинання світла зразком, ω - циклічна частота; $\mu_i(\omega)$ - довжина теплової дифузії, А, В, С, F – константи, що визначаються з граничних умов. Якщо зразок є достатньо товстим, а поглинання світла чисто поверхневе ($\mu_s \gg 1/\alpha$), амплітуда коливань температури на відстані $z = \mu_i$ від поверхні зменшується в e разів. Фазовий зсув $\Delta\varphi_{Ts}$ коливань температури у зразку в цьому випадку збільшується з відстанню за законом

$$\Delta\varphi_{Ts}(\omega, z) = -z / \mu_s = -z / (2D_{Ts} / \omega)^{1/2} \quad (1.2)$$

Параметри ФА відгуку (амплітуду та фазовий зсув коливань тиску в комірці, що реєструються мікрофоном) знаходять з виразу:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta z = \frac{\gamma P_0}{l_g T_0} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta_g(z, t) dz$$

де V_0 – об'єм газу в ФА комірці; P_0 , T_0 – рівноважні тиск та температура, γ - адіабатична стала.

Інтегрування виконується по шару газу, де амплітуда коливань температури відмінна від 0. Достатнім є інтегрування до величини $2\pi\mu_g$, оскільки коливання температур на цій відстані від поверхні зразка практично повністю згасають. Амплітуда сигналу, в даному випадку, пропорційна амплітуді коливання температури поверхні зразка. Остання залежить від оптичних та теплофізичних властивостей матеріалу зразка. Отже, ФА сигнал несе інформацію про ці властивості матеріалу. В [139, 140], на основі

непрямого ФА ефекту, були розроблені методи, що дозволили отримувати спектри оптичного поглинання твердих тіл. Особливо ефективними ці методи виявились при дослідженні матеріалів, що слабо або дуже сильно поглинають світло, або сильно його розсіюють.

Перевагою методу ФА спектроскопії є чутливість виключно до частини енергії світла, що поглинається зразком. При цьому сильне розсіяння світла, що залежить від довжини хвилі випромінювання, не спотворює результати спектроскопічних досліджень. Сучасні мікрофони дозволяють надійно реєструються коливання температур поверхні зразка порядку 10^{-6} К, або потужність випромінювання, що поглинається, порядку одиниць мкВт.

У низці робіт [141–144] продемонстровано можливості ФА методів у галузі теплофізичних досліджень. При цьому використовують різні варіанти геометрії експерименту. Зокрема можливе застосування класичної геометрії Р-Г [139]. В цьому випадку теплофізичні параметри шару 2 (зразок, рис.1.2) можна отримати з амплітудно-частотних залежностей ФА сигналу. Кращі результати отримуються за достатньо великих відмінностях у значеннях теплової активності $e_T = (c\rho\chi)^{1/2}$ зовнішнього шару і підкладки та при такій товщині зразка, щоб у діапазоні доступних для надійної реєстрації частот модуляції (10Гц-1кГц) відбувався перехід від термічно тонкого ($l_s < \mu_g$) до термічно товстого шару ($l_s > \mu_g$). Частоту ω_c , за якої виконується умова $l_s = \mu_s(\omega_c)$, називають критичною. Для зразків з тонким шаром s , що має відносно мале значення температуропровідності, на підкладці з високим значенням цього параметра, на амплітудно-частотних залежностях ФА сигналу, у подвійному логарифмічному масштабі спостерігається зміна нахилу з $-1/2$ в області низьких частот на -1 в області частот вище критичної (див. рис. 2.6 на стор.51) За значенням ω_c можна визначити температуропровідність шару 2 (або зовнішнього шару двошарового зразка). Крім того, за відомих значень коефіцієнту поглинання світла та якісному

таруванні комірки, за значеннями амплітуди ФА сигналу можливе визначення величини теплової активності e_T [143]. За відомими значеннями температуропровідності та теплової активності можуть бути розраховані величини теплопровідності та теплоємності.

Іншим варіантом реалізації непрямого (газомікрофонного) ФА методу є геометрія «відкритого вікна» [141, 145-147]. В цьому варіанті зразок у вигляді пластини межує із внутрішнім об'ємом газомікрофонної ФА комірки своєю зворотною (по відношенню до опромінення) поверхнею. При сильному поглинанні світла у зразку, по відношенню до визначення теплофізичних параметрів, даний метод фактично є різновидом методів періодичного нагріву [73, 74]. При виконанні умов $1,5 < h / \mu_s < 3,5$ залежність зсуву фаз ФА сигналу від квадратного кореню частоти є лінійною. Температуропровідність визначають за нахилом цієї залежності як $D_T = \pi h^2 (d\varphi/d\sqrt{f})^{-2}$, f - частота модуляції світлового потоку.

При вимірах методом «відкритого вікна» слід враховувати термопружну складову ФА сигналу [146–149]. Більш докладно особливості формування сигналу, пов'язані з термопружними деформаціями зразка, розглянуто у розділі 2, що присвячений опису методики експерименту. Зауважимо, що класичний варіант газомікрофонного методу доцільно застосовувати для двошарових зразків із значною різницею теплофізичних параметрів. Метод відкритого вікна – для однорідних зразків або двошарових, де один із шарів має відомі параметри (бажано відносно малу товщину та високе значення коефіцієнту теплопровідності).

Поряд із спільними для ФА методів перевагами (можливість проводити виміри за малих значень змінної складової амплітуди температури (тисячні долі Кельвіна), простота застосування методу до малих кількостей речовини, безконтактність збудження та реєстрації) застосування газомікрофонних методів є складним для температурних досліджень, особливо в діапазоні низьких температур. Іншим недоліком є обмеження частотного діапазону

(5Гц – 10КГц). Цих недоліків, переважно, позбавлені п'єзоелектричні методи реєстрації ФА відгуку.

1.3.2 П'єзоелектрична реєстрація ФА відгуку.

ФА методи з п'єзоелектричною реєстрацією ґрунтуються на прямому ФА ефекті, та дозволяють реєструвати акустичні коливання безпосередньо у зразку. Зазначимо, що в твердих тілах при поглинанні світла можливе збудження механічних коливань різних типів, а саме: повздовжні та поперечні акустичні хвилі, поверхневі акустичні хвилі, хвилі, характерні для конкретної форми зразка (хвилі Лемба, хвилі в циліндрах, тощо), резонансні механічні коливання, квазістатичні термопружні коливання, ударні хвилі.

Теоретичний опис формування ФА відгуку для кожного з типів коливань потребує розробки відповідної математичної моделі. У випадку реального експерименту відбувається одночасне збудження та реєстрація різних типів коливань, що суттєво ускладнює аналіз результатів експерименту. Вказана проблема частково може бути вирішена застосуванням експериментальних структур, що забезпечують переважну реєстрацію лише одного із типів коливань. Приклади таких структур та відповідних математичних моделей формування відгуку наведено в [150-155]: для повздовжніх та зсувних хвиль при збудженні лазерним імпульсом [150], хвиль Лемба [151], для радіальних резонансних коливань [152], та для квазістатичних деформацій в пластині [153-155].

Складність процесів формування ФА відгуку не обмежує застосування п'єзоелектричної реєстрації у спектроскопічних дослідженнях, особливо у лінійному режимі, у випадках, коли параметром, що реєструється є лише амплітуда сигналу. В той же час, для теплофізичних досліджень необхідне застосування математичної моделі, що пов'язує параметри ФА сигналу з параметрами матеріалу зразка. Розробці відповідних моделей, для випадків прямого ФА ефекту, присвячено обмежене коло робіт, зокрема [153–156], де описано формування ФА відгуку при збудженні квазістаціонарних коливань. Недоліком вказаних моделей є *наближення тонкого п'єзопретворювача*. В реальному ФА експерименті, для забезпечення достатньої величини

амплітуди сигналу, зазвичай, необхідно використовувати п'єзоперетворювач з товщиною, близькою до товщини зразка. Більш того, при дослідженнях шаруватих структур з підкладкою, що має високі значення теплопровідності, доцільно використовувати додатковий буферний шар із низьким значенням теплопровідності, щоб уникнути розповсюдження теплового збурення в п'єзоперетворювач. Адекватні теоретичні моделі для опису формування ФА сигналу при п'єзоелектричній реєстрації у шаруватих структурах із скінченними значеннями товщини шарів в літературі відсутні. Зазначимо, що останнім часом з'явилося декілька робіт, де для врахування особливостей формування ФА відгуку в шаруватих структурах з п'єзоелектричними шарами запропоновано напівемпіричний підхід «*ефективного нарощування шарів*» [155, 156]. Даний підхід дозволив задовільно описати форму ФА відгуку та розрахувати температуропровідність для обмеженого кола матеріалів.

1.3.3 Застосування фотоакустичних методів для вивчення поруватих напівпровідників.

Як раніше було зазначено, ФА методи ефективні насамперед для дослідження шаруватих структур, матеріалів, що сильно поглинають або розсіюють світло та поруватих матеріалів. Саме такими об'єктами є зразки у вигляді шарів ПНП (включно з ПК) на монокристалічній підкладці. Особливо сприятлива для ФА досліджень значна відмінність теплопровідності ПК по відношенню до вихідного монокристалічного кремнію (підкладки). Можливість проводити теплофізичні та оптичні дослідження шарів ПК без відокремлення від підкладки роблять ФА методи зручним інструментом вивчення даної групи матеріалів [157].

Для дослідження поруватого кремнію використовувались різноманітні схеми та технічні рішення ФА методів. Так, класичний ГМ метод використано в [158] для вимірювання температуропровідності та теплопровідності ПК, а в роботах [159–161] для отримання його спектрів оптичного поглинання і оцінки значень коефіцієнта теплопровідності. В [162] було застосовано метод *відкритого вікна* (*open window*) для

вимірювання температуропровідності шару ПК у складі двошарового зразка. В [163] методом ФА спектроскопії досліджувався процес старіння щойно виготовлених зразків ПК. Показано, що протягом перших годин після виготовлення зразків ПК, ФА відгук згасає з часом за експоненціальним законом, що корелює з процесом згасання фотолюмінесценції. Обидва процеси пов'язані з окисненням кремнію на поверхні пор. В [157] встановлена характерна залежність амплітуди ФА сигналу, що отримують методом *проходження теплового збурення крізь зразок* від частоти (із швидким спадом амплітуди при збільшенні частоти модуляції в області низьких частот, наявністю мінімуму та наступним незначним зростанням амплітуди), що обумовлена, вірогідно, частковим перенесенням тепла в ПК нерівноважними носіями заряду. Оцінено величини температуропровідності зразків ПК з різною поруватістю.

У роботі [164] проведено вимірювання температуропровідності азотованого ПК комбінованим ФА методом (із застосуванням як класичної схеми, так і геометрії *відкритого вікна*). Показано, що азотування, в залежності від значення поруватості, може як збільшувати, так і зменшувати теплопровідність композита. Збільшення теплопровідності пояснено заповненням пор нітридом кремнію.

У літературі зустрічаються поодинокі роботи, присвячені дослідженню ФА методами композитних систем на основі ПК з інкорпорованими в пори наповнювачами [165–168]. У вказаних роботах застосовано відомі моделі формування ФА відгуку для визначення температуропровідності композитів ПК-золото та ПК-ербій. Зафіксоване зростання ефективності випромінення звуку в композитній системі ПК-мідь та можливість збудження потужних широкосмугових акустичних імпульсів у системі *ПК-рідина*. Зазвичай, застосовувались стандартні підходи *ефективного середовища* та не враховувались особливості формування ФА відгуку в композиті.

Водночас очевидно, що: 1) заповнення пор у випадку інкорпорованих в ПК наночасток, зазвичай є неповним та неоднорідним по товщині; 2) в поруватій матриці з поглинаючими світло наночастками, що заповнюють пори лише частково, тепловий та механічний контакти між наночастками та

матрицею може бути суттєво послабленим. Таким чином, при ФА ефекті можливі процеси, пов'язані з локальним перегрівом наночастинок, а при достатній потужності випромінювання, і з нелінійними механічними деформаціями.

Частково вказані проблеми можуть бути вирішені шляхом заповнення пор в порах нанокомпозиту в'язкою рідиною з утворенням композитних систем типу *ПК-рідина*. Зауважимо, що перевагою збудження ФА відгуку у системах *ПК-рідина* є значне збільшення ефективності процесу перетворення енергії з теплової форми в пружну, оскільки цей процес у більшості рідин значно ефективніший ніж у твердих тілах (на 2-4 порядки, через суттєво більші значення коефіцієнту теплового розширення рідин, у порівнянні з відповідними величинами для твердих тіл). Відзначимо також, що ФА методи дозволяють забезпечити безконтактний та неруйнівний, "in situ", характер вимірювань. Водночас необхідно зазначити, що ФА ефект є складним багатостадійним процесом, а ФА відгук залежить від широкого кола властивостей та параметрів матеріалу. Це підвищує інформативність ФА методів, але й ускладнює аналіз експериментальних даних і потребує чіткого розуміння процесів, що відбуваються на кожному з етапів енергоперетворення в речовині.

Підсумовуючи, можна стверджувати, що методи на основі ФА ефекту можуть бути ефективним інструментом вивчення теплофізичних, оптичних та пружних властивостей широкого класу наноматеріалів – композитних систем на основі поруватих напівпровідників, зокрема шаруватих структур (важливий випадок – шар ПК на монокристалічній підкладці). Для адекватного застосування ФА методів з періодичною модуляцією до вказаних матеріалів необхідно з'ясувати фізичні закономірності процесів енергоперетворення «світло – тепло – пружні коливання» в наноструктурованих композитних системах на основі ПК при їх опроміненні модульованим випромінюванням.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Експериментальний стенд для дослідження фотоакустичних явищ

В даній роботі, для дослідження особливостей фотоакустичних явищ у структурах на основі композитних систем поруватого кремнію застосовано низку ФА методів з модуляцією оптичного випромінювання в області низьких акустичних частот (10Гц – 2кГц). Зокрема, використано добре опрацьовані непрямі ФА методи. По-перше, це класичний газомікрофонний (ГМ) метод, що базується на моделі Розенцвейга-Гершо (*piston model*) [139,140]. По-друге – *методи проходження* періодичних теплових збурень крізь зразок у вигляді пластини (*transmission detection illumination*, TDC, *rear surface illumination*, далі *методи проходження*) [141-145]. Для названих методів існують математичні моделі, що пов'язують параметри ФА сигналу (амплітуду та фазовий зсув) з фізичними параметрами зразків. Ці моделі ретельно перевірено експериментально, зокрема і для шарів ПК на монокристалічній підкладці [158]. Для шарів із низькою теплопровідністю на підкладці зі суттєво більшими її значеннями (в 10, або більше разів) ці методи забезпечують точність визначення температуропровідності не гірше 15%.

У роботі також використано метод п'єзоелектричної реєстрації. Це прямий ФА метод, що дозволяє досліджувати збудження акустичних коливань безпосередньо в твердотільних структурах що вивчаються. Недоліком методів п'єзореєстрації є відсутність загальної теорії формування ФА відгуку у твердих тілах. Розділ 4 присвячено розробці моделей формування ФА сигналу в шаруватих структурах, з співпадаючими за порядком величини значеннями товщини шарів. В розділі 2 розглянуто лише

окремі, важливі для практичної реалізації, деталі ФА експерименту з п'єзоелектричною реєстрацією.

Загалом, ФА перетворення є чутливим до різноманітних процесів, що відбуваються в речовині. А саме: процесів, що впливають на розподіл поля змінної температури у зразку (поглинання світла, термалізація збуджень в речовині, теплоперенос) та процесів термопружного перетворення (теплове розширення речовини, формування та розповсюдження механічних деформацій в експериментальній структурі). Різні ФА методи (залежно від геометрії експериментальної структури та способу реєстрації відгуку) можуть бути чутливими до різних фізичних процесів в речовині та різних фізичних параметрів зразка. Як наслідок, застосування комплексу різних ФА методів дозволяє в багатьох випадках розділити впливи окремих параметрів або процесів, що вивчаються [143].

Використання методів з порівняно низькою частотою (f) модуляції інтенсивності світлового потоку обумовлене значним зменшенням амплітуди ФА сигналу із збільшенням f (переважно за законом f^{-1}). На високих частотах (вищих за декілька сотень кГц) забезпечити амплітуду ФА відгуку, достатню для надійної реєстрації сигналу, можливо лише за умови збудження імпульсним лазерним випромінюванням, що суттєво ускладнює експеримент та моделювання відгуку. У діапазоні помірних акустичних частот (від десятків до сотень кГц) реєстрація механічних коливань можлива лише на власних частотах механічних резонансів експериментальних структур. При цьому інформативність ФА методів зменшується, оскільки стає практично неможливим отримувати частотні залежності параметрів сигналу. Перевагою низькочастотних ФА методів, крім високої ефективності ФА перетворення, є можливість реалізації ряду ФА методів при застосуванні однакового набору апаратних засобів: джерел модульованого випромінювання та приладів реєстрації. Цьому сприяє і майже однакова чутливість вказаних методів: приблизно 1мВ на 1мВт потужності світлового пучка як для газомікрофонних, так і для п'єзоелектричних методів. Таку

чутливість за оптимальної геометрії експериментальної структури забезпечують сучасні електретні мікрофони та. Таким чином, для реалізації низки ФА методів, необхідні зміни експериментального стенду зводяться до заміни ФА комірок та до необхідності у випадку методів із п'єзоелектричною реєстрацією застосовувати попередні підсилювачі з високим входним опором.

2.1.1 Джерела модульованого випромінювання.

Традиційним для методів ФА спектроскопії є застосування модуляції світлового потоку з допомогою механічних роторних переривачів. За такого способу модуляції складно забезпечити досконалу форму сигналу: модуляція є близькою до трапецієвидної та суттєво залежить як від якості фокусування світла у площині ротора, так і від ефективності систем стабілізації частоти його обертання. Оскільки дана робота не передбачала досліджень оптичних спектрів, доцільним було використання світлодіодних джерел оптичного випромінювання та здійснення модуляції шляхом переривання струму живлення випромінювача.

В описаному далі стенді було застосовано світлодіоди торговельної марки «Luxeon» з електричною потужністю 3Вт. Основним джерелом був синій світлодіод LXHL-LB3С з максимумом випромінювання на довжині хвилі $\lambda = 470\text{нм}$. Також використовувались світлодіоди LXHL-LD3С (червоний $\lambda = 627\text{нм}$) та LXHL-LM3С (зелений $\lambda = 530\text{нм}$). Ці світлодіоди, за струму живлення 1А, після формування оптичною системою світлової плями (5x5мм) з рівномірним освітленням, забезпечують потужність світлового потоку в діапазоні 25-40 мВт для різних діодів. В окремих випадках, що потребували більшої інтенсивності випромінювання, використовували лазер на неодимовому склі з довжиною хвилі $\lambda = 532\text{нм}$ та максимальною потужністю випромінювання 700мВт.

Для ряду експериментальних досліджень, що виконано в даній роботі (див. розділи 4 та 5), важливим є порівняння форми ФА сигналу з результатами моделювання, виконаного із застосуванням аналізу Фур'є. Найбільш наочно це реалізується у випадку прямокутної у часі модуляції

поток випромінення. Виробник застосованих в роботі світлодіодів («Luxeon») декларує можливість їх перемикання на частоті до 1кГц, проте, як показують прямі вимірювання, довжина фронтів наростання та спаду інтенсивності складає менше 10мкс (рис. 2.1). Таким чином, навіть на частоті 2кГц модуляція є майже прямокутною.

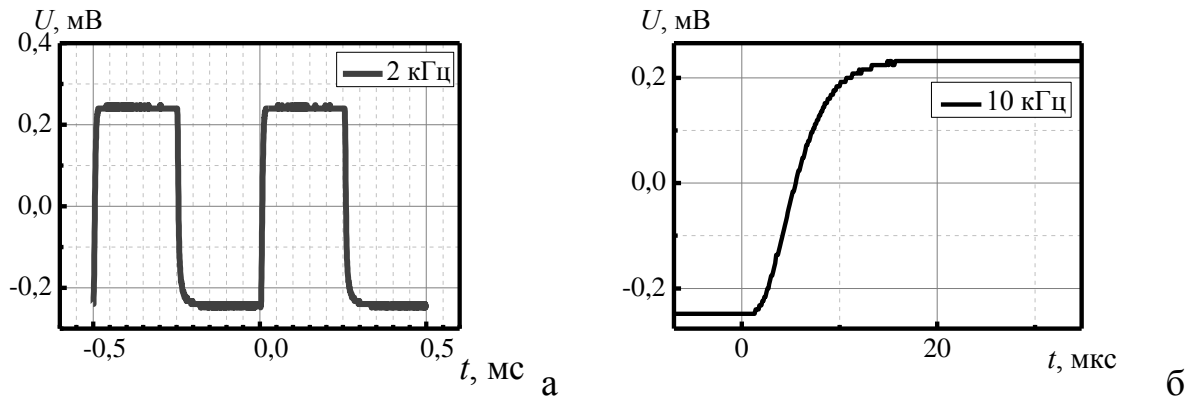


Рис. 2.1. Форма сигналу на виході фотоприймача (ФД-265А) у лінійному режимі при його освітленні модульованим випромінюванням від світлодіоду LXHL-LD3С: а) при частоті переривання струму 2кГц, б) передній фронт за частоти переривання 10кГц.

Зазначимо, що в більшості експериментів, описаних далі, використовувались частоти модуляції менші за 1кГц. Експерименти, де аналізувалась форма відгуку (див. розділи 4 та 5), виконано на частотах переривання близьких до 80Гц. Таким чином, час наростання фронту інтенсивності випромінення складав менше 0.15% від загальної тривалості імпульсу. Тобто, модуляція була практично прямокутною.

Експериментальна фіксація форми сигналу може бути виконана за час, значно менший, ніж час, необхідний для отримання амплітудно-частотних та фазочастотних залежностей, що є важливим при дослідженні швидкоплинних процесів в речовині. Зокрема, в розділі 5, такими процесами були процеси релаксації термоіндукованих тисків рідини в порах. Крім сказаного, перевагою прямокутної модуляції є можливість за формою відгуку отримувати інформацію про процеси в речовині у вигляді, що дозволяє наочну якісну інтерпретацію.

2.1.2 Базовий стенд для фотоакустичних вимірювань.

Схематичне зображення стенду для дослідження ФА перетворення в твердотільних зразках наведено на рис. 2.2.

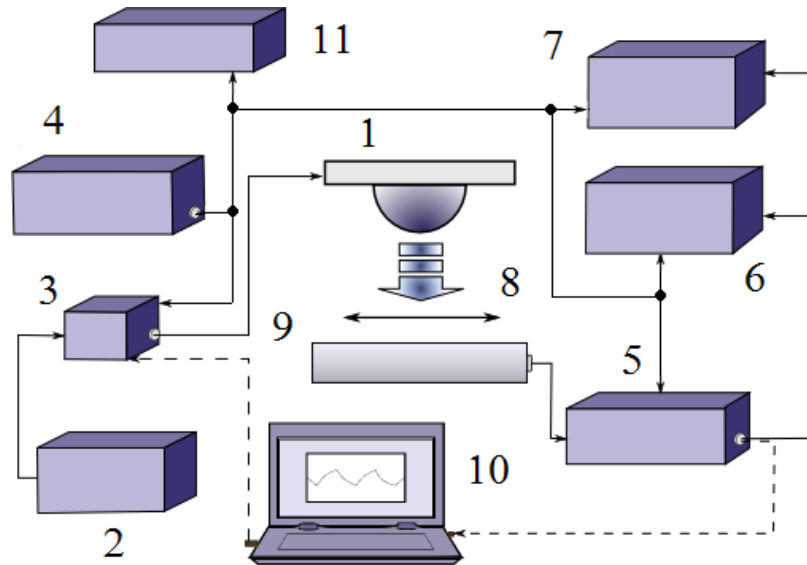


Рис. 2.2. Експериментальний стенд для фотоакустичних досліджень. Позначення в тексті.

Стенд складається з джерела випромінення (1), схеми його живлення, що містить стабілізоване джерело струму (2), ключову схему переривання струму (3), що керується генератором прямокутних імпульсів (4). Сигнал з генератора використовувався також для синхронізації синхронного нановольтметра Unipan 232В (5) та осцилографів – цифрового (6) та аналогового (7). Випромінення збиралося та рівномірно розподілялося по поверхні зразка за допомогою оптичної системи (8). Зразок розташовувався у одній із змінних ФА комірок (9). Стенд передбачає можливість керування переривачем живлення та каналами синхронізації приладів від ЦАП модуля WAD-ADC16(14)-32Н торговельної марки АКОН. Останній встановлено у персональний комп'ютер (10). Реєстрація ФА сигналу в цьому випадку після підсилення штатним попереднім підсилювачем нановольтметра (233-7, вхідний опір 100МОм) здійснювалась АЦП вказаного модуля. Для контролю частоти модуляції використовували частотомір (11).

2.1.3 Особливості реалізації експерименту з композитами ПК-рідина.

Експерименти по вимірюванню часової залежності різниці електричних потенціалів на електродах, що наносили на основні поверхні п'єзоелектричного шару, в структурах аналогічних тим, що зображені на (рис. 5.1), виконувались з композитними шарами різної товщини (50мкм та 30мкм) та з рідинами різної в'язкості (етанол, ацетон, МБП-12). Реєстрація виконувалась із допомогою цифрового модуля АСД-32 шляхом накопичення та усереднення по кільком десяткам періодів модуляції (від 20 до 60 періодів в залежності від співвідношення сигнал/шум) в умовах прямокутної модуляції світлового потоку на частоті 78Гц. Модуль дозволяє формувати прямокутну залежність струму світлодіода від часу та синхронно здійснює реєстрацію ФА відгуку, чим забезпечується можливість усереднення сигналу по значній кількості періодів модуляції.

2.2 Зразки

2.2.1 Поруватий кремній.

Вивчались композитні системи на основі поруватих матриць мезопористого кремнію. Зразки були виготовлені за методом анодного травлення в електрохімічній комірці вертикального типу в рамках Угоди про співробітництво у сфері досліджень та навчання між *Київським національним університетом імені Тараса Шевченка* та *Національним інститутом прикладних наук м. Ліон* (Франція).

Вихідні пластини кремнію діркового p^{++} типу провідності (товщина 510мкм, питомий опір 0,002 Ом*см), у всіх випадках мали кристалічну орієнтацію (100). Анодування проводили в режимі «старт-стоп»: стабілізований струм подавали в електрохімічну комірку періодичними імпульсами довжиною 2с за періоду повторення 4с. Склад електроліту –

концентрована (60%) плавикова кислота (HF) / етиловий спирт (C₂H₅OH) у співвідношенні 1/1 за об'ємом.

Більшість зразків мала вигляд двошарових пластин із шарами ПК на монокристалічній підкладці. Зразки кожної з груп N1-N6, A-f1 та B-lb вирізали з однієї і тої ж двошарової пластини. Режимми анодування (значення струму і часу анодування) та параметри зразків (поруватість та товщини поруватого шару) наведено в таблиці 2.1.

Табл. 2.1. Умови приготування та параметри зразків поруватого кремнію різних груп; h_1 – товщина поруватого шару.

група зразків	щільність струму анодування, мА/см ²	час анодування	поруватість, %	h_1 , мкм
N1	50	25хв	48	50
N2	100	14хв	60	50
N3	150	12хв	65	50
N4	50	15хв	48	30
N5	100	8хв 24с	60	30
N6	150	7хв 12с	65	30
A-f1	60	2год 30хв	60	270
B-lb	65	2год	60	240

На рис. 2.3 наведено зображення, що було отримано методом скануючої електронної мікроскопії поперечного зламу та фронтальних поверхонь зразків, аналогічних зразкам груп N1-N3. Видно, що поруватий шар має губчасту дендритну морфологію, характерний розмір перетину структурних утворень – пор та кристалітів – порядку кількох десятків нанометрів. Більшим струмам анодування відповідає морфологія пористої структури з більшими розмірами пор та із більшими значеннями поруватості.

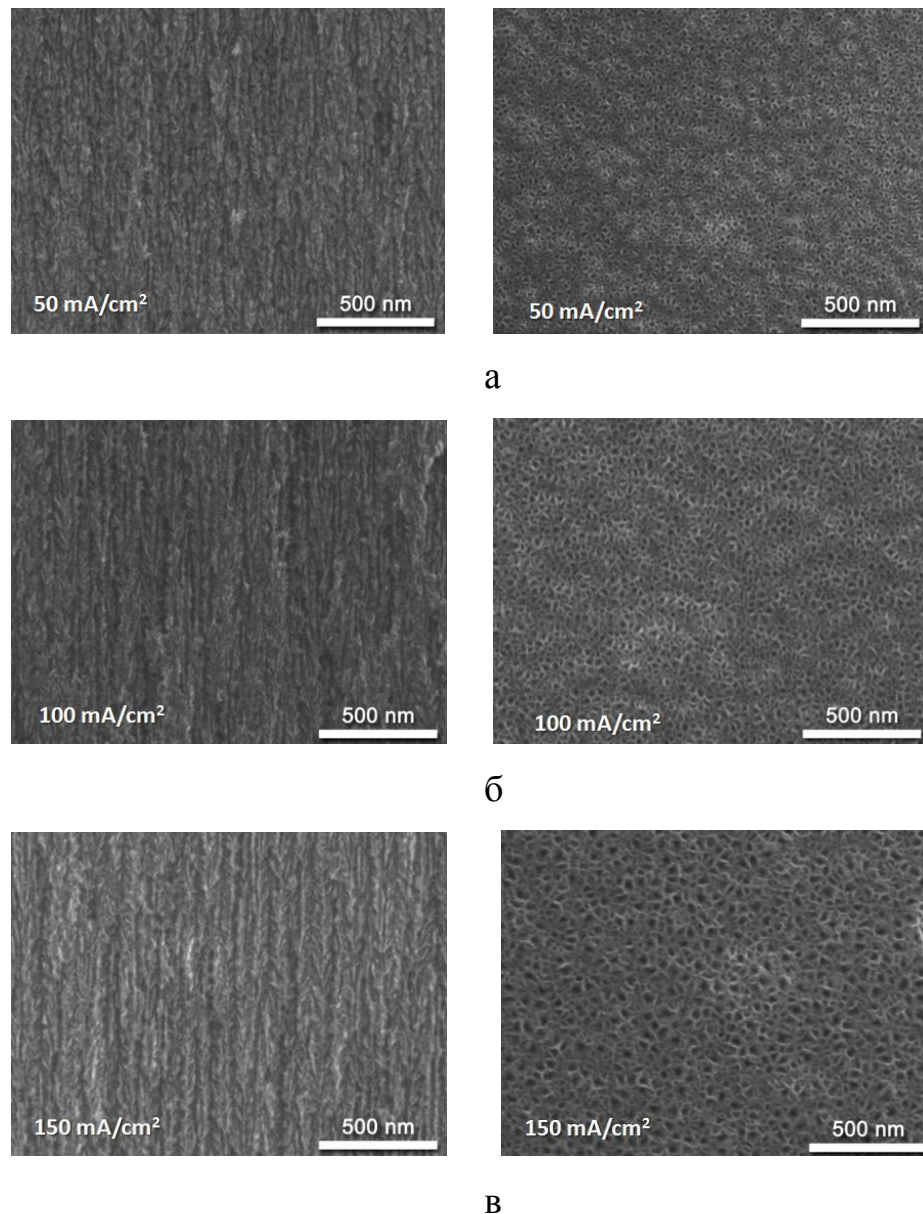


Рис. 2.3. СЕМ - зображення поперечного зламу (зліва) зразків різних груп та їх фронтальних поверхонь: група N1 (а), N2 (б) та N3 (в).

На рис. 2.4 (в) наведено зображення зламу зразка, де, зокрема, видно, що поруватий шар не є повністю однорідним. Видно контраст між шаром ПК з товщиною 6-8 мкм поблизу поверхні та основним масивом поруватого шару.

Досліджувались також зразки у вигляді вільного, відокремленого від підкладки шару ПК та у вигляді відносно товстого (по відношенню до зразків основної групи) шару на підкладці. Данні цих зразків наведено в таблиці 2.1 із маркуванням А-11 та В-1б відповідно.

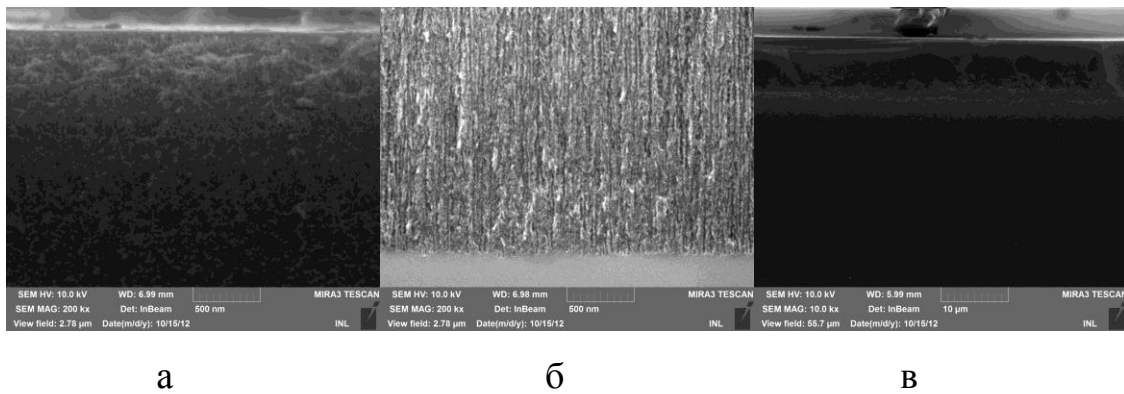


Рис. 2.4. СЕМ-зображення різних ділянок зламу поруватого шару зразка групи N5: приповерхневої (а) та поблизу границі поділу з підкладкою (б), загальний вид поруватого шару (в).

У більшості ФА досліджень використовувались зразки розміром 5x5мм. В обмеженому числі випадків розміри зразків були більшими, що зазначено у відповідних місцях тексту окремо.

2.2.2 Системи ПК-рідина.

Основна увага в роботі приділена особливостям ФА перетворення в композитних системах ПК-рідина. Для створення композитних систем використовувались зразки двошарових пластин ПК/с-Si, так і вільних шарів ПК. Для заповнення пор використовувались етиловий спирт, ацетон, та технічне масло марки МБП-12. Всі ці рідини добре змочують поверхню ПК та легко проникають в пори, що і було визначальним при їх виборі. В табл. 2.2 наведено ряд важливих для ФТА перетворення параметрів вказаних рідин. Етанол та ацетон в нормальних умовах мають порівняно низьку в'язкість (нижчу ніж у більшості рідин). Зауважимо, що в'язкість ацетону приблизно вчетверо менша за в'язкість спирту. Тобто в'язкості даних рідин відрізняються істотно, хоча і менше ніж на порядок. Масло обрано з найменшим доступним для масел значенням в'язкості для більш швидкого заповнення пор. Водночас, в'язкість МБП-12 більш ніж на порядок перевищує в'язкості етанолу та ацетону.

Табл. 2.2. Довідникові дані рідин, що використовувались як наповнювачі.
 β - стисливість, η - динамічна в'язкість, α_T – коефіцієнт лінійного теплового розширення.

	$1/\beta$ (к), ГПа	ρ , кг/м ³	χ , Вт/(м*К)	C , Дж/(кг*К)	η , мПа*с	$\alpha_T * 10^3$, К ⁻¹
етанол	0,85	791	0,160	2320	1.2	0,37
ацетон	0,73	790	0,152	2160	0.32	0,47
МБП-12	1,3	910	0,16	1840	22	0,25

Заповнення пор рідиною у випадку в'язкої нелетучої рідини (масло) проводилося як у вакуумі, так і в нормальних лабораторних умовах, коли пори вихідних зразків містять повітря. Вимірювання гравіметричним методом показали, що отримані в обох випадках зразки мали однаковий ступень (95%) заповнення пор маслом. Оскільки гравіметричний метод при визначенні пористості дає значення масової пористості, що можуть відрізнятися від істинних значень пористості, а відхилення від 100% заповнення пор знаходиться в межах похибки гравіметричного методу, ми вважаємо, що при приготуванні композиту як в вакуумі, так і в умовах атмосферного повітря рідини заповнюють пори повністю. В останньому випадку присутнє в тупикових порах вихідного зразка повітря видаляється, шляхом розчинення газів в рідині в наслідок дії капілярних тисків, та подальшої їх дифузії у напрямку до поверхні зразка та виділення у вигляді бульбашок у прилеглій до зразка шар рідини. Вихід бульбашок спостерігався візуально. Швидкість заповнення пор визначається швидкістю дифузії газів крізь рідину, розчинністю газів та в'язкістю рідини. Для етанолу та ацетону цей процес триває одиниці секунд, для МБП-12 – кілька годин, в залежності від товщини шару. Процес заповнення пор вважали закінченим, коли припинялись зміни амплітуди ФА відгуку.

2.3 ФА методи та особливості їх реалізації

2.3.1 Газомікрофонний метод, фронтальна геометрія.

Процеси формування ФА відгуку при застосуванні газомікрофонного методу отримання сигналу добре вивчені. Розроблено відповідні моделі [139–147], що кількісно описують, зокрема, залежності параметрів ФА сигналу (амплітуди та фази) від частоти. Існує велика кількість літературних джерел, присвячених розробці ФА методів визначення теплофізичних параметрів зразків у вигляді однорідних або шаруватих пластин та тонких шарів на масивних підкладках (див. розділ 1). Зокрема, вкажемо на ряд робіт, що присвячені дослідженню теплового транспорту в ПК [157–166].

В даній роботі використовувались «нерезонансні» ФА комірки. Схематичне зображення комірки для реалізації класичного ФА методу (*фронтальна геометрія, «piston model»*) [140], метод критичної частоти) наведено на рис. 2.5. Об'єм комірки складає 16мм x 8мм x 2мм. Прямокутна форма робочого об'єму комірки дозволяє одночасно розміщувати два зразки розміром 5мм x 5мм. Це забезпечує можливість проводити послідовні виміри для тестового зразка та структур з шарами на основі ПК. Комірка замкнена, її робочий об'єм з'єднано з мікрофоном отвором діаметром 1мм та довжиною 1,5мм.

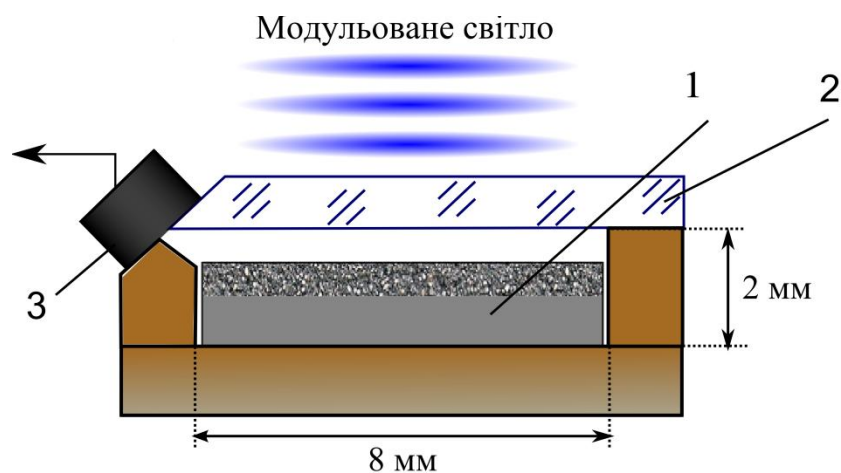


Рис. 2.5. ФА комірка для реалізації класичного газомікрофонного методу у фронтальній геометрії (модель Розенцвейга-Гершо). 1 – зразок, 2 – прозоре вікно, 3 – мікрофон. Робочий об'єм заповнюється повітрям.

У випадку шару на підкладці (зокрема шар поруватого кремнію на монокристалічній підкладці) розв'язок рівнянь теплопровідності (1.1) з відповідними граничними умовами, за умов поверхневого поглинання світла, для змінної складової тиску в комірці $\delta P(t)$ має вигляд [158]:

$$\delta P(t) = \frac{I(t) \cdot \mu_g}{\chi_g \sigma_g + \chi_p \sigma_p} \cdot \frac{A - B \exp(-2l_p \sigma_p)}{A + B \cdot C \exp(-2l_p \sigma_p)} \quad (2.1)$$

$$\text{де: } A = 1 + \frac{\chi_g \sigma_g - \chi_c \sigma_c}{\chi_g \sigma_g + \chi_c \sigma_c} \cdot \frac{\chi_c \sigma_c - \chi_p \sigma_p}{\chi_c \sigma_c + \chi_p \sigma_p} \cdot \exp(-2l_c \sigma_c)$$

$$B = \frac{\chi_c \sigma_c - \chi_p \sigma_p}{\chi_c \sigma_c + \chi_p \sigma_p} + \frac{\chi_g \sigma_g - \chi_c \sigma_c}{\chi_g \sigma_g + \chi_c \sigma_c} \cdot \exp(-2l_c \sigma_c)$$

$$C = \frac{\chi_p \sigma_p - \chi_g \sigma_g}{\chi_p \sigma_p + \chi_g \sigma_g}$$

$I(t) = (I_0 / 2)(1 + \cos \omega t)$ – енергія світлового потоку, що поглинається одиницею площі поверхні зразка, $\sigma_i = (1 - j) / \mu_i$ де $\mu_i = (2\chi_i / (\rho_i c_i \omega))^{0.5} = (2D_{Ti} / \omega)^{0.5}$; індекси $i = g, c, p$ відповідають газу в комірці, c-Si та ПК: $\chi_i, \rho_i, c_i, D_{Ti}, l_i$ – теплопровідність, густина, теплоємність, коефіцієнт теплової дифузії (температуропровідність) та товщина відповідного шару, $\omega = 2\pi f$, f – частота модуляції світла.

На рис. 2.6 наведено розраховану за виразом (2.1) залежність амплітуди ФА сигналу $U(F)$: $\delta P(F)$ від безрозмірної частоти

$$F = \frac{l_p^2 \pi f}{D_{Tp}} = \left(\frac{l_p}{\mu_p} \right)^2 = \frac{f}{f_\kappa} \quad (2.2)$$

де f_κ - критична частота.

Розрахунки проведено для двошарового зразка з шаром ПК товщиною 50мкм на c-Si підкладці з товщиною 450мкм. Параметри поруватого шару обрано: $\phi = 60\%$ та $\chi_{ПК} = 1 \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$

Видно, що залежність $U(F)$ має три майже прямолінійні ділянки з нахилом, що збігається із нахилом залежностей $f^{-3/2}$, $f^{-1/2}$ та f^{-1} в області низьких, проміжних та високих частот відповідно. Зміна нахилу залежності поблизу критичної частоти ($F_k = 1$) відповідає переходу від термічно тонкого ($l_{\text{ТТК}} < \mu_{\text{ТТК}}$) до термічно товстого ($l_{\text{ТТК}} > \mu_{\text{ТТК}}$) шару. Згідно з [169, 170, 146]

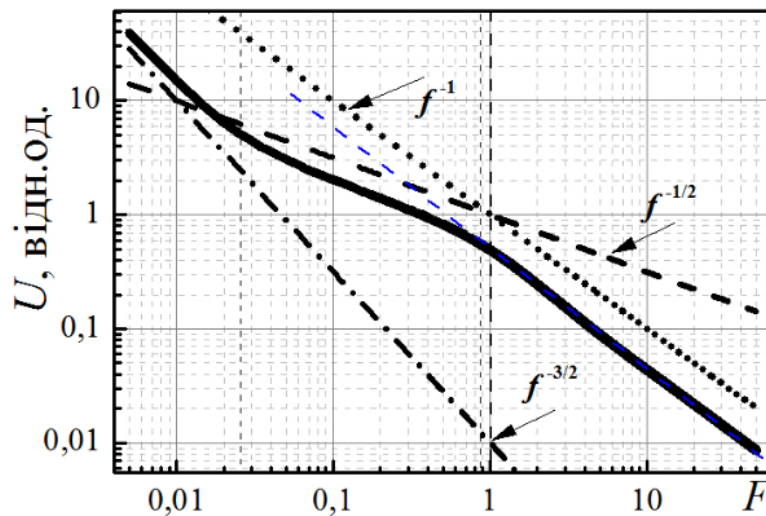


Рис. 2.6 Розрахункова залежність амплітуди ФА відгуку від безрозмірної частоти для двошарової структури з параметрами зразків групи N2. Значення теплопровідності обрано $\chi = 1$ Вт/(м*К). Пунктиром зображено залежності $U : f^\alpha$, де $\alpha = -1/2; -1; -3/2$.

положення точки зміни нахилу може бути використано для визначення температуропровідності матеріалу шару:

$$D_{\text{ТТК}} = l_{\text{ТТК}}^2 \pi f_k$$

Зазначимо, що точка зміни нахилу, визначена як частота, що відповідає перетину продовження прямолінійних ділянок розрахункової залежності (на рис. 2.6 тонка пунктирна лінія зліва від прямої $F = 1$), має значення приблизно 0,85. Тобто, прийнявши значення критичної частоти рівним частоті зміни нахилу, отримують дещо занижені (на 15%) значення f_k та, як наслідок, занижені значення $D_{\text{ТТК}}$

2.3.2 Методи проходження теплового збурення крізь зразок.

Фотоакустичні методи визначення теплофізичних параметрів однорідних пластин та шаруватих структур у вигляді пластин базуються на особливостях проходження періодичних теплових збурень (*теплових хвиль*) крізь речовину. Однією з основних особливостей у цьому випадку є зсув (затримка) фази періодичних коливань температури, що залежить від параметрів матеріалу, зокрема температуровідності, та товщини шарів пластини. ФА методи у вимірюваннях теплофізичних параметрів є різновидом методів періодичного нагріву [74] з високочутливою реєстрацією температури зворотної (по відношенню до опромінювання) поверхні пластини шляхом вимірювання змінної складової тиску в газі, що межує із зразком. Розглянемо методи, що використовуються в розділі 3 для дослідження ФА перетворення в композитах з матрицею ПК.

Метод «відкритого вікна» (BV, open window), однорідний зразок.

На рис. 2.7 наведена комірка для реалізації *методів проходження (transmission detection configuration, TDC; rear surface configurations)* теплової хвилі крізь зразок [144-147]. Повітря у замкнутому внутрішньому об'ємі комірки (4) обмежується пластиною основи (1) з отвором $\varnothing = 6\text{мм}$ де розміщено мікрофон(3), зразком (5) та гумовим кільцем (2).

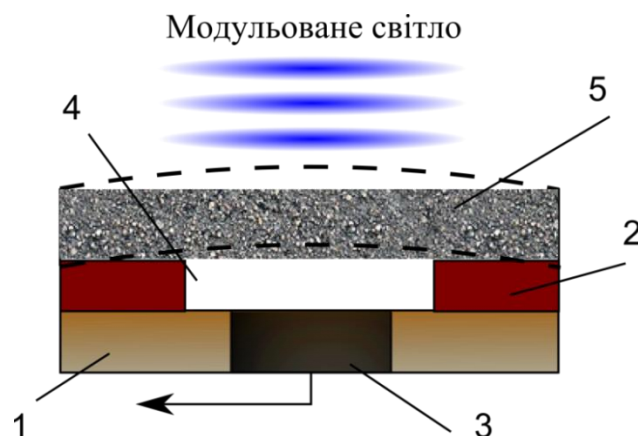


Рис. 2.7. Газомікрофонна комірка для реалізації методу відкритого вікна. 1 – металева основа, 2 – гумове кільце, 3 – мікрофон, 4 – внутрішній об'єм комірки, 5 - зразок.

У цьому випадку комплексний ФА відгук формується сукупною дією двох механізмів – термохвильового та термопружного:

$$P(t) = p_{gp} + p_d \quad (2.3)$$

де: p_{gp} – компонента тиску, що пов'язана із коливаннями температури зворотної (по відношенню до опромінювання) поверхні зразка (механізм ГП), а p_d – компонента, що пов'язана з термопружними деформаціями зразка.

Для випадку зразка у вигляді вільної однорідної пластини вклад кожного з цих механізмів окремо описують наступні вирази [147]:

$$p_{gp} = \frac{\gamma P_0 I_0 (D_{Tg} D_{Ts})^{1/2}}{2\pi l T_0 \chi_s f} \cdot \frac{e^{-j\pi/2}}{\text{sh}(\sigma_s h)} \quad (2.4)$$

$$p_d = \frac{3\alpha_T r^2}{h^2} \cdot \frac{\gamma P_0 I_0}{l \chi_s \sigma_s^2} \cdot \left(\frac{\text{ch}(\sigma_s h) - 1}{\sigma_s h \cdot \text{sh}(\sigma_s h)} - 1/2 \right) \quad (2.5)$$

де: γ – адиабатична газова постійна, T_0 і P_0 – нормальні температура та тиск, I_0 – інтенсивність світлового потоку на поверхні зразка, D_{Ts} і D_{Tg} – температуропровідність зразка та повітря відповідно; χ_s , ρ та c – теплопровідність, густина та теплоємність зразка, $\sigma_s = (j+1)/\mu_s$, $\mu_s = l_T = \sqrt{\chi_s / \pi c \rho f}$ – довжина теплової дифузії, j – уявна одиниця, r , l – внутрішній радіус та висота комірки, h – товщина зразка, f – частота модуляції.

Дана комірка (рис. 2.7) дозволяє проводити виміри за двома різними ФА методами проходження теплової хвилі крізь зразок. По-перше, це метод «відкритого вікна» (*open window*, ВВ) – варіант *метода проходження*, в якому фронтальна (по відношенню до опромінювання) поверхня зразка є механічно вільною, а зразок, при неоднорідному нагріві по товщині, здійснює згині коливання [146– 149]. В цьому випадку використання гуми як матеріалу бічних стінок робочого об'єму комірки забезпечує зразку можливість здійснювати практично вільні термопружні деформації, оскільки гума має величину пружних модулів щонайменше на 5 порядків меншу, ніж у зразків, що досліджуються в даній роботі.

Наявність двох механізмів формування ФА відгуку, що діють одночасно, ускладнює аналіз експериментальних залежностей та звужує (з боку вищих частот модуляції) частотний діапазон, де надійно реєструється термохвильова складова відгуку. Вплив термопружної складової ФА відгуку на процеси формування сигналу може бути істотно зменшений при застосовуванні методу *демпфованої пластини*.

Метод демпфованої пластини (ДП). Даний метод застосовний як для однорідних, так і для шаруватих зразків. Метод передбачає наявність жорсткого прозорого буфера (1 на рис. 2.8) з товщиною, що значно перевищує товщину зразка. В наших експериментах у якості буфера використовувалась пластина кварцового скла з товщиною 4мм. Буфер жорстко клеюють із зразком 2 прозорим жорстким клеєм так, що термопружні деформації зразка істотно зменшуються, а внеском термопружної складової в загальну величину ФА відгуку, особливо в діапазоні низьких частот, можна нехтувати.

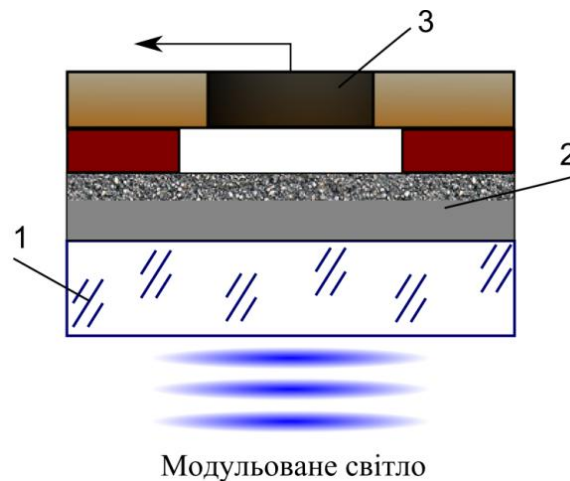


Рис. 2.8 Комірка для реалізації геометрії ДП. 1 – прозоре вікно-демпфер, 2 – зразок, 3 – мікрофон.

Вимірювання температуропровідності методом ДП. У випадку коли однорідний зразок у вигляді пластини має товщину таку, що в частині діапазону доступних для ФА експерименту частот (зазвичай 10Гц-2кГц) задовольняється умова $1,5 < h/l_T < 3,5$, то для фазового зсуву $\Delta\phi$ коливань

температури на зворотній поверхні зразка можна застосувати [145, 146] вираз, що пов'язує $\Delta\varphi(f)$ коливань температури на глибині h під поверхнею однорідного півпростору з параметрами зразка:

$$\Delta\varphi(f) = -\pi/4 - h/l_T = -\pi/4 - h/(D_T/\pi f)^{1/2} \quad (2.6)$$

Тоді для визначення температуропровідності маємо:

$$D_T = \pi h^2 (\Delta f / \Delta\varphi^2), \quad (2.7)$$

величина $\Delta\varphi/\Delta f^{1/2}$ визначається з експериментальної фазочастотної залежності в діапазоні частот модуляції $2,5f_k < f < 12f_k$.

Можливість застосування наближеного виразу (2.7) для визначення температуропровідності однорідної пластини впливає з порівняння кривих 1 та 2 на рис. 2.9. Як видно, нахил цих залежностей співпадає в широкому діапазоні частот модуляції.

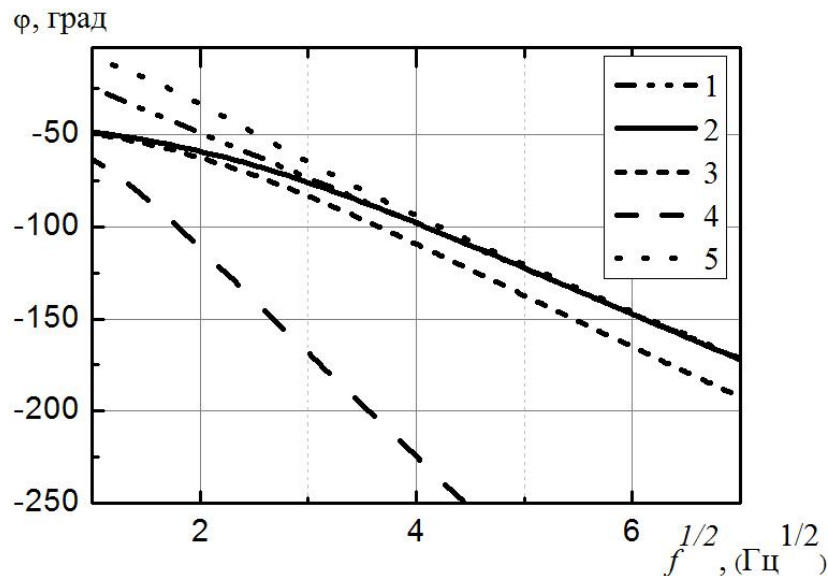


Рис. 2.9. Фазочастотні залежності змінної складової температури на зворотній поверхні двошарової пластини ПК/c-Si від частоти модуляції з параметрами зразків мезо-ПК групи В-Іb, розраховані за моделями: однорідного півпростору (1), однорідної пластини (2), ефективної температуропровідності для двошарової пластини (3,4), за чисельним рішенням рівнянь теплопровідності для двошарової пластини (5). Залежності наведено з точністю до постійного фазового зсуву

На даному рисунку наведено також розрахункові залежності (відповідно відомим моделям [146, 171-173]) фазового зсуву коливань температури на зворотній (по відношенню до опромінювання) поверхні двошарової пластини ПК/с-Si з товщиною шарів відповідно 240мкм та 270мкм.

Розглянемо можливості застосування методів проходження для визначення температуропровідності поруватого шару двошарового зразка.

У випадку двошарового зразка, для розрахунку фазового зсуву часто застосовують підхід *ефективної температуропровідності* [171-173]. Реальний двошаровий зразок уявно замінюють однорідним, з ефективними параметрами, що забезпечують таку саму затримку фази коливань температури на його зворотній поверхні, як і при проходженні теплового збурення крізь двошаровий зразок. Відомі два граничні випадки, за яких використання методу дає точні значення температуропровідності: по-перше, випадок термічно товстого зразка, коли, для ефективної температуропровідності $D_{Тef}$, за умов рівності теплової активності шарів $(\chi_1 c_1 \rho_1)^{1/2} = (\chi_2 c_2 \rho_2)^{1/2}$, справедливим є вираз:

$$\frac{l_1 + l_2}{\sqrt{D_{Тef}}} = \frac{l_1}{\sqrt{D_{T1}}} + \frac{l_2}{\sqrt{D_{T2}}} \quad (2.8)$$

Відповідна розрахункова залежність наведена на рис. 2.9 під номером 3. По-друге, випадок *термічно тонкого* зразка, коли для розрахунку ефективної теплопровідності можна застосувати термоелектричну аналогію [174]. Вираз для ефективної теплопровідності χ_{ef} має тоді вигляд:

$$(l_1 + l_2)\chi_{ef} = l_1\chi_1 + l_2\chi_2,$$

а для температуропровідності:

$$D_{Тef} = \left[\frac{l_1}{D_{T1}(l_1 + l_2)} + \frac{l_2}{D_{T2}(l_1 + l_2)} + \frac{l_1 l_2}{(l_1 + l_2)^2} \left(\frac{\chi_1}{D_{T1}\chi_2} + \frac{\chi_2}{\chi_1 D_{T2}} \right) \right]^{-1} \quad (2.9)$$

Для фазового зсуву на зворотній поверхні однорідної пластини з $D_{Тef}$ на рис. 2.9 відповідає залежність 4. Нахил цієї залежності близький до нахилу

залежності 5, що отримана з чисельного рішення рівнянь теплопровідності для двошарової пластини, лише на самих низьких частотах модуляції.

Таким чином, з рис. 2.9 видно, що у випадку порівняно товстого шару поруватого кремнію на монокристалічній підкладці, наближення *ефективної температуропровідності* дають гірші результати, ніж використання виразів для однорідної пластини або напівпростору з параметрами ПК. Це означає, що у випадку товстого шару мезо-ПК на підкладці близької товщини, практично весь додатковий фазовий зсув коливань температури при проходженні періодичними тепловими збуреннями зразка утворюється в результаті проходження поруватого шару. Цей факт використано в розділі 3, де розрахунки температуропровідності композитних шарів виконано за виразом (2.7).

2.3.3 Мікрофони для газомікрофонних ФА комірок.

У всіх газомікрофонних комітках використовувались мікрофони РХ-53 (аналог Panasonic WM61A). Це електретні мікрофони з вбудованим підсилювачем на польовому транзисторі. Чутливість мікрофонів до змінної складової тиску становить 1В/Па. На рис.2.4 наведено амплітудно-частотні та фазово-частотні залежності даних мікрофонів, що надаються виробником.

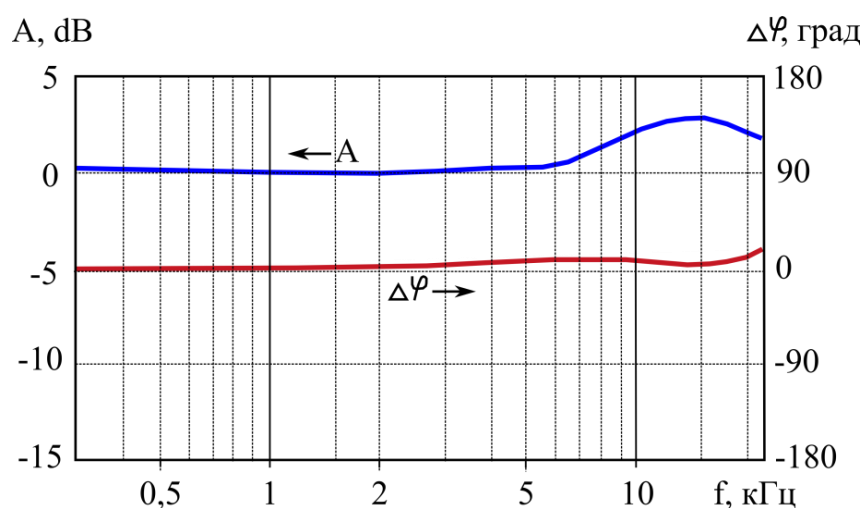


Рис 2.10. Амплітудно-частотні та фазово-частотні залежності сигналу, що формує мікрофон РХ-53 (за паспортними даними виробника).

Видно, що в діапазоні частот 20Гц-5кГц чутливість та фазовий зсув відносно коливань тиску сформованого мікрофоном сигналу практично постійні. Проте, на частотах, нижче 60Гц мають місце спотворення сигналу при його проходженні через електричні ланцюги виміральної апаратури, а в області високих частот – спотворення за рахунок акустичних резонансів, ФА комірок. Для компенсації вказаних впливів проводили тарування комірок, процедура якого описана в нижче.

2.3.4 Тарування газомікрофонних комірок.

Газомікрофонні ФА комірки, разом з ланцюгами виміральної апаратури, мають власні передаточні амплітудно-частотні та фазочастотні характеристики. Тобто, залежності параметрів $U_{\Phi A}$, $\varphi_{\Phi A}$ електричного сигналу фотоакустичного відгуку відрізняються від залежностей параметрів ФА відгуку (для газомікрофонних комірок це параметри коливань тиску в комірці A_p , φ_p). Для отримання частотних залежностей необхідних поправок до величин, що вимірювались, необхідно було провести тарування ФА комірок.

Для тарування використовувався тестовий зразок, виготовлений з суміші, що складалась з епоксидної смоли та газової сажі (1/2 за об'ємом вихідних компонентів). Такий зразок має велике значення коефіцієнту поглинання світла та відносно низькі значення тепло- та температуропровідності, що забезпечує достатню для надійної реєстрації амплітуди ФА сигналу у широкому діапазоні частот модуляції світла. Для виключення впливу геометричних розмірів зразка на резонансні частоти комірки, тестовий зразок співпадав за розмірами з досліджуваними зразками (5мм x 5мм x 0.5мм). Експериментальні залежності амплітуди та фази ФА сигналу для тестових зразків наведено на рис. 2.11.

Тарування комірки проводили спираючись на теоретичну частотну залежність параметрів ФА сигналу для однорідного термічно товстого зразка з поверхневим поглинанням світла. За моделлю Розенцвейга-Гершо

амплітуда ФА відгуку обернено пропорційна частоті, а фазовий зсув постійний та складає -90^0 по відношенню до коливань інтенсивності збуджуючого випромінення. Експериментальні залежності для тестового зразка істотно відрізняються через вплив власних частотних характеристик комірки та передаточних характеристик ланцюгів апаратури реєстрації.

Тарувальну залежність F_{map} для амплітуди ФА відгуку отримуємо з умови лінійності амплітудно-частотної залежності ФА відгуку, що отримується від однорідного напівпростору в логарифмічному масштабі. Тобто, при множенні тарувальної кривої на експериментальну залежність амплітуди ФА відгуку від тестового зразка $U_{mest}(f)$ отримуємо залежність, пропорційну f^{-1} :

$$F_{map} \cdot U_{mest}(f) \sim f^{-1},$$

$$\text{звідки } F_{map} = C / (f \cdot U_{mest}(f)),$$

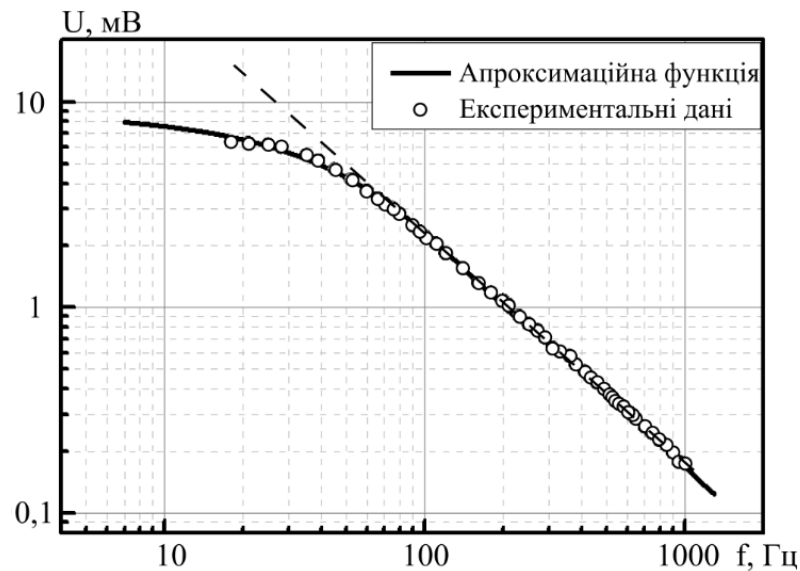
де константа C визначається як відношення тангенсів кутів нахилу лінійних ділянок для досліджуваного та тестового зразків.

Крива для тарування фазового зсуву фактично співпадає з залежністю від частоти фазового зсуву для тестового зразка (з додатковою поправкою на 90^0).

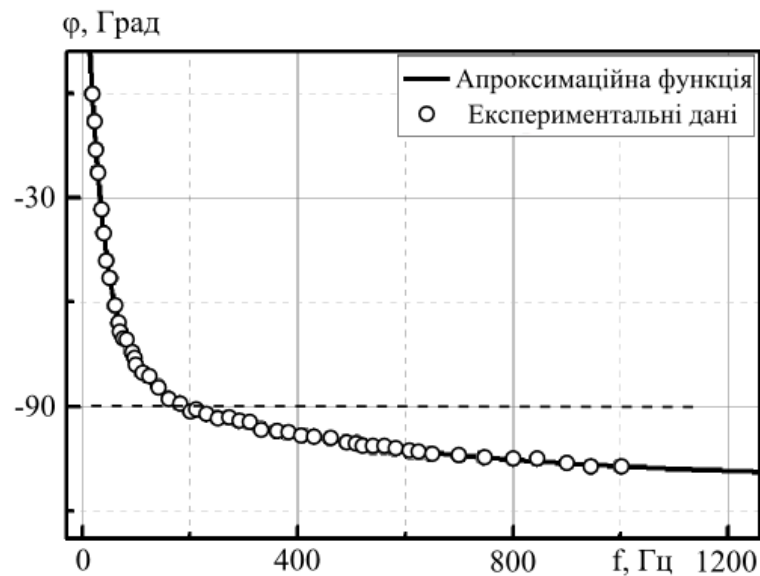
Надалі всі експериментальні данні наводяться з поправкою на характеристики комірок. Експериментальні дані для амплітуди множились на відповідні значення тарувальної залежності, а з експериментальних значень фазового зсуву віднімались відповідні значення фазового зсуву сигналу для тестового зразка.

Для вимірів за *методами проходження* теплового збурення крізь зразок важливим є зміна з частотою фазового зсуву ФА сигналу в діапазоні низьких частот (10-200Гц). Тому для тарування фазової залежності комірки рис 2.3 використовувався тестовий зразок з свинцевої фольги (товщина 20мкм), що наклеювалась на поверхню кварцової пластини. Такий зразок у вказаному частотному діапазоні є термічно тонким. Тобто, залежність фазового зсуву

від частоти модуляції повністю обумовлена фазовими характеристиками комірки та вимірювальної апаратури. Криві для фазового зсуву при вимірюваннях за методом проходження, наводяться в розділі 3 скорегованими на величину фазового зсуву, отриманого із тестовим зразком.



а



б

Рис. 2.11. Експериментальні залежності параметрів ФА сигналу а) амплітуди, та б) фазового зсуву для тестового зразка. Пунктирною лінією показано хід теоретичних залежностей ФА відгуку. Пунктиром показано хід теоретичної залежності.

2.4 П'єзоелектрична реєстрація ФА відгуку

Методи п'єзоелектричної реєстрації є потенційно більш інформативними щодо процесів формування термопружних напруг у зразках ніж газомікрофонні ФА методи. За відсутності теоретичних моделей для опису формування ФА відгуку в багатошарових системах постала необхідність створення відповідних математичних моделей. Вирішенню цієї задачі повністю присвячено четвертий розділ дисертації. Далі зупинимось лише на окремих практично важливих моментах.

2.4.1 Особливості реалізація метода п'єзоелектричної реєстрації.

Пружні модулі ПК, при значенні пористості 50-60% менші за відповідні величини для c-Si приблизно на порядок [25]. В цьому випадку використання моделі *квазістатичних термопружних деформацій* однорідної пластини [153, 154] є неможливим. Більш того, якщо товщина шару мезо-ПК складає декілька десятків мікрон, то критична частота модуляції у ФА експериментах складає кілька сотень герц. За менших частот, нижче критичної, c-Si підкладка є термічно тонкою. Тобто, для поруватого шару температура зворотної поверхні зразка має суттєву змінну компоненту. Оскільки більшість, п'єзокерамік є сильними піроелектриками, проникнення коливань температури у п'єзоперетворювач призвело б до формування додаткової, практично неконтрольованої компоненти сигналу, що пов'язана з піроефектом в п'єзокераміці. Для запобігання цьому в експериментальній структурі, між зразком та п'єзоперетворювачем, розміщували додатковий теплоізолюючий буферний шар. Таким чином, експериментальна структура стає багатошаровою: *ПК/c-Si/буфер/п'єзоелектрик*. Результати розробки моделі формування ФА сигналу в багатошарових структурах з п'єзоелектричними шарами, у квазістатичному наближенні, викладено в розділі 4.

У ФА експериментах з реєстрацією параметрів сигналу, що знімається з п'єзоелектричного шару, важливим є врахування впливу електричних

ланцюгів апаратури реєстрації. Повна еквівалентна схема електричних ланцюгів при підключенні п'єзоперетворювача до вимірювальної апаратури, наведена в роботі [153]. Тут наведемо спрощену схему (рис.2.12), використання якої є доцільним при низьких частотах модуляції.

На схемі: I – джерело змінного струму, що формується п'єзоелектриком, C – сумарна ємність п'єзоперетворювача та вхідних ланцюгів попереднього підсилювача нановольтметра, $R_{вх}$ – вхідний опір попереднього підсилювача.

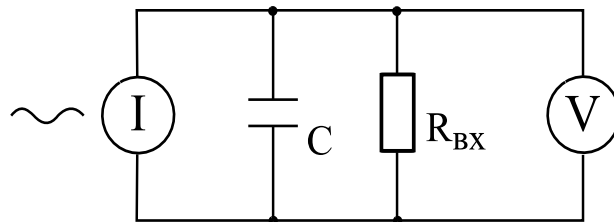


Рис. 2.12. Спрощена еквівалентна схема електричних ланцюгів формування та реєстрації ФА сигналу в методі п'єзореєстрації.

Електрична ємність п'єзоперетворювачів розміром 5x5мм складала 2,8нФ. В окремих експериментах з більшими розмірами п'єзоперетворювача ємність перевищувала 10нФ. Для вхідного опору підсилювача 100МОм постійна часу RC фільтру знаходиться в межах 0,1 – 0,01с. Таким чином, в діапазоні низьких акустичних частот модуляції врахування змін параметрів сигналу за рахунок електричних ланцюгів є необхідним.

Оскільки вхідні параметри попереднього підсилювача та з'єднувальних кабелів не відомі точно, залежності для визначення поправок до параметрів сигналу отримували експериментально для кожного перетворювача окремо. Для цього використовували джерело змінного струму трикутної у часі форми (генератор прямокутних імпульсів напруги, підключений через опір 220Гом), що підключали паралельно п'єзоелектрику. Поправками слугували: для фази – частотна залежність фазового зсуву сигналу, що знімали з електродів

перетворювача, відносно фази сигналу генератора, а для амплітудно-частотної залежності – відношення відповідних амплітуд.

2.5 Оцінка похибок

Похибки вимірювань зумовлені:

1. Похибками вимірювальної апаратури. Ці похибки не перевищували 1 – 2% як при вимірюванні амплітуди, так і при визначенні фазового зсуву.
2. Похибки визначення поправок також не перевищували 2%.
3. Акустичними та електромагнітними шумами. На частотах 40 – 300 Гц при використанні синхронного детектування акустичні шуми не впливають на точність експерименту, але в області частот вище 1кГц були основним джерелом похибок (10% та вище).
4. Точністю визначення товщини шарів ПК – 5% .
5. Точністю зважування зразків. 1-2%
6. Наявністю вищих непарних гармонік в складі прямокутно-модульованого потоку збуджуючого випромінювання. Для методів проходження за використання синхронного детектування, верхня межа систематичної похибки при визначенні амплітуди складає 7%, в класичних газомікрофонних методах не перевищує 15%.

Таким чином, похибка при визначенні температуропровідності не перевищувала при використанні методу відкритого вікна 10%. Похибка методу фронтальної реєстрації ФА відгуку, зважаючи на особливості синхронного детектування (чутливість до вищих гармонік) можуть бути більшими. Верхня межа похибок, на основі вимірювань температуропровідності тестових зразків різними ФА методами, у діапазоні застосованих частот модуляції оцінена як 15%.

РОЗДІЛ 3.

ФОТОАКУСТИЧНЕ ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Використання ФА методів з метою вивчення особливостей фізичних процесів в наноструктурованих матеріалах, зокрема процесів теплового транспорту, обмежено тим, що встановлення теплової рівноваги на масштабах 100нм та менше відбувається за характерних часів менших 10^{-9} с. Часи термалізації фотозбуджених станів в напівпровідниках, характерні часи випромінення при фотолюмінесценції ПК мають ще менші величини. Критичні частоти теплової дифузії для шарів матеріалів з субмікронною товщиною лежать в мегагерцовому діапазоні. Ці часи та частоти знаходяться за межами тих, що доступні для добре опрацьованих непрямих (газомікрофонних) методів, але є принципово досяжними для методів на основі прямого ФА ефекту.

Високі частоти модуляції потребують підвищеної чутливості приймального тракту реєстрації ФА відгуку, потужних джерел модульованого оптичного випромінення та, бажано, високої ефективності перетворення енергії з теплової форми в пружну. При використанні прямого ФА ефекту в поруватих матеріалах генерація акустичного відгуку та його реєстрації утруднена. Збудження пружних коливань залежить від джерел термopужних напруг, пропорційних величині добутку $\alpha_T \cdot k$, де α_T – коефіцієнт лінійного теплового розширення, k – ефективний модуль всебічного стиснення. Для ПК, за рахунок зменшення пружних констант, вже при помірних значеннях поруватості, за умови однакового нагріву, джерела термopужних напруг зменшуються на порядок у порівнянні з c-Si. До того ж, зменшується акустичний імпеданс середовища, що призводить до погіршення умов реєстрації п'єзоперетворювачем. Зрозуміло, що вказані

особливості мають місце і у випадку більшості композитних систем на основі ПК з інкорпорованими в пори наночастками наповнювача, коли ступінь заповнення пор є низькою.

Можливим вирішенням проблем зменшення чутливості методів прямої реєстрації ФА відгуку від поруватих матеріалів є заповнення вільних порожнин в порах нейтральною (до процесів що вивчаються) речовиною. Цілковите заповнення пор можливе лише у випадку рідкого ліофільного наповнювача. Фазове перетворення наповнювача у твердий стан є небажаним, оскільки в більшості випадків супроводжується зміною його об'єму, що також може призвести до утворення пустот або до значних механічних напружень в матриці ПК, аж до її локальних механічних руйнувань.

Додатковою перевагою використання рідкого наповнювача є підвищення енергоефективності фото-термопружного перетворення: надлишкова енергія термопружно деформованої речовини пропорційна $k \cdot (\Delta T \cdot \alpha_T)^2$, тобто, квадрату величини термопружних деформацій $\Delta T \cdot \alpha_T$. Більшість рідин при нормальних умовах мають α_T на два порядки більший, ніж у ПК. Модуль всебічного стиснення рідин менший ніж $k_{ПК}$ на порядок величини. Таким чином ефективність перетворення енергії в рідині з теплової форми в пружну на три порядки більша ніж в матриці ПК.

При використанні рідини як наповнювача, слід враховувати можливість релаксації термоіндукованих тисків рідини в порах. Якщо пори матриці є відкритими та мають достатньо великі характерні діаметри при малих значеннях товщини поруватого шару, а в'язкість рідини-наповнювача мала, то в результаті нагріву рідина вільно розширюється та частково витікає з поруватого шару. Можливим є інший граничний випадок: малі значення діаметрів пор та в'язка рідина в них за достатньої товщини поруватого шару. За таких умов сили в'язкості перешкоджають вільному перетіканню рідини в порах, що призводить до утворення термоіндукованих тисків (ТІТ) рідини на

стілки пор. У проміжних випадках тиски виникають в процесі нагріву, що спричиняє рух рідини в напрямку до поверхні поруватого шару, що призводить до помітного зменшення тисків, після припинення швидкого нагріву. Тобто, в умовах періодичного нагріву-охолодження мають місце процеси релаксації ТІТ. Попередні оцінки показують, що для рідин з низькими значеннями в'язкості (етанол, ацетон) процеси формування та релаксації ТІТ мають бути помітними в шарах мезопористого ПК з товщиною в кілька десятків мікрон.

У даному розділі викладено результати дослідження впливу ТІТ рідини в порах на формування динамічних термопружних напруг та ФА відгуку. Оскільки для формування ФА відгуку визначальним є просторовий розподіл температур у зразку та його часова залежність, вивчались також процеси теплопровідності в ПК та в системах *ПК-рідина*. Для цього використано класичні ГМ ФА методи, разом із відповідними математичними моделями, що добре опрацьовані. Зокрема, ФА методами проведено вимірювання температуропровідності та теплопровідності зразків ПК та систем *ПК-рідина* на їх основі за різних значень поруватості матриці.

3.1 Визначення теплофізичних параметрів ПК та композитів *ПК-рідина*

ФА методи проходження теплового збурення крізь зразок у вигляді однорідної пластини (далі *методи проходження*), до яких можна віднести *метод відкритого вікна* (ВВ) та *метод демпфованої пластини* (ДП), докладно описано в розділі 2. За умови $1,5 < h/\mu < 3,5$ (h – товщина пластини) ці методи забезпечують більшу точність вимірювань температуропровідності, ніж методи з геометрією Р-Г (зазвичай, похибки 7% проти 15%). Крім того, метод ВВ є чутливим до згінних деформацій зразка (термопружна складова ФА відгуку), тоді як в методі ДП термопружна складова не впливає на формування відгуку. Таким чином, порівняння

результатів експериментів, що виконувались за вказаними методами, дозволяє виокремити вплив термопружних деформацій у формуванні ФА відгуку за методом ВВ для систем ПК-рідина.

3.1.1 Методи проходження теплового збурення крізь зразок.

В даному розділі наведено результати застосування методів проходження до зразків груп А-1 та В-1b (див. табл. 2.1) та композитів з маслом МБП-12 в порак. Умова $1,5 < h/\mu < 3,5$ для зазначених зразків виконується на низьких (в межах 10-100Гц) частотах модуляції, де (за рахунок значної амплітуди ФА відгуку) в ФА сигналі має місце достатньо високе співвідношення сигнал/шум.

На рис. 3.1 наведено залежності фазового зсуву ФА відгуку від частоти модуляції для різних зразків структур на основі ПК та різних варіантів реалізації методу проходження.

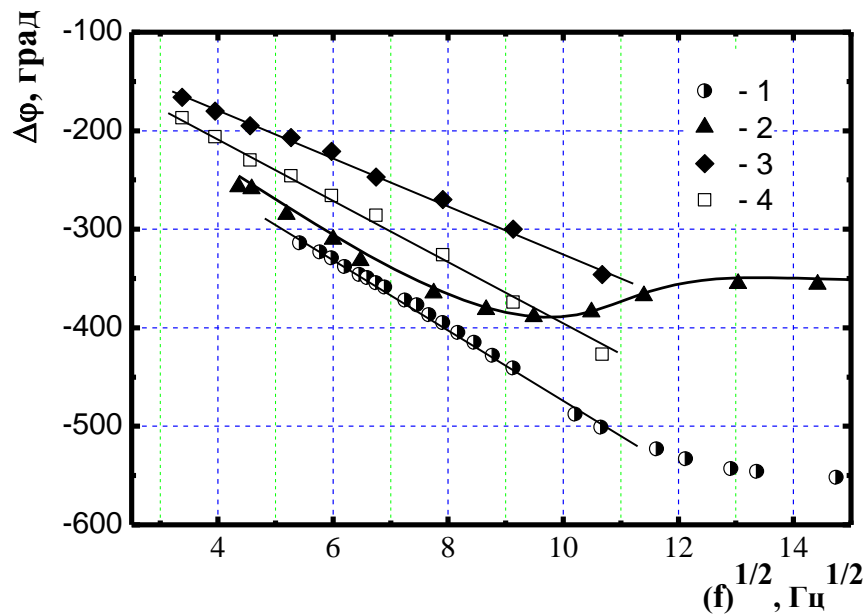


Рис. 3.1. Експериментальні залежності фазового зсуву ФА відгуку по відношенню до модуляції збуджуючого випромінення для зразків: А-1 (1) та (2), В-1b - рідина (3), В-1b (4). Отримані методами ДП (1,3,4) та ВВ (2). Неперервними лініями наведено розрахункові залежності за виразами 2.3 та 2.6.

Як видно з рис. 3.1, залежності 1 та 3 мають прямолінійні ділянки, нахил яких, згідно з рис. 2.9 та виразу (2.6), визначається температуропровідністю ПК. Наприклад, для зразка А-1l, із залежності 1, нахил $\Delta\varphi/\Delta\sqrt{f} = 36^\circ c^{-1/2} = 0,63 \text{ рад} \cdot c^{-1/2}$, для температуропровідності ПК з наведеного вище виразу (2.7) отримуємо $D_T = 0,0057 \text{ см}^2 c^{-1}$. Із співвідношення $\chi = D_T c \rho_{c-Si} \phi$ маємо для значення коефіцієнту теплопровідності: $\chi = 0,36 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$.

Як показано раніше (розділ 2), кут нахилу фазочастотної залежності для зразків ПК/c-Si з близькими значеннями товщини шарів практично повністю визначається параметрами поруватого шару, а значення температуропровідності D_T , розраховане за моделлю ефективної теплопровідності, в межах точності експерименту співпадає з розрахованим за виразом (2.7), де замість товщини пластини, через h позначено товщину поруватого шару. Звідси, аналогічно попередньому параграфу, отримано значення D_T та χ , для двошарового зразка В-1b (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Значення коефіцієнту теплової дифузії та теплопровідності шарів ПК та ПК-рідина; отримано із застосуванням ФА методів проходження (див. п.2.3.2).

Крива на рис. 3.1	Зразок	Товщина шару ПК, мкм	метод	Спосіб визначення D_T	$D_T \cdot 10^{-6}$, $\text{м}^2 c^{-1}$	χ , $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
1	А-1l	270	ДП	За кутом нахилу $\Delta\varphi(\sqrt{f})$	0,57	$0,36 \pm 0,05$
2	А-1l	270	ВВ	Моделювання за виразом (2.2)	–	$0,43 \pm 0,07$
3	В-1b	240	ДП, ефективна	За кутом нахилу $\Delta\varphi(\sqrt{f})$	0,92	$0,59 \pm 0,05$
4	В-1b ПК-рідина	240	ДП	За кутом нахилу	0,60	$0,92 \pm 0,07$

Експериментальна залежність 2, що отримана за методом ВВ, має складний характер: спостерігається суттєве відхилення від лінійності залежності $\Delta\varphi(\sqrt{f})$ на частотах вище 50Гц. При значенні частоти, близькому до 80Гц, спостерігається мінімум. Характер залежності 2 повністю збігається із залежністю, що розрахована за виразом (2.3) (при $\chi = 0,43 \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$), де враховано термопружну складову ФА відгуку. Наявність мінімуму пояснюється одночасною дією двох складових відгуку (термохвильової та термопружної), що мають різний характер фазочастотних та амплітудно-частотних залежностей. Термохвильова складова ФА відгуку, із зміною частоти модуляції, змінюється швидше ніж термопружна як за фазою, так і за амплітудою. Розташування мінімуму амплітуди відповідає області частот, де фази складових відгуку зсунуті між собою на кут, близький до 180° .

З аналізу результатів вимірювання тепло- та температуропровідності мезо-ПК з $\phi = 60\%$ та композиту *ПК-рідина* впливає, що:

- значення коефіцієнтів теплопровідності в ПК та в системі *ПК-рідина* суттєво нижчі за відповідні величини для с-Si;
- значення коефіцієнту теплопровідності, що визначені за методами ВВ та ДП для зразків вільних шарів ПК співпадають в межах точності експерименту;
- теплопровідність композитної системи «ПК–МБП-12» більш ніж на 50% вища за теплопровідність матриці (ПК без наповнювача), а різниця теплопровідностей значно перевищує теплопровідність масла та похибку експерименту;
- ефективне значення коефіцієнту теплопровідності вільних шарів ПК на 30–40% нижчі за відповідні величини для ПК на с-Si підкладці за однакових значень середньої пористості.

Для додаткового підтвердження даних висновків (а також через порівняно низьку точність експерименту та складність застосування методів

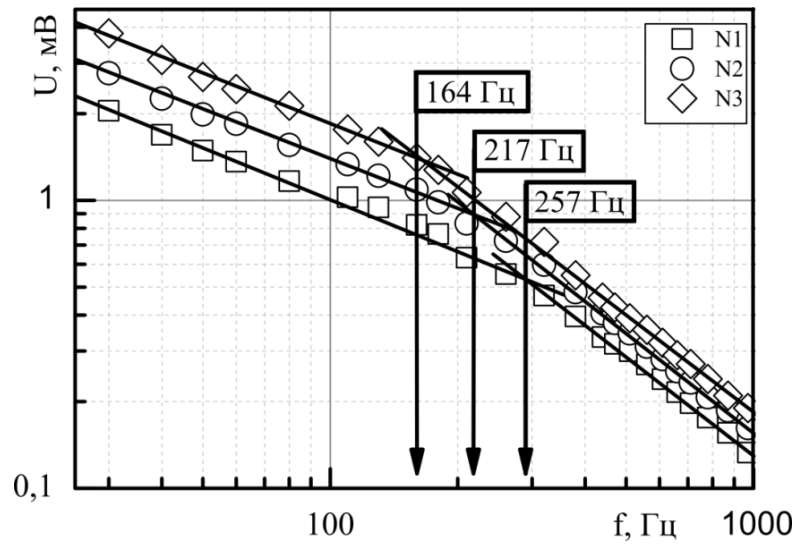
проходження для відносно тонких шарів ПК) було виконано вимірювання температуропровідності шарів ПК різної пористості за методом критичної частоти (модель Р-Г).

3.1.2 Газомікрофонний метод критичної частоти.

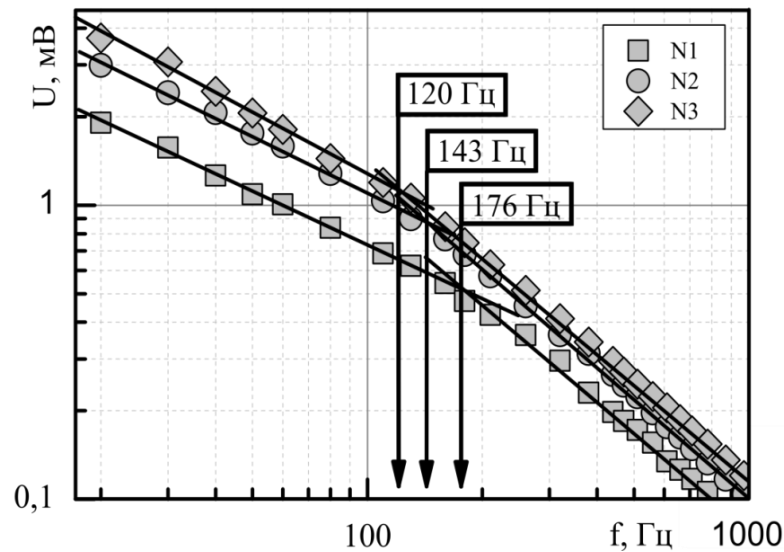
Вирощування товстих шарів мезо-ПК (товщиною кілька сотень мікрон) в лабораторних умовах є трудомістким та потребує значного часу. З іншого боку, застосування *методів проходження* (ВВ та ДП) для порівняно тонких шарів ПК (десятки мікронів та тонші) на товстій (сотні мікронів) монокристалічній підкладці є проблематичним. Для шарів ПК вказаної товщини критичні частоти лежать в діапазоні кількох сотень герц, що зменшує амплітуду ФА відгуку. Значна теплоємність підкладки додатково зменшує амплітуду сигналу, що веде до погіршення відношення сигнал/шум. Для збудження теплових коливань в цих умовах стає необхідним використання потужного світлового потоку. Відповідно, зростає нагрів зразка. Крім того більшим стає внесок термопружної складової в загальний ФА відгук, а також частина фазового зсуву ФА сигналу, обумовлена проходженням теплової хвилі крізь підкладку. Всі ці фактори викликають збільшення похибок експерименту. Тому, для таких зразків, доцільним є застосування класичного ГМ ФА методу реєстрації сигналу у *фронтальній геометрії* експерименту.

Для вимірів використано зразки з товщиною поруватого шару 50мкм. Коефіцієнт поглинання синього світла в мезо-ПК знаходиться в межах $2 \cdot 10^5 - 10^6 \text{ м}^{-1}$ [25, 37], що для вказаної товщини шару відповідає практично суто поверхневому поглинанню світла, та дозволяє виключити з розгляду вплив оптичних властивостей зразків. Даний факт додатково підтверджується однаковими залежностями ФА сигналу, що отримували із застосуванням синього або червоного випромінювання. Це свідчить про те, що умова поверхневого поглинання виконується навіть для червоного світла, коефіцієнти поглинання котрого в зразках ПК мають значення, менші ніж для синього.

На рис. 3.2 наведено амплітудно-частотні залежності ФА сигналу, отриманого для зразків N1, N2, N3 (ПК на підкладці, див. табл. 2.1). Температуропровідність визначалась за величиною критичної частоти f_k .



а



б

Рис. 3.2 Експериментальні амплітудно-частотні залежності ФА відгуку, отриманого у фронтальній геометрії методу Р-Г від зразків (а) – ПК різної поруватості, (б) – композиту «ПК-МБП-12» на с-Si підкладці; стрілками позначено критичні частоти.

В табл. 3.2 наведено визначені параметри ПК та композитних систем ПК-рідина, з порами, що заповнені маслом МБП-12.

Таблиця 3.2. Значення коефіцієнтів теплової дифузії та теплопровідності шарів ПК та ПК-рідина. Виміри за методом критичної частоти.

Зразок	$\rho_{ПК}$, кг/м ³	$D_T \cdot 10^6$, м ² /с	$\chi_{ПК}$, Вт/(м*К)	ρ_c , кг/м ³	C_c , Дж/(кгК)	$D_{TC} \cdot 10^6$, м ² /с	χ_c , Вт/(м*К)	$\Delta\chi_c / \chi_{ПК}$ %
N1	1211	2,27	1,9 ± 0,3	1643	940,2	1,38	2,1 ± 0,3	14
N2	932	1,70	1,0 ± 0,2	1472	1043	1,12	1,7 ± 0,3	61
N3	815,5	1,31	0,7 ± 0,1	1400	1093	0,94	1,4 ± 0,2	97

З наведених результатів видно, що температуропровідність ПК-рідина є дещо меншою за відповідні значення для вихідного ПК, а теплопровідність істотно вища. Відносне зростання приросту теплопровідності $\Delta\chi_c$ збільшується для зразків більшої поруватості. Зауважимо, що зростання теплопровідності в композиті є суттєво більшим, ніж можна очікувати виходячи з моделі теплопровідності композиту з паралельними структурами, оскільки абсолютні величини зростання теплопровідності для кожного із зразків ПК, особливо для значень пористості 60% та 65%, суттєво вищі, ніж теплопровідність рідини (див. гістограму на рис. 3.4 та табл. 2.2)

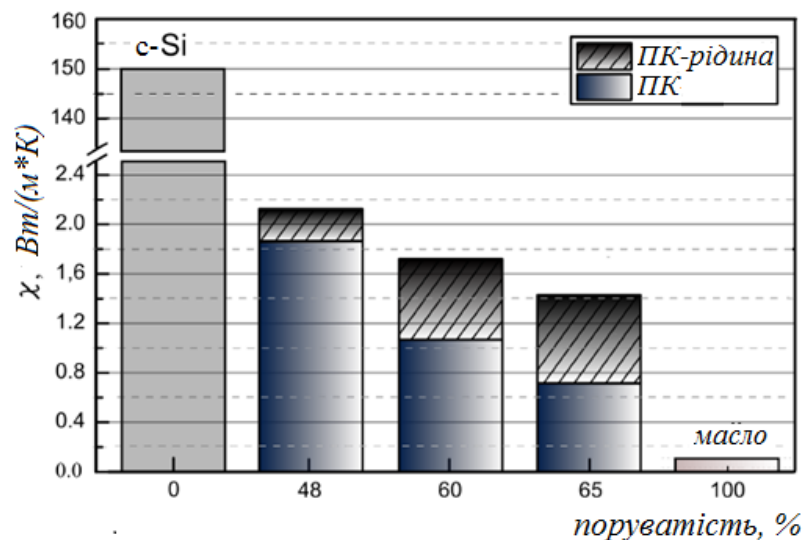


Рис. 3.3. Теплопровідність шару ПК зразків груп N1, N2, N3 без наповнювача (тонована частина стовпчиків гістограми), та з маслом МБП-12 в порах (величина збільшення теплопровідності в композиті наведена штриховкою).

Зміни коефіцієнту теплопровідності, що значно перевищують значення відповідного коефіцієнту для наповнювача, дозволяють надійно встановити факт неадитивного характеру процесу передачі тепла в фазах (в матриці та в наповнювачі) композитів типу *ПК-рідина*.

3.2 Моделювання теплопровідності ПК та *ПК-рідина*

На рис. 3.4 (б) наведено модельну структуру, що складається з квадратних в площині зразка комірок, всередині кожної з яких знаходиться одна з колон колонарної структури кристалітів. Кожна з колон кристалітів в моделі складається з однакових циліндрів довжиною L та поперечного перерізу S , що з'єднані між собою тепловими контактами меншого перерізу s з довжиною l .

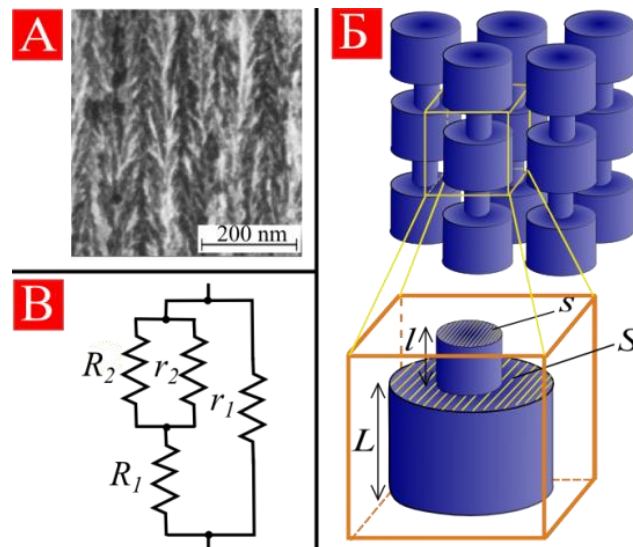


Рис. 3.4 Реальна (а, СЕМ-зображення) та модельна (б) морфологія ПК; еквівалентна схема теплових опорів в композиті (в).

Моделювання теплопровідності ПК та композиту з рідиною в порах, у напрямку, нормальному до площини шару (вздовж колон кристалітів) проведемо на основі термоелектричної аналогії [174], формальною заміною $1/\chi \rightarrow \rho$, де ρ – електропровідність. Відповідно, для теплового опору кристаліту отримаємо вираз: $R_1 = \frac{1}{\chi_{n-Si}} \cdot \frac{L}{S}$, – для опору теплового контакту

між кристалітами – $R_2 = 1/\chi_{n-Si} \cdot l/s$, для теплових опорів рідини в проміжках (зазорах) між кристалітами однієї колони – $r_2 = 1/\chi_p \cdot l/(S-s)$ та між колонами структури – $r_1 = 1/\chi_p \cdot (L+l)/B$. В наведених виразах S – площа перетину кристаліту, s – площа теплового контакту між кристалітами, B – площа перетину в рідині між кристалітами в розрахунку на одну комірку.

Виконавши формальний розрахунок опору з'єднання елементарних опорів за еквівалентною електричною схемою, що наведена на рис.3.5в, для теплопровідності поруватого кремнію ($\chi_{ПК}$) та для композиту *ПК-рідина* (χ_C) нескладно отримати:

$$\chi_{ПК} = \frac{\chi_{n-Si}(1+a)(1-\phi)b}{(a+b)} \quad (3.1)$$

$$\chi_C = \frac{(\chi_{n-Si}(1+a)(1-\phi) + \chi_p\phi) \cdot (b\chi_{n-Si} + \chi_p(1-b) + a\chi_p)}{(a\chi_{n-Si} + b\chi_{n-Si} + \chi_p(1-b))}$$

тут χ_p – теплопровідність рідини, χ_{n-Si} – ефективна теплопровідність кремнію в нанокристалітах. $a = l/L$, $b = s/S$ – геометричні параметри структури.

За отриманими з експерименту значеннями $\chi_{ПК}$ та χ_C , система (3.1) може бути вирішена відносно a та b для заданих значень ефективної теплопровідності кремнієвих нанокристалітів χ_{n-Si} . Зауважимо, що ефективна теплопровідність нанокристалітів завдяки розсіянню фононів на границях значно менша за теплопровідність масивних кремнієвих кристалів [60] і суттєво залежить від геометричних розмірів. На рис. 3.5 наведено залежності значень параметрів a та b для різних значень ефективної теплопровідності кристалітів χ_{n-Si} з діапазону, що відповідає характерним

розмірам нанокристалітів в мезо-ПК, та розрахованих за методом молекулярної динаміки в роботі [175] .

Видно, що ширина зазорів l між кристалітами повинна бути значно меншою за довжину кристалітів, а площа міжкристалітного теплового контакту s – набагато меншою за площу перерізу кристаліта. Така структура може бути створена, зокрема, розломами в колонах, що виникають під час анодування в результаті дії внутрішньопорових тисків електроліту [39].

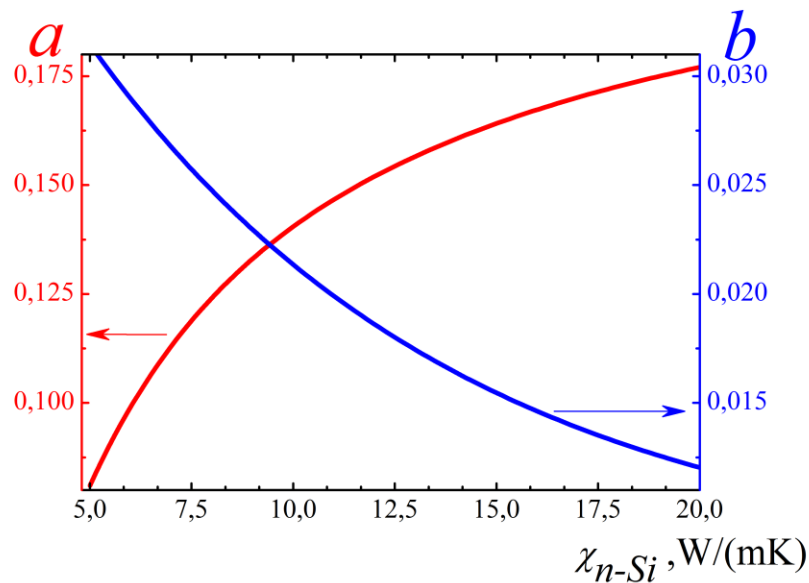


Рис. 3.5 Значення параметрів a та b (при різних значеннях теплопровідності кристалітів), що забезпечують відповідність розрахованих та експериментально отриманих значень теплопровідності ПК ($0,6 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$) та *ПК-рідина* ($0,92 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$) для зразків групи В-Іb, $\phi = 60\%$.

Запропонований підхід дозволяє визначити геометричні параметри спрощеної модельної структури ПК, для заданих значень (отриманих з експерименту) теплопровідності ПК та композиту з рідиною в порах, коли теплопровідність композитної системи *ПК-рідина* істотно більша за теплопровідність твердотільної матриці. Збільшення теплопровідності в композиті відбувається завдяки покращенню теплових контактів між кристалітами при заповненні зазорів між ними рідиною. Істотне збільшення теплопровідності, на величину, що перевищує теплопровідність рідини,

можливе лише у випадку, коли значна частина теплового опору колони кристалітів обумовлена наявністю теплових опорів між окремими кристалітами колони. Теплопровідність кристалітів кремнію з поперечними розмірами порядку десятків нанометрів значно перевищує теплопровідність рідини ($5 \div 20 \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ в порівнянні з $0,16 \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$). Тому $r_1 \ll R_1$ і мало впливає на збільшення теплопровідності, що спостерігається в композиті експериментально. Для суттєвого впливу рідини в зазорі та повну теплопровідність композиту потрібно, щоб r_2 були одного порядку з R_2 , що стає можливим лише при малих (в порівнянні з довжиною кристалітів) проміжках між кристалітами, та при переважаючій (по відношенню до перерізу теплового контакту) їх площі.

Таким чином, на основі отриманих експериментальних даних, можна стверджувати, що зменшення загальної теплопровідності мезо-ПК в порівнянні з кристалічним кремнієм, забезпечується не тільки розсіянням фононів на границях нанокристалітів, але і наявністю теплових опорів між окремими ділянками кристалітів вздовж напрямку колони.

3.3 Особливості теплового розширення композитних систем *ПК-рідина*

3.3.1 Ефективний коефіцієнт теплового розширення.

Для формування полів термопружних напруг в композитах *ПК-рідина* при ФА перетворенні важливими є не тільки теплові поля, але і термопружні параметри композиту, зокрема просторовий розподіл пружних модулів та коефіцієнтів теплового розширення. Проведення дилатометричних досліджень шарів ПК та *ПК-рідина* класичними методами ускладнено через обмежені розміри зразків та можливе перетікання рідини в порожнинах поруватого шару, що може спричинити залежність деформації від швидкості нагріву. Виокремлення термопружної складової ФА відгуку, отриманого за

методом ВВ, дозволяє експериментально досліджувати процеси теплового розширення ПК та систем *ПК-рідина* при порівняно швидкому нагріві.

Як буде показано далі (розділ 5), час релаксації термоіндукованих тисків рідини τ_p в шарі мезопористого ПК товщиною $h: 10^{-4} \text{ м}$, для типових значень в'язкості масел, можна оцінити як $\tau_p > 0,1 \text{ с}$. Тобто τ_p є більшим за період модуляції світла в ФА експерименті, а теплове розширення масла в порах не призводить до помітних зміщень рідини вздовж осі пор внаслідок фільтрації. З точки зору процесу формування термопружних напруг, вказане означає, що вплив ТП в'язких рідин в порах на формування термопружних деформацій за зазначених умов якісно не відрізняється від випадку твердотільного наповнювача (з урахуванням різниці в значеннях параметрів наповнювача: β (к) та α_T).

За достатньо великих значень частоти модуляції, ФА сигнал, отриманий за методом ВВ, має суто термопружну природу (змінна складова температури на зворотній поверхні зразка відсутня). Як можна бачити з формули (2.5), термопружні складові амплітуд газомікрофонного ФА відгуку, отриманого за методом ВВ, за однакових об'єму ФА комірки, поглинутої потужності та геометричних розмірів зразків ПК та композиту ПКР, при достатньо високих частотах (у випадку термічно товстого зразка вираз в дужках прямує до константи), співвідносяться як

$$\frac{P_{дПК}}{P_{dc}} = \frac{\alpha_{ТПК}}{\alpha_{Tc}} \cdot \frac{c_c \rho_c}{c_{ПК} \rho_{ПК}}$$

Таким чином, порівняння амплітуди ФА сигналів для зразків ПК та *ПК-рідина* на його основі, при достатньо високих частотах модуляції, коли термохвильовою компонентою (2.4) ФА відгуку можна нехтувати, дозволяє отримати інформацію про зміну коефіцієнту теплового розширення системи *ПК-рідина* в порівнянні з ПК.

На рис. 3.6 показано залежності амплітуди ФА сигналу, отриманого при дослідженні зразка ПК з групи А-11, та від того ж зразка, після заповнення

пор маслом МБП-12. Геометрія експериментальної структури в обох випадках незмінна.

Як видно з наведених залежностей, характер зміни амплітуди ФА сигналу з частотою для *ПК-рідина*, у всьому частотному діапазоні (20Гц-2,5кГц) відповідає характеру залежності термопружної складової для зразка

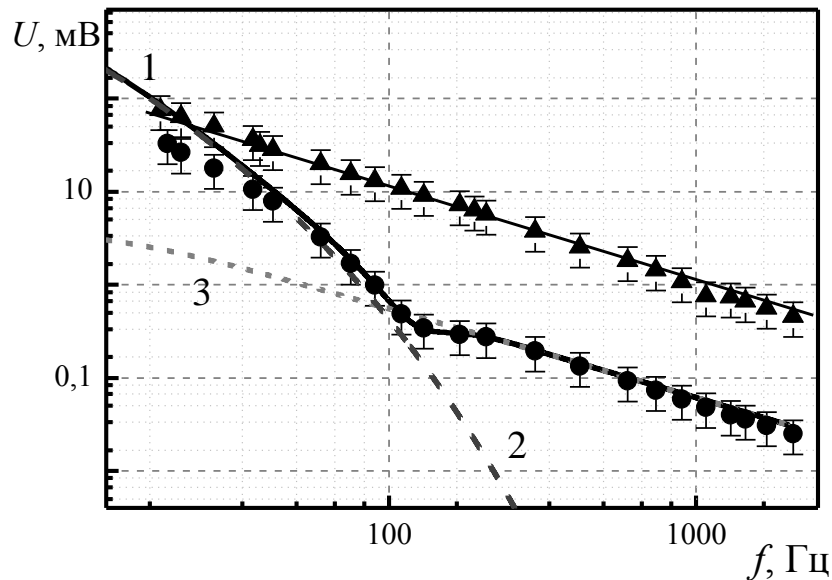


Рис. 3.6. Амплітудно-частотні залежності ФА відгуку. Метод ВВ, зразок групи А-fl: точки – ПК без наповнювача, трикутники – *ПК-рідина*. Лініями показано результати моделювання: 1 – сумарний ФА відгук, 2 – термохвильова компонента, 3 – термопружна компонента (розрахунки за виразами (2.3) та (2.4)).

ПК ($f > 200$ Гц). Важливим є те, що амплітуда ФА сигналу від зразка композиту *ПК-рідина* перевищує (в діапазоні високих частот) амплітуду сигналу від ПК приблизно в 20 разів. Пунктирними лініями показано розрахункові частотні залежності компонент амплітуди для зразка А-fl: 2 – термохвильової складової, а лінією 3 – термопружної складової. З врахуванням величин питомої теплоємності та густини зразків, таке

збільшення амплітуди відповідає значенню відношення коефіцієнтів теплового розширення $\alpha_{Tc}/\alpha_{ТПК} = 45 \div 50$.

Розрахункові криві, на рис. 3.6 для композиту *ПК-рідина* побудована для значення відношення $\alpha_{Tc}/\alpha_{ТПК} = 45$. Застосувавши мінімальну оцінку для коефіцієнту теплового розширення ПК $\alpha_{ТПК} = \alpha_{TSi} = 2,25 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (за літературними даними $\alpha_{ТПК} \geq \alpha_{TSi}$ [25]) отримаємо для коефіцієнта теплового розширення *ПК-рідина* $\alpha_{Tc} \geq 1,01 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

З іншого боку, згідно з відомим у механіці композитів виразом [176]:

$$\alpha_{Tc} = \alpha_{Tp} + \frac{\alpha_{TSi} - \alpha_{Tp}}{1/k_{Si} - 1/k_p} \left[1/k_c - 1/k_p \right] \approx \alpha_{Tp} \cdot k_p / k_c ,$$

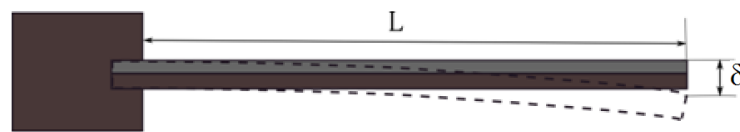
Що також дозволяє оцінити α_{Tc} . Використавши довідникові значення для масла (табл. 2.2): $\alpha_{Tp} = 2,5 \cdot 10^{-4} K^{-1}$, $k_p = 1,5 ГПа$, для $k_c \approx k_{ПК}$ ($k_{ПК} = 10 ГПа$, величина, що згідно робіт, огляд яких наведено в [25], приблизно відповідає ПК з $\phi = 60\%$), для *ПК-рідина* отримаємо верхню межу $\alpha_{Tc} \approx 0,33 \cdot 10^{-4} K^{-1}$, тобто значення, втричі менше ніж мінімальна оцінка за даними експерименту.

На нашу думку розбіжність оцінок з даними експерименту пов'язана з відмінністю значень $\alpha_{Tp} \cdot k_p$ для наноструктурованої рідини в порах *ПК-рідина* та для вільної рідини. Додаткові експериментальні дані, що обґрунтовують такий висновок, наведені в розділі 5. Крім того, значення $k_{ПК}$, що використовувалося при оцінці може бути дещо завищеним. Зазначимо, що з літератури [177] відомо про можливе збільшення коефіцієнту теплового розширення (КТР) окремих рідин в наноструктурованому стані по відношенню до їх КТР у вільному стані майже вдвічі.

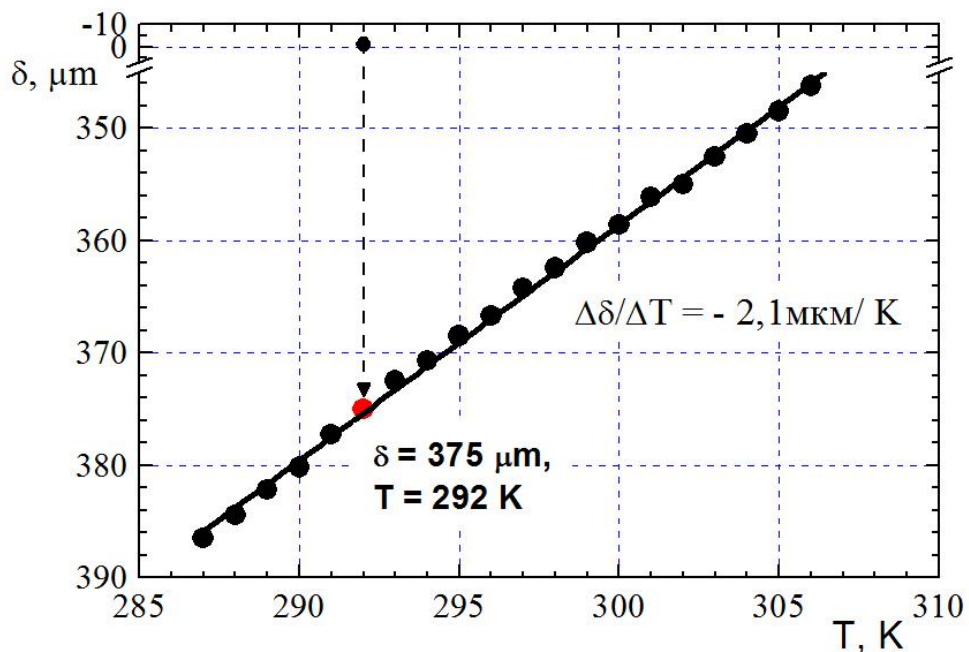
3.3.2 Квасістатичне теплове розширення.

Даний підпункт присвячено результатам визначення коефіцієнту теплового розширення композитних систем за зміною з температурою вигину двошарової пластини *c-Si/ПК-рідина* (зразок групи В-Іb). Схему експерименту та результати вимірювань наведено на рис. 3.7.

Згідно з відомим виразом [178] для деформації двошарової пластини із зміною температури, відхилення δ вільного кінця пластини залежить від



а



б

Рис. 3.7. Схема експериментальної структури (а) та залежність відхилення вільного кінця двошарового зразка ПК-етанол/*c-Si* (В-Іb) від температури (б). $\delta = 0$ відповідає положенню вільного кінця зразка до заповнення пор рідиною. $L=50$ мм.

температури зміни температури ΔT як:

$$\delta = \frac{3 \cdot (h_1 + h_2)(\alpha_{ПКР} - \alpha_{Si}) \cdot \Delta T \cdot L^2}{\frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{h_1^3}{h_2} + 4h_1^2 + 6h_1h_2 + 4h_2^2 + \frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{h_2^3}{h_1}},$$

де $L = 50 \text{ мм}$ - довжина пластини, h_1 та h_2 - товщини поруватого та монокристалічного шарів відповідно, $\frac{E_1}{E_2} \approx \frac{1}{10}$ відношення модулів Юнга шарів. Зміну відхилення з температурою спостерігали з допомогою оптичного мікроскопу. Для рідин, що використовувались в ФА експериментах при створенні композитних систем величина $\delta / \Delta T$ має порядок одиниць мкм/К (для композиту з етанолом рис. 3.7). Це відповідає коефіцієнту теплового розширення для *ПК-рідина* одного порядку з КТР c-Si. Зменшення кривизни пластини із збільшенням температури вказує на менший КТР *ПК-рідина*, ніж у c-Si. Для композиту з етанолом в порах, з виразу для δ було отримане значення $\alpha_{ПКР} \approx 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Таким чином, ефективний коефіцієнт теплового розширення композиту *ПК-рідина* у ФА експерименті переважає значення КТР в умовах повільного нагріву на два порядки.

3.4 Метод прямої п'єзоелектричної реєстрації в дослідженні процесів формування ФА відгуку в структурах з ПК

Типова геометрія ФА експерименту з п'єзоелектричною реєстрацією прямого ФА відгуку наведена на рис. 3.8.

З робіт [153, 154] випливає, що у випадку реєстрації п'єзоперетворювачем, що має малу (у порівнянні із зразком) товщину, для

амплітуди ФА відгуку, у випадку термічно товстого зразка (тепло локалізовано поблизу поверхні структури), можна записати:

$$U : a_{tr} \cdot \frac{I}{f} \cdot \frac{1}{\rho C} \quad (3.2)$$

a_{tr} - коефіцієнт трансформації температури в деформацію зразка, C - теплоємність, ρ - густина матеріалу зразка. Тобто, ФА відгук пропорційний кількості енергії світла, що потрапляє у зразок за період модуляції. Зрозуміло, що у випадку шаруватого зразка a_{tr} пропорційний джерелам термопружних напруг, та залежить від параметрів матеріалу шару, де відбувається нагрів: $a_{tr} : \alpha_{Ti} \cdot k_i$ (α_{Ti} – коефіцієнт теплового розширення

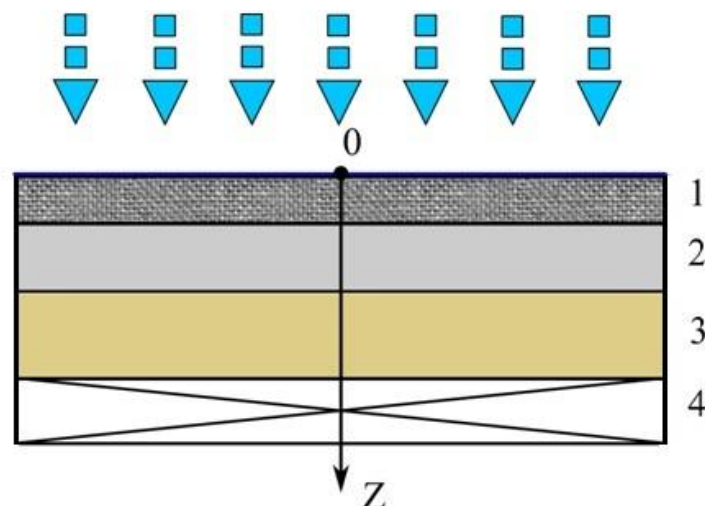


Рис. 3.8. Типова схема експерименту з реєстрації прямого ФА ефекту в зразках ПК/c-Si в складі шаруватої структури. 1 – шар ПК, 2 – c-Si, 3 – буферний шар (склокераміка), 4 – п'єзоперетворювач.

шару i , k_i – модуль об'ємної пружності цього шару). Таким чином, для термічно товстого зразка з термічно тонким поверхневим шаром, вираз для U слід переписати у вигляді:

$$U : \sum_i a_{tri} \cdot \frac{I_i}{f} \cdot \frac{1}{\rho_i C_i} : \sum_i \alpha_i k_i \frac{Q_i}{\rho_i C_i}.$$

За змістом, добуток під символом додавання є джерелом термопружних напруг в шарі i , що містить нерівноважну кількість теплоти Q_i . Наведені міркування мають якісний характер. Докладний кількісний розрахунок ФА відгуку в деяких шаруватих структурах ПК проведено в розділах 4 та 5. Зауважимо, що з наведеного виразу випливає, що при переході порції тепла ΔQ через границю розділу двох шарів (наприклад з шару ПК (1) до шару c-Si (2)) напруга на електродах п'єзоперетворювача змінюється на величину, що пропорційна

$$\Delta U : \Delta Q \cdot \left(\frac{\alpha_2 k_2}{\rho_2 C_2} - \frac{\alpha_1 k_1}{\rho_1 C_1} \right) \quad (3.3)$$

Даний вираз дозволяє якісно пояснити результати експериментів з шаруватими структурами на основі ПК та *ПК-рідина* (див. рис. 3.9). Використовувався двошаровий перетворювач у складі буферного, склокерамічного шару та шару п'єзокераміки (товщини, відповідно $h_g=1\text{мм}$ та $h_{\text{PZT}}=220\text{мкм}$). Залежності різниці потенціалів сигналу ФА відгуку на електродах п'єзоперетворювача від зразків на основі шаруватих структур групи N2 з різними наповнювачами наведено на рис. 3.9.

Значна різниця в швидкості збільшення величини потенціалу для зразків з шаром ПК та зразками з шарами *ПК-рідина* зумовлена наявністю в останніх джерел пружних напруг, що пов'язані з термоіндукованими тисками рідини (ТІТ). Зміна нахилу осцилограми на початку часової залежності потенціалу (початок нагріву) від структури ПК/c-Si (рис. 3.9 (б)) обумовлена тим, що спершу відбувається нагрів лише зовнішнього поруватого шару, де пружні модулі малі та, відповідно, повільно наростає деформація та сигнал. Коли фронт нагріву сягає границі розділу ПК/c-Si, тепло починає проникати у c-Si підкладку, де пружні модулі на порядок більші. Відповідно (з врахуванням меншої щільності ПК) збільшується швидкість росту електричного потенціалу.

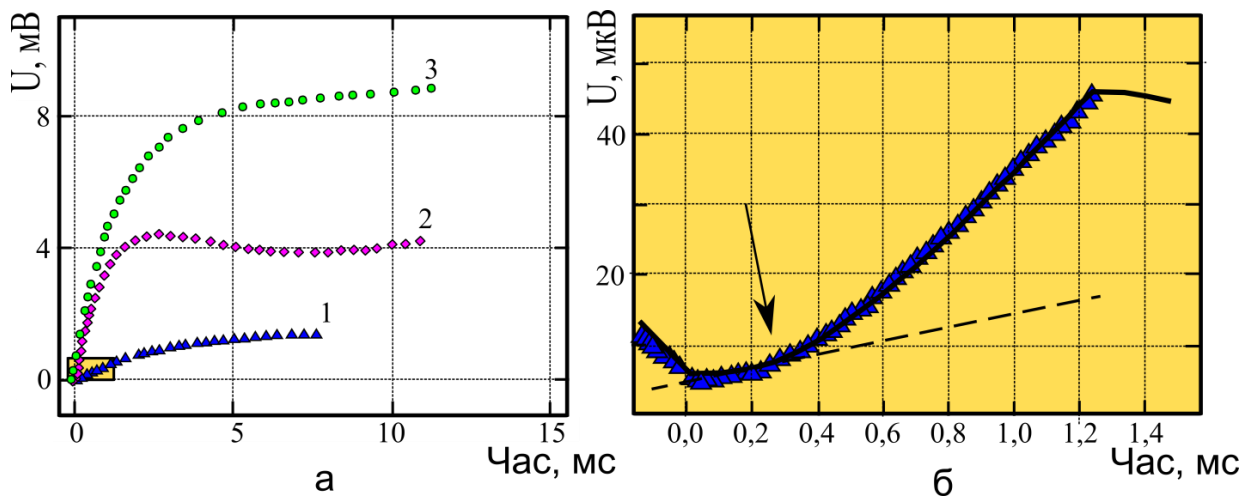


Рис. 3.9. Залежності ФА сигналу (змінна складова різниці потенціалів на електродах п'єзоперетворювача) на ділянці, що відповідає початку півперіоду опромінення поверхні зразка прямокутно-модульованим світловим потоком (а): 1 – ПК/с-Si, 2 – ПК-етанол/с-Si, 3 – ПК-МБП–12/с-Si; (б): суцільна крива – результат моделювання для структури ПК/с-Si згідно з моделлю тонкого перетворювача. Пунктирною лінією показано нахил початкової ділянки, що відповідає нагріву поруватого шару.

Найбільш цікавим видається наявність послідовних максимуму та мінімуму на залежності, що відповідає зразку з порами, що заповнено етанолом. Ми пов'язуємо дану особливість залежності із релаксацією ТІТ рідини в порах. На початковому етапі температура шару *ПК-рідина* швидко наростає. Коли теплове збурення досягає підкладки, за рахунок значно більшої ніж у ПК *теплової активності* с-Si, швидкість нагріву різко зменшується. Коли градієнт температури у шарі ПК встановлюється таким, що відповідає значенню потоку потужності у поглинутому зразком випромінюванні, зростання температури практично припиняється. Відповідно припиняється зростання ТІТ. Далі, внаслідок в'язкого перетікання рідини по системі відкритих пор, відбувається релаксація ТІТ, що призводить до зменшення потенціалу. Подальше зростання потенціалу

обумовлено нагрівом підкладки та її тепловим розширенням. Відсутність максимуму на залежності 3, та більша амплітуда сигналу від композитів з маслом, свідчать про те, що процеси релаксації ТГТ відбуваються в композиті *ПК-МБП-12* значно повільніше, ніж в *ПК-етанол*.

З наведеного аналізу випливає, що форма ФА відгуку несе інформацію про температуропровідність *ПК-рідина* (положення максимуму в часі), проникність матриці ПК для рідини та в'язкість рідини (положення мінімуму та крутизна переднього фронту сигналу, значення потенціалу в максимумі). Для отримання з форми ФА відгуку кількісної інформації про величини названих параметрів необхідна побудова кількісної моделі процесу ФА перетворення.

3.5 Висновки розділу 3

В даному розділі із застосуванням кількох непрямих ГМ ФА методів:

1. Шляхом вимірювання та порівняння між собою коефіцієнтів температуропровідності й теплопровідності ПК різної поруватості та композитів типу *ПК-рідина* на їх основі встановлено, що теплопровідність композитної системи типу *ПК-рідина* збільшується в порівнянні з вихідним ПК на величину, що значно (для $\phi=65\%$ майже порядок величини) перевищує теплопровідність наповнювача. Відносний приріст теплопровідності *ПК-рідина* в порівнянні з ПК збільшується з ростом поруватості.
2. Значна різниця між коефіцієнтами теплопровідностей ПК та *ПК-рідина* пояснена тим, що значна частина теплового опору ПК пов'язана з тепловими опорами міжкристалітних теплових контактів, що істотно зменшуються при заповненні пустот між кристалітами рідиною.
3. На амплітудно-частотних та фазочастотних залежностях ФА відгуку вільного шару ПК (метод «*відкритого вікна*»), спостерігаються

особливості, що пояснюється спільним впливом двох різних механізмів формування сигналу – термохвильового та термопружного.

4. Встановлено, що ефективний коефіцієнт теплового розширення композитної системи ПК-рідина з в'язкою рідиною в порах в процесах ФА перетворення в кілька десятків разів перевищує коефіцієнт теплового розширення ПК. Величина вказаного збільшення вища за оцінки на основі формул механіки композитів, в 2-3 рази. Вірогідною причиною такого перевищення є збільшення коефіцієнту теплового розширення наноструктурованої рідини в порівнянні з вільною рідиною.
5. З'ясовано, що в процесах фототермоакустичного перетворення теплове розширення систем *ПК-рідина* на 2 порядки перевищує те, що спостерігається за повільної зміни температури.

Експериментально встановлено, що метод п'єзоелектричної реєстрації ФА відгуку є чутливим до переходу тепла через інтерфейс шару ПК та c-Si підкладки, що зумовлено, в першу чергу, різними значеннями модулів пружності ПК та c-Si.

Великі (як для твердих тіл) значення ефективного коефіцієнту теплового розширення системи *ПК-рідина* призводить до збільшення термопружних деформацій в ході нагріву-охолодження композиту *ПК-рідина* та значного підвищення ефективності фото-термопружного перетворення енергії, що може мати прикладне значення для розробки ФА джерел потужного звуку та в актуаторних пристроях.

Істотна відмінність ефективних значень коефіцієнтів теплового розширення систем *ПК-рідина* в процесах ФА перетворення в порівнянні з повільним тепловим розширенням дозволяє передбачити, що в проміжних випадках (менших значень частот модуляції нагріву, меншої товщини поруватого шару, меншої в'язкості рідини в порах, або при більших діаметрах пор матриці) ФА методами можна спостерігати процеси релаксації тисків рідини в порах. Також можна передбачити, що найбільш явно

релаксаційні процеси мають впливати на ФА перетворення за умов, коли час релаксації термоіндукованих тисків в поруватій матриці за порядком величини співпадає з часом встановлення стаціонарного розподілу тепла в зразку (час прогріву поруватого шару), а період модуляції джерел нагріву в кілька разів більший за обидві названі величини.

Час релаксації ТІТ має нести інформацію щодо властивостей рідини та стосовно морфології пористої матриці. Тому доцільно детальніше дослідити особливості ФА ефекту, що пов'язані з формуванням та релаксацією ТІТ рідини в порах. Вирішенню даної задачі краще відповідають прямі методи реєстрації ФА ефекту, зокрема метод п'єзореєстрації.

РОЗДІЛ 4.

ПРЯМИЙ ФА ЕФЕКТ В ШАРУВАТИХ СТРУКТУРАХ: П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНА РЕЄСТРАЦІЯ

Прямим ФА ефектом в твердих тілах називають збудження акустичних коливань безпосередньо в тому матеріалі, де відбувається поглинання світла. Найбільш розповсюдженим способом реєстрації в цьому випадку є п'єзоелектрична реєстрація (див. п.1.3.2).

З аналізу літературних джерел випливає, що у ФА експериментах п'єзоелектрична реєстрація, на противагу газомікрофонній реєстрації, застосовується порівняно рідко. Однією з причин цього є недостатньо вивчені механізми формування сигналу ФА відгуку в шаруватій структурі зразок – п'єзоперетворювач. Для отримання кількісних даних про фізичні параметри зразка з даних ФА експерименту з п'єзоелектричною реєстрацією в більшості відомих досліджень використовували моделі формування ФА відгуку шляхом розрахунку квазістатичних термопружних деформацій [153, 154]. Відповідні моделі описують формування ФА відгуку на частотах модуляції, що значно нижчі, ніж частоти механічних резонансів експериментальної структури. Моделі розроблено для структур, де впливом неоднорідності розподілу пружних сталей по товщині зразка на параметри ФА сигналу можна нехтувати.

Такий підхід є виправданим, якщо товщиною п'єзоперетворювача можна нехтувати в порівнянні з товщиною зразка, а зразок має вигляд однорідної пластини. Проте в реальному експерименті, для збільшення відношення сигнал/шум, існує потреба використання перетворювачів, товщина яких близька до товщини зразка. Більш того, часто виникає необхідність у використанні багат шарових структур. Так, у випадку

досліджень ПК доцільно використовувати шаруваті зразки (у найбільш простому випадку – шар ПК на c-Si). Крім того, оскільки шари c-Si мають великі значення температуропровідності, для контролю над розподілом температури в експериментальній структурі та для виключення можливості проникнення теплових збурень у п'єзоперетворювач доцільним є застосування додаткового буферного діелектричного шару між зразком та перетворювачем. Як показано далі, параметри ФА сигналу залежать як від лінійних розмірів (товщини), так і від пружних параметрів всіх шарів експериментальної структури. Для коректного аналізу результатів експерименту врахування вказаних особливостей формування відгуку стає необхідним.

Таким чином, даний розділ присвячено особливостям формування ФА відгуку в системах *«двошаровий зразок/п'єзоперетворювач»* та *«зразок/буферний шар/п'єзоперетворювач»* із значеннями товщини шарів, що мають однаковий порядок величини.

Для спрощення розгляд почнемо з аналізу розподілу потенціалу в однорідному за пружними та електричними параметрами п'єзоелектрику. Далі, спираючись на принцип Кірхгофа-Лява [179–181], проведено аналітичний розгляд процесів формування ФА відгуку в двошаровій системі. Наприкінці, на основі спільного з попередніми випадками підходу до розрахунку термопружних деформацій, та із застосуванням методу функцій Гріна, проведено моделювання форми ФА відгуку (залежності потенціалу від часу). Аналіз проведено для зразків з довільним розподілом пружних параметрів по товщині (одномірний випадок). Представлено також результати експериментів, що підтверджують достовірність розроблених моделей та можливість їх застосування для з'ясування особливостей теплового транспорту в експериментальних структурах та формування в них термопружно-деформованого стану.

4.1 Розподіл потенціалу в обмеженому п'єзоелектрику при прямому ФТА ефекті

Постановка задачі. Геометрія задачі подана на рис. 4.1. П'єзоелектричний перетворювач у вигляді пластини товщиною h виготовлено з кристалу класу 6_{mm} (або поляризованої п'єзокераміки). Полярна вісь п'єзоелектрика спрямована по нормалі до базових поверхонь пластини. Одна з поверхонь пластини рівномірно опромінюється гармонічно модульованим у часі за законом

$$I(t) = (I_0 / 2)(1 + \cos \omega t), \quad (4.1)$$

потокм випромінювання. $I(t)$ – інтенсивність світла, що поглинається поверхнею зразка, ω – циклічна частота модуляції.

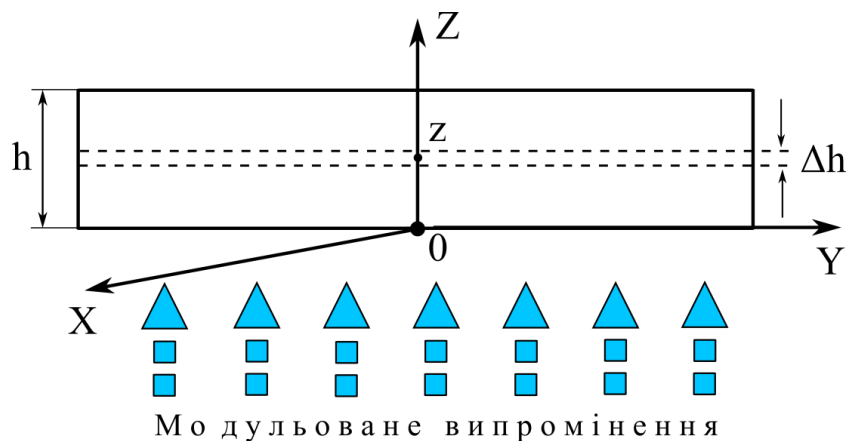


Рис. 4.1. Геометрія експериментальної структури. Одна з основних поверхонь ($z=0$) однорідної пластини з п'єзоелектрика, поляризованого вздовж осі Z , рівномірно опромінюється модульованим випроміненням. Пунктирними лініями показано шар, для якого розраховується різниця потенціалів.

Необхідно знайти розподіл потенціалу по товщині пластини та параметри ФА сигналу в залежності від частоти модуляції. Будемо вважати, що електричні поля формуються в п'єзоелектрику виключно за рахунок п'єзоефекту як наслідок термопружної деформації. Спочатку визначимо розподіл температури в пластині. Потім знайдемо механічні напруги в ній. За

відомими механічними напругами розрахуємо електричне поле в пластині та розподіл потенціалу по її перетину та параметри ФА сигналу.

Для простоти прийемо умови, що легко задовольнити експериментально (див. рис. 4.1), а саме:

1. матеріал пластини сильно поглинає світло: $\alpha h \gg 1$, $\alpha \mu \gg 1$, де α – коефіцієнт поглинання світла;
2. пластина тонка: $h = l$, де l – характерний розмір пластини в площині XY, h – її товщина (з теорії термопружності пластин відомо, що умова $5h < l$ є достатньою, щоб пластину можна було вважати тонкою);
3. за пружними характеристиками пластина ізотропна;
4. частота модуляції світла $\omega = \omega_{рез}$, де $\omega_{рез}$ – найнижча з частот механічних резонансів структури

Розподіл температур. Рішення рівняння теплопровідності (1.1) для однорідної теплоізолюваної (за змінною компонентою потоків тепла) пластини, із врахування умови 1, для просторового розподілу змінної компоненти комплексної температури призводить до виразу:

$$\begin{aligned} \Theta(z, t) &= \theta(z) \cdot e^{j\omega t} \\ \theta(z) &= (I_0 / (2\chi\sigma)) \{ \theta_1 e^{-\sigma z} - \theta_2 e^{\sigma z} \} \\ \theta_1 &= (1 - e^{-2\sigma h})^{-1}, \quad \theta_2 = (1 - e^{2\sigma h})^{-1} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Розподіл механічних напруг та деформацій. Завдяки умовам 2-3 для знаходження термопружних деформацій ε може бути застосовано принцип Кірхгофа-Лява (гіпотеза жорстких нормалей) [179-181], з якого для деформацій ε впливає лінійна залежність від координати по товщині пластини:

$$\varepsilon(z) = a - bz \quad (4.3)$$

де a та b – розмірні константи, а для механічних напруг:

$$T_{11}(z) = T_{22}(z) = \hat{E} \cdot (\varepsilon(z) - \alpha_T \theta) \quad (4.4)$$

де $\hat{E} = E/(1-\nu)$, E – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона, α_T – коефіцієнт теплового розширення.

Постійні коефіцієнти a та b можуть бути знайдені з умов рівності нулю повних зусиль та повних моментів в поперечному перетині пластини:

$$\int_0^h T_{11} dz = 0, \quad \int_0^h T_{11} z dz = 0 \quad (4.5)$$

Використавши (4.3), з (4.5) отримаємо для механічних напруг:

$$T_{11}(z) = T_{22}(z) = \hat{E}\alpha_T \left\{ (1/h) \int_0^h \theta dz + (12/h^3)(z-h/2) \int_0^h \theta \cdot (z-h/2) dz - \theta \right\} \quad (4.6)$$

З урахуванням (4.1), після інтегрування та перетворень:

$$T_{11}(z) = \hat{E}\alpha_T \left\{ a_1/h + (12/h^3)(z-h/2)a_2 - \theta \right\}, \quad (4.7)$$

де :

$$a_2 = a_1 h \left\{ (ch(\sigma h) - 1) / (\sigma h sh(\sigma h)) - 1/2 \right\}$$

Розподіл електричних полів та потенціалу.

Індукція електричного поля D_z в пластині дорівнює

$$D_z = 2d_{31}T_{11} + \varepsilon_{33}E_z \quad (4.8)$$

де d_{31} та ε_{33} – п'єзомодуль та діелектрична постійна, E_z – напруженість електричного поля.

Оскільки за межами пластини $D_z = 0$, то з умови неперервності D_z з (4.8) маємо:

$$E_z = -\frac{2d_{31}}{\varepsilon_{33}} T_{11} \quad (4.9)$$

Розподіл потенціалу по перетину пластини відносно її поверхні $z = 0$ визначиться як:

$$U(z) - U(0) = \int_0^z dU = -\int_0^z E_z dz \quad (4.10)$$

Після інтегрування (4.10) з урахуванням (4.9), (4.7) та (4.2), для розподілу електричного потенціалу в пластині маємо:

$$U(z) - U(0) = \left[(d_{31} \alpha_T \hat{E} I_0) / (\epsilon_{33} \chi \sigma^2) \right] \cdot \left\{ z/h + 6((ch(\sigma h) - 1) / (\sigma h sh(\sigma h)) - 1/2) \times \right. \quad (4.11) \\ \left. \times (z^2/h^2 - z/h) + sh(\sigma(h-z)) / sh(\sigma h) - 1 \right\}$$

З (4.11) видно, що розподіл потенціалу по перетину пластини має складний характер. По (4.11) було розраховано розподіл амплітуди та фази різниці потенціалів для різних значень μ/h , результати цих розрахунків для деяких значень μ/h наведено на рис. 4.2. Видно, що амплітуда коливань потенціалу має мінімум при деякому значенні $z = z_{\min}$. Поблизу z_{\min} фаза різниці потенціалів швидко змінюється на величину, близьку до π .

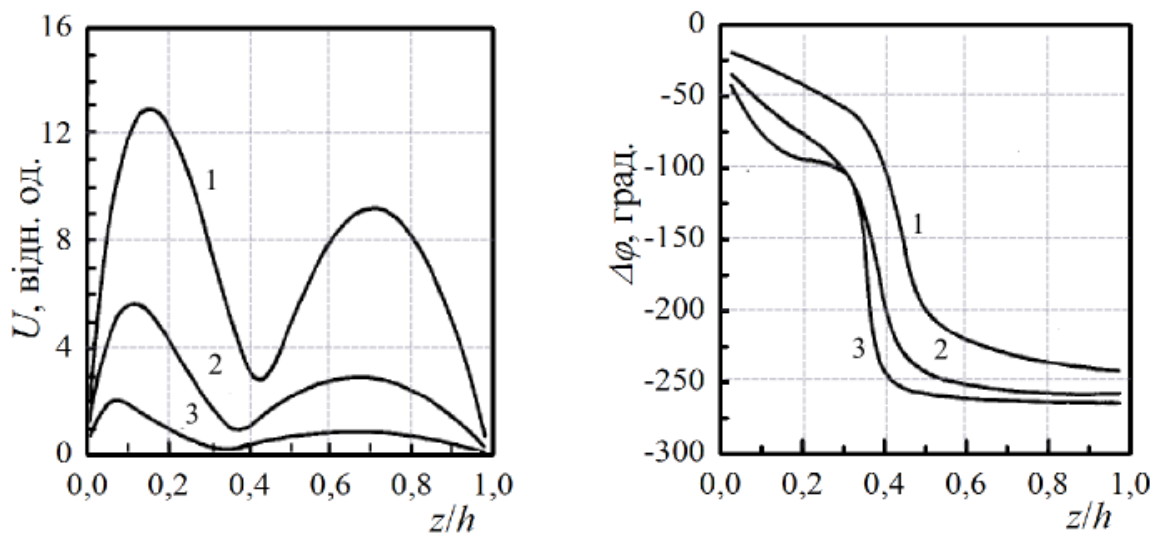


Рис. 4.2. Залежності амплітуди та фазового зсуву змінної компоненти потенціалу від координати всередині п'єзоелектричного шару за різних значень μ/h : 1 – 1/5, 2 – 1/10, 3 – 1/20.

Для більш докладного вивчення розподілу електричних полів та більш наочної інтерпретації результатів, розрахуємо різницю потенціалів ΔU на тонкому шарі п'єзоелектрика товщиною Δh з центром в точці з координатою z (рис.4.1):

$$\Delta U = - \int_{z-\Delta h/2}^{z+\Delta h/2} E_z dz =$$

$$= \left[(d_{31} \alpha_T \hat{E} I_0) / (\varepsilon_{33} \chi \sigma^2) \right] \cdot \left\{ \Delta h / h + 12 \left((ch(\sigma h) - 1) / (\sigma h sh(\sigma h)) - 1/2 \right) \times \right. \quad (4.12)$$

$$\left. \times (z/h - 1/2) \Delta h / h - 2ch(\sigma(h-z)) sh(\sigma \Delta h / 2) / sh(\sigma h) \right\}$$

На основі виразу (4.12) було проведено чисельні розрахунки залежностей амплітуди $A = \sqrt{\Delta U \cdot \Delta U^*}$ та фазового зсуву $\varphi = \arctg(\text{Im}(\Delta U) / \text{Re}(\Delta U))$ ФА сигналу, що формується на тонкому шарі $\Delta h / h = 0.001$ п'єзоелектрика в залежності від координати середини цього шару. Розрахунки проводились для різних значень μ / h . Для деяких з них залежності амплітуди сигналу від координати приведено на рис. 4.3.

Характерною рисою залежностей амплітуди (рис. 4.3) коливань потенціалу є наявність двох мінімумів. Перший має місце поблизу поверхні пластини ($z=0$) другий, поблизу $z/h=2/3$. При збільшенні μ / h (зменшення частоти) обидва мінімуми зміщуються від передньої поверхні вглиб пластини. Значення амплітуди в мінімумах при цьому збільшується. Поблизу значень z , що відповідають мінімумам амплітуди, має місце швидка зміна фази приблизно на π .

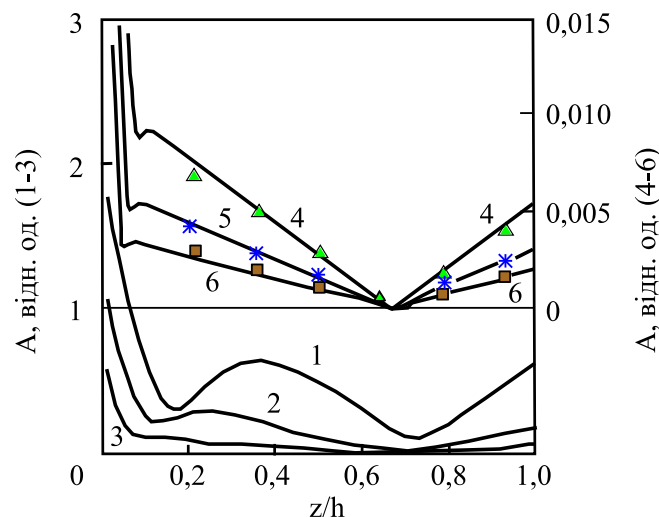


Рис.4.3. Залежність амплітуди різниці потенціалів на тонкому шарі Δh п'єзоелектричної пластини від координати (z/h) середини цього шару для різних значень μ/h : 1 – $1/5$, 2 – $1/10$, 3 – $1/20$, 4 – $1/75$, 5 – $1/100$, 6 – $1/130$. Точками показано експериментальні данні.

На рис. 4.3 значками наведено експериментальні дані. Експеримент проводився із застосуванням *семишарового* п'єзоперетворювача з однаковою товщиною шарів (600мкм). ФА сигнал по чергово знімали з кожного з шарів п'єзоперетворювача. Параметри ФА сигналу для першого (від фронтальної поверхні) шару не наведено, оскільки цей сигнал має значні відхилення від розрахункової залежності через вплив додаткової складової, що обумовлена піроефектом в п'єзоелектрику (п'єзокераміка ЦТС-19). В усіх інших шарах змінна складова температури відсутня, внаслідок малих значень температуропровідності п'єзокераміки та відсутності розповсюдження теплових збурень за межами першого шару. Таким чином, сигнал від шарів розташованих глибше першого повністю зумовлений п'єзоефектом.

Зупинимось на якісній інтерпретації отриманих результатів. Як видно з виразів (4.12), (4.9) та (4.4) різниця потенціалів на тонкому шарі пропорційна механічним напругам, які, у свою чергу пропорційні загальній деформації, за виключенням тієї її частини, що пов'язана з тепловим розширенням речовини. В результаті теплового розширення шарів пластини, де існує змінна компонента температури, пластини в цілому знаходиться в термопружно деформованому стані, що являє собою суперпозицію згину та розтягнення. Цей стан змінюється протягом періоду модуляції. На відносно високих частотах модуляції, коли теплове збурення локалізовано поблизу фронтальної поверхні пластини, співвідношення між компонентами деформацій (як видно з рис. 4.3) таке, що при зміні z на глибині близькій до $2/3$ від товщини пластини знак деформацій змінюється, що проявляється в зміні фази коливань напруги на 180^0 . Верхня частина пластини ($0 < z/h < 2/3$) розтягується, нижня ($2/3 > z/h > 1$) стискається з запізненням за фазою приблизно на 90^0 від коливань інтенсивності випромінювання.

Якщо глибина проникнення теплових збурень збільшується (як це відбувається при зменшенні частоти модуляції, або збільшенні температуропровідності пластини), то зміна фази коливань відбувається при більших значеннях z . Площина, де деформації дорівнюють нулю (нейтральна площина) зміщується протягом періоду коливань по глибині. Чим більша

довжина теплової дифузії, тим більшою стає амплітуда коливань положення нейтральної площини, область значень h , де відбувається зміна фазового зсуву на 180° розширюється по координаті. При цьому амплітуда електричних напруг на тонкому шарі п'єзоелектрика, центр якого співпадає з мінімумом (поблизу поверхні $z/h=2/3$ на залежності рис. 4.3) – збільшується.

Наявність іншого мінімуму амплітуди (поблизу фронтальної поверхні) пояснюється переходом з області локалізації джерел термопружних напруг до області, де амплітуда змінних температур зменшується настільки, що теплове розширення стає меншим, ніж загальна деформація матеріалу.

З розгляду процесу формування ФА відгуку в тонкому шарі п'єзоелектрика при зміні його розташування в однорідній пластині, можна зробити ряд висновків, корисних для побудови оптимальних структур зразок/п'єзоперетворювач. А саме, для забезпечення максимальної амплітуди ФА сигналу, при близьких значеннях пружних параметрів зразка та п'єзоперетворювача, товщина п'єзоелектричного шару повинна складати близько $1/3$ від товщини структури. За необхідності забезпечити максимальну чутливість параметрів ФА сигналу (насамперед фази) до довжини теплової дифузії $\mu(f)$, слід збільшити товщину п'єзоелектрика приблизно до $2/3$, а товщину зразка бажано обрати так, щоб в діапазоні робочих частот можна було забезпечити умову $\mu(f_c) = h$.

Випадок, коли зразок та перетворювач мають різні значення пружних констант розглянуто окремо.

4.2 ФА ефект в двошаровій системі зразок/п'єзоперетворювач

Розглянемо двошарову систему, зображену на рис. 4.4. Середовище 1 - зразок, 2 - п'єзоелектрик. Характеристики випромінення та перетворювача такі, як у задачі, що розглянуто в пункті 4.1.

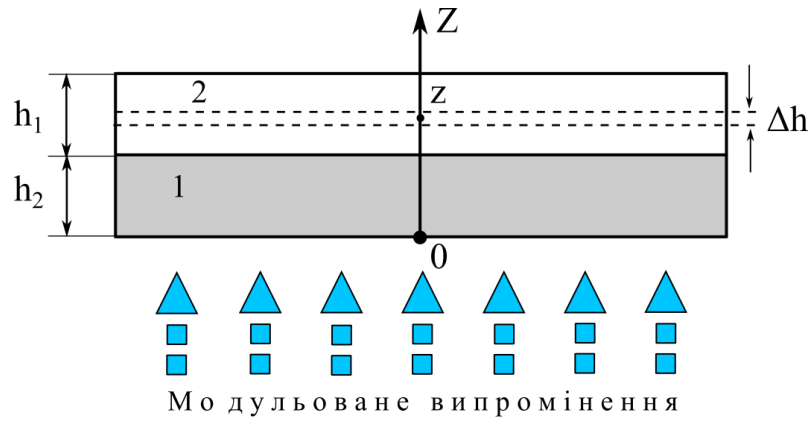


Рис. 4.4. Геометрія структури зразок (1) – п'єзоперетворювач (2).

Спрощено вважаємо, що найменша частота модуляції випромінювання задовольняє умові $2.5\mu < h_1$ ($e^{-\sigma h_1} \ll 1$). Тобто теплова хвиля загасає на товщині зразка практично повністю, а вираз (4.2) для розподілу температур можна замінити на:

$$\theta(z) = (I_0 / (2\chi\sigma)) \cdot e^{-\sigma z} \quad (4.13)$$

Вважаємо, що в двошаровій системі, як і в однорідній пластині, залежність (4.4) також справедлива. Вираз (4.5) слід переписати з врахуванням різниці пружних параметрів шарів:

$$\begin{aligned} T_{11,1}(z) = T_{22,1}(z) = E_{n1} \cdot (\varepsilon(z) - \alpha_T \theta), \quad \text{де } \hat{E}_1 = E_1 / (1 - \nu_1) \\ T_{11,2}(z) = T_{22,2}(z) = E_{n2} \cdot \varepsilon(z), \quad \hat{E}_2 = E_2 / (1 - \nu_2) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Тут і далі індекси вказують на належність параметра середовищу з відповідним номером (1-зразок, 2-п'єзоперетворювач). Інші позначення відповідають тим, що використані у пункті 4.1. Умови (4.5), з урахуванням різниці параметрів середовищ набудуть вигляду:

$$\begin{aligned} \int_0^{h_1} \hat{E}_1 (a - bz - \alpha_{T1} \theta) dz + \int_0^{h_2} \hat{E}_2 (a - bz) dz = 0, \quad (4.15) \\ \int_0^{h_1} \hat{E}_1 (a - bz - \alpha_{T1} \theta) z dz + \int_0^{h_2} \hat{E}_2 (a - bz) z dz = 0 \end{aligned}$$

Після інтегрування, з урахуванням (4.13) та нехтуючи величиною $e^{-\sigma h_1}$ у порівнянні з одиницею, знайдемо постійні a та b :

$$a = \frac{\alpha_T \theta_0 \eta (Z_p - 1 / \sigma h)}{\sigma h [1 + (\eta - 1) H_1] (Z_p - Z_u)}$$

$$b = \frac{\alpha_T \theta_0 \eta (Z_u - 1 / \sigma h)}{\sigma h^2 [1 + (\eta - 1) H_1] (Z_p - Z_u) Z_u} \quad (4.16)$$

де введено позначення:

$$Z_p = \frac{2}{3} \cdot \frac{1 + (\eta - 1) H_1^3}{1 + (\eta - 1) H_1^2}; \quad Z_3 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1 + (\eta - 1) H_1^2}{1 + (\eta - 1) H_1}$$

$$\eta = \frac{\hat{E}_1}{\hat{E}_2} \quad H_1 = \frac{h_1}{h} \quad (4.17)$$

Електричне поле в п'єзоелектрику (шар 2) визначається виразом (4.9), а різниця потенціалу на шарі п'єзоелектрика Δh з координатою z - виразом:

$$\Delta U = - \int_{z-\Delta h/2}^{z+\Delta h/2} E_z dz \quad (4.18)$$

Виконавши інтегрування (4.17) з урахуванням (4.9), (4.14), (4.3) та (4.16) знайдемо:

$$\Delta U = U_m \frac{(Z - Z_p) Z_3 \sigma h - (Z - Z_3) \Delta H}{2 Z_3 (\sigma h)^3} \Delta H \quad (4.19)$$

$$U_m = \frac{2 \alpha_T P_0 d_{31} E_{n1} h^2}{\varepsilon_{33} \chi_1 [1 + (\eta - 1) H_1] (Z_3 - Z_p)}$$

$$Z = \frac{z}{h}, \quad \Delta H = \frac{\Delta h}{h}$$

З (4.19) знаходимо амплітуду A та фазовий зсув φ ФА сигналу з шару Δh :

$$A = U_m \frac{Z - Z_p}{F^{3/2}} \Delta H \sqrt{n^2 + (n - \sqrt{F})^2}, \quad (4.20)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = 1 - \frac{\sqrt{F}}{n}; \quad (4.21)$$

$$n = \frac{Z - Z_3}{2Z_3(Z - Z_p)}, \quad (4.22)$$

де $F = \frac{h^2 \omega}{2D_T} = \left(\frac{h}{\mu}\right)^2$ - безрозмірна частота.

Формули (4.20), (4.21) описують, зокрема, сигнал, знятий між основними поверхнями перетворювача. Для цього потрібно взяти $Z = 1 - H_2/2$.

Залежність $\text{tg}\varphi(\sqrt{F})$, як видно з (4.21), лінійна. Фазовий зсув ФА сигналу дорівнює нулеві, при частоті, для якої:

$$\sqrt{F} = n, \quad \text{що еквівалентно:} \quad \frac{h}{\mu} = n \quad (4.23)$$

Ця рівність може бути використана для експериментального визначення D_T . Також, рівність (4.23) можна використати як критерій оптимально підбору параметрів структури для найбільшої зміни фази ФА сигналу із зміною частоти модуляції. Для цього потрібно, щоб величина h/μ була одного порядку з n в області робочих частот. Обмеження $2.5\mu < h_1$ потребує, щоб n перевищувало щонайменше кілька одиниць, що досягається вибором геометрії системи так, щоб Z було близьким до Z_3 , але залишалось більшим за нього.

Таким чином, залежності (4.20), (4.21) вказують на можливість визначити пружні параметри зразка та його коефіцієнт температуропровідності шляхом порівняння експериментальних даних з розрахунками. Для цього необхідно знати параметри перетворювача та геометричні співвідношення в системі. Проте, оскільки ці вирази досить складні і включають велику кількість параметрів, цей шлях не завжди є доцільним. Альтернативою може бути застосування багатошарового перетворювача, виготовленого з одного матеріалу так, щоб різницю потенціалів можна було вимірювати незалежно на кожному з однакових шарів п'єзоелектрика. Замість абсолютних значень параметрів, для

розрахунків в такому випадку можна використати відношення амплітуд та різниці фаз сигналів, отриманих від різних шарів. Вирази, що включають ці параметри, значно простіші ніж наведені вище, а похибки експерименту менші. Останнє пов'язано з тотожним впливом електричних ланцюгів вимірювальних приладів на сигнали від вказаних шарів перетворювача.

Продемонструємо можливості такого підходу на прикладі системи з двошаровим перетворювачем рівної товщини шарів.

4.3 Метод двошарового перетворювача

Система зразок/перетворювач з двошаровим п'єзоперетворювачем рівної товщини шарів зображена на рис. 4.5. Координата центра першого від зразка шару перетворювача $Z_1 = (1 + 3H_1) / 4$ а другого – $Z_2 = (3 + H_1) / 4$.

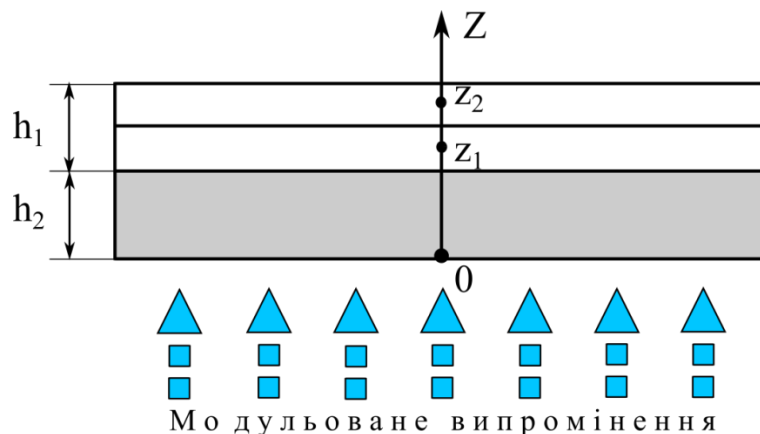


Рис. 4.5. Система зразок/перетворювач з двошаровим п'єзоперетворювачем рівної товщини шарів.

Відношення амплітуд U_1 / U_2 та різницю фаз $(\varphi_1 - \varphi_2)$ визначимо, використавши (4.20) та (4.21):

$$U_1 / U_2 = \frac{Z_1 - Z_p}{Z_2 - Z_u} \sqrt{\frac{n_1^2 + (n_1 - \sqrt{F})^2}{n_2^2 + (n_2 - \sqrt{F})^2}} \quad (4.24)$$

$$\operatorname{tg}(\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{n_1 - n_2}{2n_1 n_2 / \sqrt{F} + \sqrt{F} - (n_1 - n_2)}, \quad (4.25)$$

де n_1 та n_2 - значення параметра n для першого та другого шару п'єзоперетворювача відповідно.

Особливістю залежності (U_1/U_2) від частоти (\sqrt{f}) є наявність екстремумів (максимумів та мінімумів). Вони мають місце при $\sqrt{F_e}$, що дорівнюють

$$\sqrt{F_e} = (n_1 + n_2) \pm \sqrt{n_1^2 + n_2^2} \quad (4.26)$$

Перевірку аналітичних виразів проводили із застосуванням зразків різних металів, де пружні модулі добре відомі, а теплопровідність достатньо велика, щоб у діапазоні частот модуляції, доступних для ФА експерименту довжина теплової дифузії була одного порядку величини з товщиною зразків та п'єзоперетворювача. На рис. (4.6) суцільними лініями наведено, розраховані за формулою (4.24), залежності (U_1/U_2) від частоти (\sqrt{f}) для різних металів: сталі У-8, свинцю та цинку. Ці залежності ілюструють описані вище особливості. Від'ємні значення (U_1/U_2) на рис. відповідають ситуації, коли сигнали з різних шарів знаходяться у протифазі.

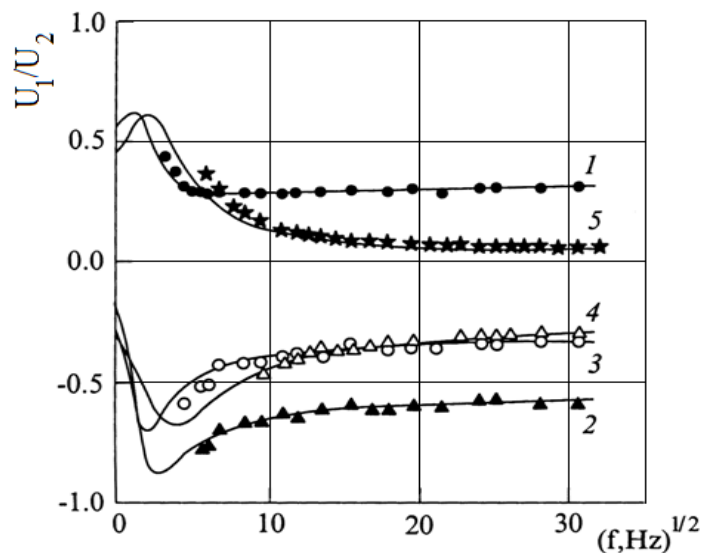


Рис. 4.6. Залежності відношення амплітуд ФА сигналу, з різних шарів п'єзоперетворювача від частоти (\sqrt{f}) для зразків металів: сталь (1); Рb (2, 3); Zn (4, 5) різної товщини h_1 : 1,46мм (1); 1,51 мм (2); 1,81мм (3); 1,13мм (4); 1,64мм (5).

Для досягнення величиною (U_1/U_2) насичення при збільшенні частоти за характерних для експерименту значень товщини зразка та перетворювача (порядку міліметра) для широкого кола матеріалів достатньо частоти в кількох сотень герц. Таким чином, вимірявши (U_1/U_2) , за відомими значеннями товщини зразка та шарів п'єзоперетворювача, з (4.24) можна знайти Z_p . Якщо відомі пружні характеристики перетворювача, то користуючись формулою (4.16), можна визначити \hat{E}_1 для матеріалу зразка.

Як видно з (4.23), величина $(\varphi_1 - \varphi_2) \equiv \Delta\varphi$, складним чином залежить від частоти. При зменшенні частоти $\Delta\varphi$ прямує до нуля. В області більш високих частот, при зміні геометричних параметрів величина $\Delta\varphi$ може змінюватись в досить широких межах (від 0 до π). Параметри n_1 та n_2 , для одного перетворювача, можуть бути змінені, наприклад, варіюванням товщини зразка (H_1).

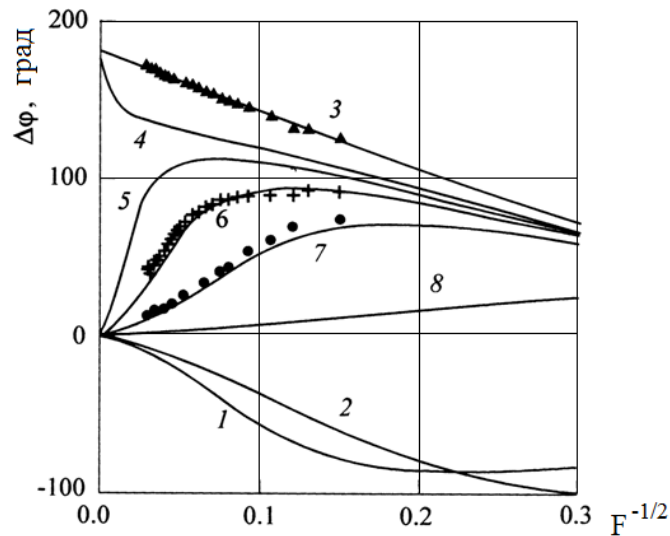


Рис. 4.7. Розрахункові залежності різниці фаз Φ_A сигналів, з різних шарів п'єзоперетворювача для зразків цинку різної товщини: 1 – 0,1мм; 2 – 0,3мм; 3 – 0,48мм; 4 – 0,55мм; 5 – 0,56мм; 6 – 0,58мм; 7 – 0,6мм; 8 – 0,7мм від безрозмірної частоти. Значками наведено експериментальні дані.

Для прикладу, за формулою (4.24), було розраховано залежності $\Delta\varphi$ від $(1/\sqrt{F})$ при різних значеннях відношення товщини шарів для структури

Zn/ЦТС-19 (зразок/перетворювач). Розрахункові залежності для різних металевих зразків наведено на рис. 4.7 разом з експериментальними даними. Розрахункові криві для тонких зразків цинку (1 та 2) наведено для ілюстрації ситуації, що відповідає різним знакам параметрів n_1 та n_2 .

Якщо відомі пружні та геометричні параметри системи, вимірявши $\Delta\varphi$, за формулою (4.24) можна розрахувати D_T . Для цього, зокрема можуть бути використані особливі точки на залежності $\Delta\varphi(1/\sqrt{F})$. Крім того, на частотах, де $\sqrt{F} \gg n_1 n_2$, як видно з (4.24), $\text{tg}(\Delta\varphi)$ є лінійною функцією від $(1/\sqrt{F})$:

$$\text{tg}(\Delta\varphi) \cong \frac{n_1 - n_2}{\sqrt{F}}, \quad (4.27)$$

що також можна використати для визначення D_T .

Таким чином, двошаровий перетворювач може бути використаний, для визначення, зведеного модуля Юнга \hat{E} та коефіцієнтів теплової дифузії D_T матеріалів. Експериментальні результати, отримані для зразків з різними значеннями товщини та різними пружними модулями, добре узгоджуються з розрахунками за аналітичними виразами. В підпункті 4.4 показана можливість застосування розглянутого вище підходу для моделювання форми ФА відгуку від багатошарових структур.

4.4 Чисельне моделювання ФА ефекту в багатошарових структурах

Згідно з завданням даної роботи потрібно провести дослідження особливостей формування ФА відгуку, пов'язаних з релаксацією термоіндукованих тисків (ТІТ) рідини в поруватому шарі (розділ 5). Для спостереження відповідних ефектів (у випадку мезо-ПК) необхідно використання порівняно тонких (кілька десятків мікрон) шарів ПК. Такі шари важко відокремити від c-Si підкладки та практично неможливо використовувати у ФА експерименті через їх крихкість. Таким чином,

експериментальна структура повинна бути багат шаровою, тобто має такий вигляд, для якого моделі формування ФА сигналу в літературі відсутні.

Для зразків ПК/c-Si експериментальна структура містить щонайменше чотири шари (див. рис. 4.8): шар *ПК-рідина* (або ПК) (1), підкладки (2) з монокристалу кремнію, діелектричний буферний шар (3) та п'єзоперетворювач (4). Наявність буферного шару в структурі необхідна через великі значення коефіцієнта теплопровідності c-Si. В розділі 5 показано, що для спостереження процесів релаксації ТІТ необхідно, щоб характерний час прогріву поруватого шару (τ_T) був значно меншим за період модуляції світла, та меншим за час релаксації ТІТ (τ_p). Це означає, що шар ПК повинен бути термічно тонким ($\mu \ll h_{ПК}$). Оскільки теплопровідність мезо-ПК менша за теплопровідність c-Si приблизно на два порядки, то в цих умовах монокристалічна підкладка і зразок в цілому також є термічно тонкими. Тобто, експеримент слід проводити на частотах, коли змінна температура зворотної поверхні підкладки зразка суттєво відрізняється від нуля. Роль буферного шару – перешкоджати проникненню теплового збурення у п'єзоперетворювач, що дозволяє виключити з розгляду піроефект (п'єзокераміки є сильними піроелектриками). Матеріал буферу слід обирати з малими значеннями температуропровідності та коефіцієнту теплового розширення. Тоді сумою джерел термодпружних напруг в буферному шарі можна знехтувати в порівнянні з джерелами у зразку. Зокрема, це можливо при застосуванні у якості матеріалу буферного шару склокераміки «сітал». В результаті, для реєстрації прямого ФА ефекту в зразках ПК/c-Si отримуємо складну багат шарову систему.

Як було показано в розділі 4.3, аналітичні вирази для частотних залежностей параметрів ФА сигналу, навіть для двошарової системи зразок/п'єзоперетворювач, є складними для аналізу. Більш того, експериментальне отримання частотних залежностей параметрів ФА сигналу потребує порівняно великого часу. У випадку коли у зразку відбуваються

процеси, що змінюють характеристики матеріала в ході вимірювань, реалізація відповідного експерименту може бути ускладнена. У подібних випадках більш прийнятною є фіксація часової форми ФА відгуку (осцилограми). Як було показано раніше (розділ 3), при прямокутній модуляції збуджуючого світла, процеси релаксації ТПТ в порах наочно проявляються в особливостях форми ФА сигналу. Кількісний аналіз форми

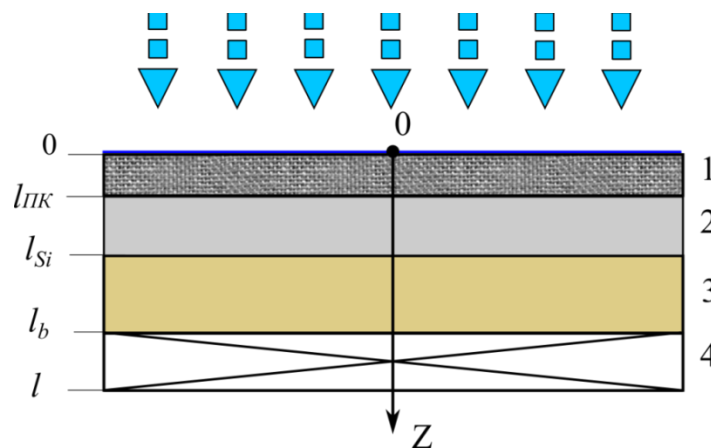


Рис. 4.8. Шарувата структура для реєстрації прямого ФА ефекту в зразках ПК/c-Si. 1 – ПК, 2 – c-Si, 3 – буферний шар з склокераміки «сітал», 4 – п'єзоперетворювач. Буквами позначено координати дальньої (від початку відліку) поверхні шарів.

відгуку потребує комп'ютерного моделювання із застосуванням розкладу Фур'є. Для чисельних розрахунків немає необхідності мати аналітичні вирази для параметрів ФА сигналу. Такі вирази достатньо мати лише для деформацій в тонкому шарі п'єзоперетворювача з координатою z , як наслідок дії локального термопружного джерела в шарі зразка з координатою s . Оскільки термопружні напруги мають потенціальний характер, за відомої функції впливу $G(z, s)$ та відомого розподілу змінної складової температури у зразку, можна розрахувати механічні напруги в перетворювачі, а через них і ФА сигнал. Різниця потенціалів на електродах перетворювача, знаходиться як зважена сума джерел термопружних напруг:

$$U(t) = -\frac{2d_{31}\hat{E}_2}{\varepsilon_{33}} \int_0^{l_s} \int_0^l \hat{E}(s)\alpha_T(s)\Theta(s,t)G(z,s)dzds, \quad (4.28)$$

де d_{31} - п'єзомодуль, ε_{33} - діелектрична стала.

Тут $G(z,s) = a(s) + b(s)z$ за змістом – деформація, що виникає в тонкому шарі перетворювача з координатою z , як наслідок дії термопружних напруг у вигляді дельта-функції, локалізованої у нескінченно тонкому шарі зразка з координатою s :

$$T_{11}(z,s) = \hat{E}(z)G(z,s) - A\delta(z-s),$$

де A – одиниця розмірності тиску.

Для визначення $G(z,s)$, використавши умови (4.5) нескладно знайти $a(s)$ і $b(s)$, та показати, що

$$G(z,s) = \varepsilon(z,s) = \frac{m_2 - zm_1 - s(m_1 - m_0z)}{m_0m_2 - m_1^2}, \quad \text{де}$$

$$m_i = \int_0^l \hat{E}(z)z^i dz$$

Тобто $G(z,s)$ є лінійною функцією s та z .

$$\text{Позначимо: } g(s) = \int_0^l \hat{E}(z)G(z,s)dz \sim 1 - M \cdot s,$$

де M - константа. Тоді для ФА відгуку маємо:

$$U(t) \sim \int_0^{l_s} \alpha_T(s)\hat{E}(s)\Theta(s,t)g(s)ds \quad (4.29)$$

Значення інтегралів $m_i = \int_0^l \hat{E}(z)z^i dz$ для розрахунку M визначались

шляхом чисельних розрахунків для відповідної структури. Зразок – однорідна пластина c-Si товщиною 0,5мм, п'єзоперетворювач з ЦТС кераміки P1C-151 торговельної марки *Physicalinstruments*, мав товщину також 0,5мм (планарні розміри 20x20мм).

Для періодичної функції збудження

$$f(t) = \begin{cases} 1 & 0 < t \leq T/2 \\ 0 & T/2 < t \leq T \end{cases}, \quad f(t) = f(t+T)$$

застосуємо розклад Фур'є:

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f_n \cdot e^{j\omega_n t}, \quad f_n = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) e^{-j\omega_n t} dt, \quad \omega_n = 2\pi n / T \quad (4.30)$$

Тоді, для прямокутної залежності інтенсивності випромінювання $I(t)$ з амплітудою I_0 :

$$I(t) = I_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f_n \cdot e^{j\omega_n t}, \quad f_n = \frac{j}{\pi n}, \quad n = 2k + 1 \\ f_n = 0, \quad n = 2k \quad (4.31)$$

Використаємо для Фур'є - компонент сигналу вираз через гармоніки температурного розподілу:

$$U(\omega) \sim \int_0^{l_{\text{ст}}} \alpha_T(s) \hat{E}(s) \Theta(s, \omega) g(s) ds,$$

після чисельного сумування гармонік розкладу з ваговими коефіцієнтами f_n , отримаємо форму залежності $U(t)$.

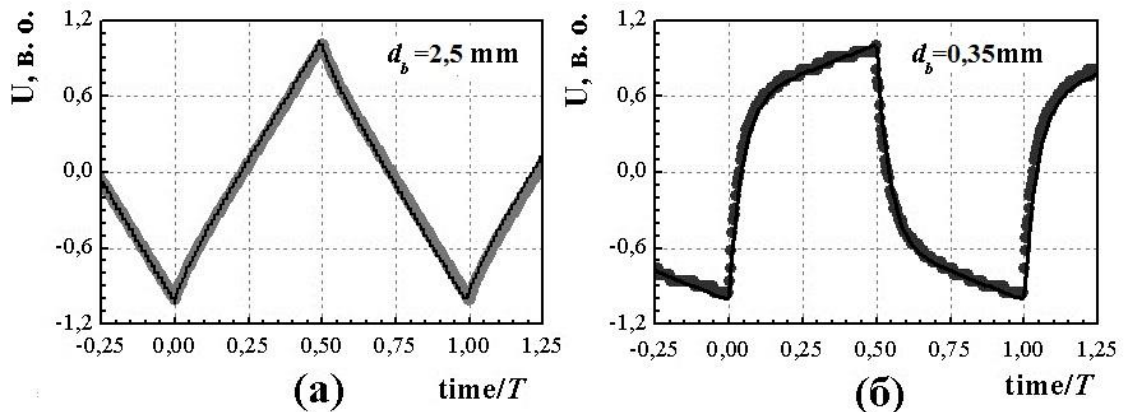


Рис. 4.9. Осцилограми ФА відгуку ($U(t)$) для структур зразок/п'єзоперетворювач за різної товщини буферного шару d_b . Частота модуляції 80 Гц. Зразок – пластина монокристалічного кремнію з товщиною 0,5мм. Тіньовою лінією наведено результати моделювання.

Для прикладу на рис. 4.9 показано форми часової залежності ФА відгуку від структур з різною товщиною буферного шару. Видно, що форма

ФА відгуку суттєво залежить від геометричних співвідношень в структурі, а модельні залежності добре узгоджуються з експериментальними (тіньові лінії).

Видно, що при порівняно малих значеннях товщини буферного шару на залежності потенціалу від часу спостерігається особливість у вигляді зміни швидкості наростання. Ця особливість, на наш погляд, пов'язана перерозподілом тепла всередині зразка з приповерхневих областей, де $g(s)$ має відносно великі значення, у більш глибоко розташовані області, де $g(s)$ зменшується. Якщо на значній частині зразка $g(s) < 0$, а частота модуляції така, що зразок є термічно тонким то під час нагріву зразка відбувається навіть зміна знаку нахилу часової залежності потенціалу.

4.5 Висновки розділу 4

В даному розділі, на основі гіпотези Кірхгофа-Лява розроблено кількісну модель формування ФА відгуку в шаруватих структурах із п'єзоелектричними шарами. Отримано аналітичні вирази, що описують зміну параметрів ФА сигналу із зміною частоти модуляції збуджуючого випромінення. Експериментально підтверджено, що в області низьких частот модуляції (значно нижчих за частоти механічних резонансів структури) модель добре описує процеси формування відгуку, включно із частотними залежностями параметрів ФА сигналу та формою часової залежності ФА відгуку.

Встановлено, що на параметри та форму сигналу ФА відгуку істотно впливають співвідношення між товщиною шарів в шаруватих експериментальних структурах та значення пружних параметрів всіх компонентів структури.

Запропоновано підхід, що ґрунтується на застосуванні перетворень Фур'є та функцій впливу та дозволяє провести чисельне моделювання форми сигналу фотоакустичного відгуку при прямокутній модуляції світлового потоку.

РОЗДІЛ 5.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПРЯМОГО ФА ВІДГУКУ В СТРУКТУРАХ З ШАРАМИ КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМ «ПК-РІДИНА»

Раніше (розділ 3) було показано, що значення ефективних коефіцієнтів теплового розширення для композитних систем «ПК – в'язка рідина» в процесі ФА перетворення можуть в десятки разів перевищувати значення коефіцієнту теплового розширення поруватого кремнію. Така ситуація виникає внаслідок дії на пористу матрицю ТПТ всередині пор. Тиск в порах поверхневих шарів пористої матриці зануреної в рідину дорівнює зовнішньому, а в середині поруватого шару, при періодичному нагріві випроміненням, може (за оцінками) сягати десятків атмосфер вже при інтенсивності випромінення порядку 1мВт/мм^2 . Таким чином, в шарі композиту, в напрямку нормалі до поверхні пластини, виникають значні градієнти тиску. В поруватому середовищі, пори якого заповнено рідиною, згідно з законом Дарсі [182], під дією градієнтів тиску повинні відбуватися процеси фільтрації. Розподіл тисків рідини та його зміна в часі, описуються одновимірним рівнянням фільтрації [183], що у випадку реальної рідини (стисливої та з врахуванням теплового розширення) має вигляд:

$$\frac{\partial P(z,t)}{\partial t} - \frac{K}{\eta\beta\phi} \frac{\partial^2 P(z,t)}{\partial z^2} = \frac{\beta_T}{\phi\beta} \frac{\partial \Theta(z,t)}{\partial t}, \quad (5.1)$$

де P - ТПТ рідини в порах, K - проникність поруватого матеріалу для флюїдів; η, β - відповідно, динамічна в'язкість та стисливість рідини, β_T - коефіцієнт об'ємного теплового розширення рідини, ϕ – поруватість матеріалу.

В умовах змінної температури формування в порах нерівноважних тисків рідини відбувається за рахунок теплового розширення останньої. При періодичному нагріві поверхні термічно тонкого (товщиною $h = \mu = (2D_T / \omega)^{1/2}$) шару композиту ПК-рідина дія об'ємних

джерел рідини обмежується характерним часом $\tau_T = h^2 / D_T$ встановлення стаціонарного розподілу температури в шарі ПК. Для часу релаксації термоіндукованих тисків (τ_p), з огляду на математичну подібність рівнянь, що описують теплопровідність та транспорт рідини в поруватому середовищі, (рівняння (1.1) та (5.1)) можна записати $\tau_p = h^2 / D_p$, де $D_p = K / (\eta\beta\phi)$.

При достатній величині проникності поруватого середовища, та достатньо низьких в'язкості рідини і товщині поруватого шару час $\tau_p \ll \tau_T$, $\tau_p \ll T$, де T – період модуляції в ФА експерименті. За цих умов релаксація тисків перешкоджає їх істотному зростанню. ФА відгук в цьому випадку повністю визначається термопружними напругами в поруватій матриці. Навпаки, за умови $\tau_p > \tau_T$ зменшення тисків за час встановлення рівноважної температури в шарі *ПК-рідина* є незначним. При цьому вплив термоіндукованих тисків в порах на термопружні деформації та ФА відгук стає домінуючим. Якщо до того ж $\tau_T < \tau_p < T$, то на параметри та форму ФА відгуку суттєво впливають процеси релаксації ТПТ. Оскільки релаксація тисків пов'язана з характеристиками морфології ПК (пористість, характерний діаметр пор, їх розгалуженість та звивистість), що обумовлюють конкретні значення його проникності для флюїдів, відкривається можливість пов'язати параметри ФА відгуку від композитної системи з особливістю морфології матриці зразка.

Нижче представлені результати експериментальних та теоретичних досліджень впливу процесів релаксації ТПТ рідини в порах на формування термопружних деформацій та ФА відгуку в багатошарових експериментальних структурах з шарами композиту *ПК-рідина*. Зроблена спроба з'ясувати зв'язок параметрів ФА відгуку (амплітуди, фази, особливостей форми часової залежності) з морфологічними особливостями

ПК. Для реєстрації ФА відгуку було обрано п'єзоелектричний метод реєстрації ФА ефекту.

Розуміючи складність фізичної картини формування термопружних напруг в наноструктурованих поруватих матрицях з рідким наповнювачем теоретичний аналіз проведено у припущенні, що джерела термопружних напруг в композиті ПК-рідина складаються з двох компонент. По перше, це джерела термопружних напруг $\alpha_T(z)\hat{E}(z)\Theta(z,t)$ в матеріалі матриці. Будемо вважати, що ця складова не залежить від наявності рідини в порах. Інша компонента зумовлена дією тиску рідини на матрицю. Будемо вважати, що ця компонента пропорційна тиску рідини в порах. Тобто, в поперечному перерізі композитного (ПК-рідина) шару джерела термопружних напруг $\sigma_T(z,t)$ мають вигляд:

$$\sigma_T(z,t) = \frac{\alpha_{ПК} E_{ПК}}{1-\nu} \Theta(z,t) + \phi P(z,t) + A \cdot P(z,t) \cdot (1-\phi), \quad (5.2)$$

де $A \leq 1$ - безрозмірний коефіцієнт, що залежить від морфології матриці та характеризує частку тиску рідини, що трансформується в механічні напруги в матриці ПК.

Спочатку, в розділі 5.2, наведено експериментальні данні, що підтверджують наявність істотних особливостей ФА відгуку, що пов'язані з впливом термоіндукованих тисків рідини в порах шарів композитів ПК-рідина та їх релаксації на процеси його формування. Розділ 5.3 присвячено розробці математичної моделі, що дозволяє кількісно пов'язати ФА відгук з параметрами пористої структури, зокрема з теплофізичними параметрами поруватого шару та його проникністю для флюїдів.

5.1 Прямий ФА ефект в структурах з шарами композитних систем *ПК-рідина*

5.1.1 Геометрія експериментальної структури.

Для експериментального дослідження впливу процесів фільтрації рідини в порах композитної системи *ПК-рідина* внаслідок дії ТІТ на формування ФА відгуку від шарів *ПК-рідина*, використовувалась експериментальна структура, зображена на рис. 5.1. Формування ФА відгуку в подібних багатошарових структурах вже розглядалось раніше (розділі 4.4) без врахування ТІТ та відтоку тепла в рідину. Структура, що зображена на рис.5.1, відрізняється від раніше розглянутої тим, що шар 2 є композитною системою типу *ПК-рідина*, а поверхня зразка вкрита шаром прозорої рідини. Товщина шару рідини достатня для того, щоб вважати його термічно товстим для частот модуляції, які використовувались у ФА експериментах. При розрахунках змінної складової температури в системі це дозволяє формально замінити шар рідини на поверхні зразка півпростором.

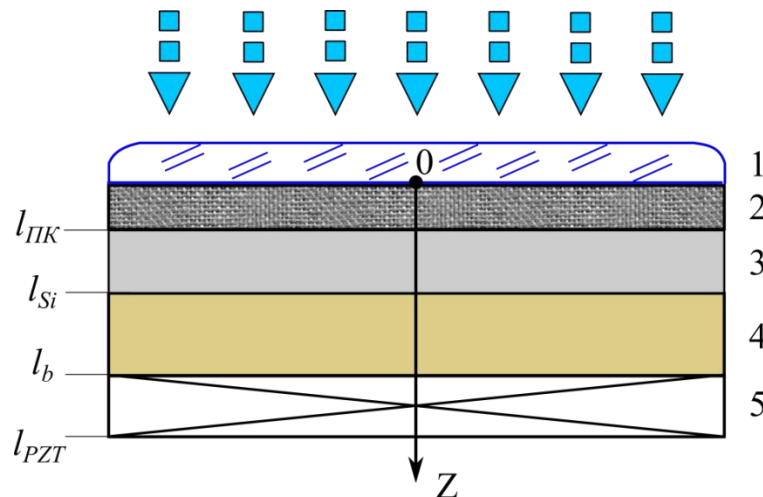


Рис. 5.1. Геометрія експериментальної структури. 1 – шар рідини, 2 – композитна система *ПК-рідина*, 3 – c-Si, 4 – буферний шар (склокераміка), 5 – п'єзоперетворювач.

5.1.2 Особливості форми ФА відгуку від структур з шарами *ПК-рідина* при прямій п'єзоелектричній реєстрації: Якісний аналіз.

На рис. 5.2 показано типові осцилограми ФА відгуку при п'єзореєстрації в умовах експерименту, що наближені до моделі Джексона-Аммера [153, 154] (товщина буферного шару разом із зразком набагато більша за товщину п'єзоперетворювача). Осцилограми отримано від різних зразків однакової загальної товщини (500мкм) в складі шаруватої структури з однаковими буферними шарами (товщина 500мкм) та однаковими п'єзоперетворювачами (товщина шару 200мкм). Зазначимо, що співвідношення лінійних розмірів структури (1,2/5) не повністю задовольняє критерії, за яких пластину можна вважати тонкою ($l > 5h$, l - характерний розмір пластини в її основній площині), проте для подальшого якісного аналізу особливостей ФА відгуку ця відмінність не є суттєвою.

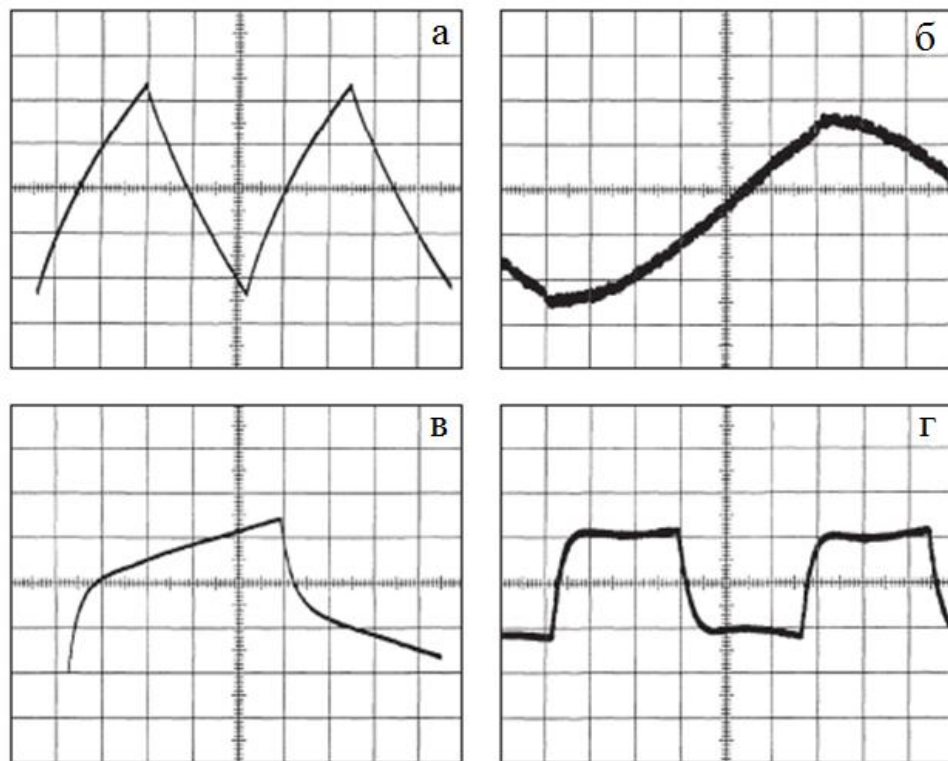


Рис. 5.2. Осцилограми ФА-сигналів від різних зразків: для пластини *c*-Si (а), шару PS на монокристалічній підкладці (б), — композиту PS-МБП-12 на *c*-Si підкладці (в), композиту PS- H_2C_2OH на *c*-Si підкладці (г); f , Гц: 40 (а, г), 25 (в), 400(в); ціна поділки: 10мВ (а, в), 0.2мВ (б), 5мВ (г).

Зупинимось на якісному аналізі особливостей наведених осцилограм. Осцилограма, наведена на рис. 5.2(а) - однорідний зразок кристалічного кремнію з орієнтацією (1 0 0) та провідністю 0,001-0,002 Ом*см (легування бором з концентрацією 10^{19}см^{-3}). Форма ФА відгуку, як видно з рисунку, наближається до трикутної, що зрозуміло, оскільки з часом лінійно зростає кількість тепла, що передана зразку, а відповідно, лінійно зростає величина джерел термопружних напруг та деформація структури. Деяке зменшення кута нахилу залежності електричного потенціалу на електродах п'єзоперетворювача, із збільшенням часу від початку півперіоду нагріву або охолодження, може бути пояснено змінами значень функції $g(z)$ (див. розділ 4) по товщині зразка.

На рис. 5.2 (б) наведено ділянку осцилограми (півперіод нагріву) ФА відгуку від двошарового зразка групи N2 – шар ПК товщиною 50мкм на підкладці c-Si з тими ж властивостями, що і у зразка в раніше описаному випадку. Частота модуляції при отриманні даної осцилограми обрана значно вищою (400Гц проти 40Гц на рис. 5.2 (а)) для більшої наочності виявлення особливостей залежності. Видно, що через приблизно 1.7мс після початку півперіоду нагріву зразка відбувається зміна кута нахилу залежності з меншого на більший. Це може бути пояснено наступним чином. На початковому етапі нагріву тепло локалізується в поруватому шарі. Поруватий шар має набагато менші значення пружних констант ніж підкладка. При цьому джерела термопружних напруг (див. вираз (3.3)) менші, ніж ті, що така ж кількість тепла утворює в підкладці. При досягненні теплового збурення підкладки частина тепла переходить з поруватого шару у підкладку, де створює більші пружні напруги (через більші значення пружних модулів). Слід зазначити, що збільшення даних модулів при переході від шару ПК до шару c-Si є суттєво більшим ніж зміна густини (приблизно порядок проти 2,5 раз). Більша густина призводить до зростання об'ємної теплоємності та меншого приросту температури в підкладці. Сукупна дія вказаних факторів забезпечує зміну кута нахилу приблизно в чотири рази (10 кратне зменшення

пружних модулів та зменшення в 2,5 рази об'ємної теплоємності ПК), що і спостерігається на осцилограмі.

На рис. 5.2 (г) наведено осцилограму ФА сигналу від зразка з шаром композитної системи типу *ПК-рідина*. Наповнювач - в'язка рідина (масло МБП-12). На осцилограмі спостерігається крутий фронт ФА сигналу на початковому етапі нагріву (близько 3мс), з наступним зменшенням кута нахилу залежності електричного потенціалу від часу. Такий хід залежності пояснюється більшим значенням ефективного коефіцієнту теплового розширення композиту порівняно з α_T для ПК. Визначальним тут є дія термоіндукованих тисків рідини в порах. В результаті термопружні напруги, що обумовлені однаковою порцією тепла значно більші за величиною в композиті, ніж в підкладці.

Вид осцилограми на рис. 5.2 (г) є характерним для композитних систем *ПК-рідина* з порівняно низькою в'язкістю рідини. Наведена осцилограма отримана від зразка групи N2, де пори ПК заповнені етиловим спиртом. Видно, що на осцилограмі, після крутого фронту спостерігається максимум з наступним зменшенням потенціалу. Далі спостерігається мінімум і подальше зростання величини потенціалу. Найбільш вірогідною причиною наявності максимуму та подальшого спаду потенціалу можна вважати релаксацію термоіндукованих тисків рідини в порах за рахунок фільтрації рідини крізь порувату матрицю. Такий процес стає помітним на осцилограмі через велику різницю між коефіцієнтами теплопровідності поруватого шару та підкладки: після досягнення тепловим збуренням підкладки та встановлення в поруватому шарі значення градієнта температури, достатнього для транспортування додатково набутої в результаті поглинання світла кількості тепла через поруватий шар в підкладку, нагрів зовнішнього поруватого шару практично припиняється (температура підкладки зростає повільно, через її відносно велику щільність та, відповідно, теплоємність). Після цього джерела термопружних напруг, що формуються термоіндукованими тисками, зменшуються як наслідок їх релаксації в ході процесу фільтрації рідини.

5.1.3 Оцінка часу релаксації термоіндукованих тисків рідини в шарі ПК.

Ділянка осцилограми з рис. 5.2 (в), що слідує за максимумом, який має місце наприкінці фронту наростання потенціалу (аж до кінця півперіоду нагріву зразка) може бути апроксимована сумою (1) лінійного росту (2) та експоненціального спаду (3) так, як це зображено на рис.5.3. Компоненту, що відповідає лінійному росту можна пов'язати з джерелами термопружних напруг в с-Si підкладці, а експоненціальний спад – із релаксацією тисків рідини в порах.

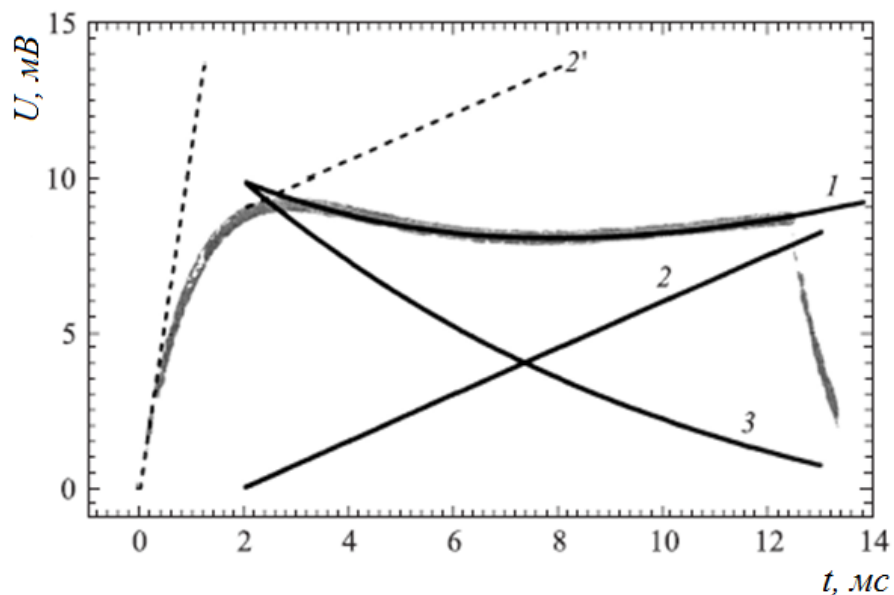


Рис.5.3. Апроксимація ділянки залежності ФА відгуку від композитної системи ПК-етанол. Апроксимація осцилограми (1) на ділянці $t > \tau_T$ сумою лінійного наростання (2) та експоненціального спаду (3).

За показником експоненти $(-t/\tau_p)$ можна оцінити характерний час релаксації тисків рідини в порах. В даному випадку τ_p становить приблизно 10мс. Таким чином, особливості форми ФА сигналу від систем типу *ПК-рідина* можна пов'язати з процесами релаксації ТП. Далі, від якісного аналізу перейдемо до побудови математичної моделі процесів формування ФА відгуку від зразків з шарами *ПК-рідина*.

5.2 Моделювання процесу формування ФА відгуку в композитній системі ПК-рідина

5.2.1 Постановка задачі.

Розглянемо шарувату структуру, наведену на рис. 5.1. Роль буферного шару полягає по-перше, в тому, щоб виключити проходження теплового збурення із зразка в п'єзоперетворювач (в цьому випадку нема потреби розглядати вплив піроефекту на формування ФА сигналу), а по-друге, в тому, що змінюючи товщину буферного шару, можна оптимізувати геометрію системи так, щоб амплітуда ФА відгуку була максимальною, а залежність відгуку від положення джерел термопружних напруг по глибині зразка щонайменшою (див. висновки розділу 4). Шар рідини (1) введено в розгляд для розрахунку розподілу змінних температур в зразку. При розгляді термопружної задачі будемо вважати, що рідина не впливає на механічні деформації структури (квазистаціонарне наближення, тиски в рідині дорівнюють атмосферному, тому їх змінні компоненти відсутні).

Будемо вважати, що розміри структури такі, що шарувату пластину можна вважати тонкою (тобто $l_{PZT} = l$, де l - характерний планарний розмір структури). Для розрахунку термопружно-деформованого стану однорідної пластини, або шаруватої пластини з близькими значеннями пружних параметрів [180] зазвичай достатньо, щоб виконувалась нерівність $l_{PZT} < 5d$. Розподіл джерел тепла, температур та деформацій вважаємо одновимірним. Кожний з шарів однорідний. Нагрівом буферного шару нехтуємо: довжина теплової дифузії на частотах модуляції вище 25Гц в склокераміці не переважає кількох десятків мікронів, що суттєво менше за товщину підкладки зразка.

5.2.2 Розподіл температури в шаруватій структурі

Для пошуку розподілу змінної компоненти температури $\Theta(z, t)$ для кожного з шарів структури (рис. 5.1), де її значення відрізняються від нуля (рідина, ПК, с-Si), запишемо рівняння теплопровідності:

$$\left\{ \begin{array}{l} c_p \rho_p \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \chi_p \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} \quad -l_p < z < 0 \\ c_{ПК} \rho_{ПК} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \chi_{ПК} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} \quad 0 < z < l_{ПК} \\ c_{Si} \rho_{Si} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \chi_{Si} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} \quad l_{ПК} < z < l_{Si} \end{array} \right. \quad (5.3)$$

Граничні умови – нерозривності поля температур:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta|_{z \rightarrow \pm \infty} = 0 \\ \Theta|_{z=0-0} = \Theta|_{z=0+0} \\ \Theta|_{z=l_{ПК}-0} = \Theta|_{z=l_{ПК}+0} \end{array} \right. , \quad (5.4)$$

та потоків тепла:

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_p \frac{\partial \Theta}{\partial z} \Big|_{z=0-0} = \chi_{ПК} \frac{\partial \Theta}{\partial z} \Big|_{z=0+0} + I \cdot f(t) \\ \chi_{ПК} \frac{\partial \Theta}{\partial z} \Big|_{z=l_{ПК}-0} = \chi_{ПК} \frac{\partial \Theta}{\partial z} \Big|_{z=l_{ПК}+0} \end{array} \right. \quad (5.5)$$

Через член $I \cdot f(t)$ в граничній умові на поверхні $z=0$ враховано потік тепла, що відповідає потоку енергії у випромінюванні. I - максимальна інтенсивність випромінювання, $f(t)$ - безрозмірна періодична в часі функція ($f(t) = f(t+T)$), що описує закон модуляції, T - період. Для простоти вважаємо, що поглинання чисто поверхневе. Це є виправданим наближенням,

оскільки в експериментальних дослідженнях використовувалось синє світло, довжина поглинання якого в мезо-ПК не перевищує 3 мкм; мінімальна ж товщина поруватого шару в зразках, що використовувались – 30 мкм.

Застосувавши для $f(t)$ розклад в ряд Фур'є (4.30) та (4.31), для температури отримаємо:

$$\Theta(z, t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f_n \theta_n^F(z) \cdot e^{j\omega_n t}$$

Тоді, для компонент Фур'є температури, систему (5.3) можна переписати у вигляді:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \theta^F}{\partial z^2} - \sigma_p^2 \theta^F = 0 & l_p < z < 0 \\ \frac{\partial^2 \theta^F}{\partial z^2} - \sigma_{ПК}^2 \theta^F = 0 & 0 < z < l_{ПК} \\ \frac{\partial^2 \theta^F}{\partial z^2} - \sigma_{si}^2 \theta^F = 0 & l_{ПК} < z < l \end{cases}, \quad (5.6)$$

де для кожного з шарів введено позначення $\sigma_i^2 = \frac{j c_i \rho_i \omega}{\chi_i}$; індекс i - позначає

відповідний шар, j - уявна одиниця. Граничні умови аналогічні (5.4) та (5.5)

з врахуванням, що замість $f(t)$ потрібно взяти f_n .

Рішення для компонент Фур'є розподілу температур шукаємо у вигляді:

$$\begin{cases} \theta^F = C_1 e^{\sigma_p z} & l_p < z < 0 \\ \theta^F = C_2 e^{-\sigma_{ПК} z} + C_3 e^{\sigma_{ПК} z} & 0 < z < l_{ПК} \\ \theta^F = C_4 e^{-\sigma_{si} z} & l_{ПК} < z < l_{si} \end{cases} \quad (5.7)$$

Після підстановки (5.7) в (5.5) та в граничні умови і розв'язку отриманих рівнянь відносно сталих C_i маємо:

$$C_1 = 2I \frac{\sigma_{PK} \chi_{PK} \cosh(\sigma_{PK} l_{PK}) + \sigma_{Si} \chi_{Si} \sinh(\sigma_{PK} l_{PK})}{\Delta}$$

$$C_2 = I \frac{(\sigma_{PK} \chi_{PK} + \sigma_{Si} \chi_{Si}) e^{\sigma_{PK} l_{PK}}}{\Delta}$$

$$C_3 = -I \frac{(\sigma_{Si} \chi_{Si} - \sigma_{PK} \chi_{PK}) e^{-\sigma_{PK} l_{PK}}}{\Delta}$$

$$C_4 = 2I \cdot e^{\sigma_{Si} l_{PK}} \frac{\sigma_{PK} \chi_{PK}}{\Delta}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sigma_p \chi_p + \sigma_{PK} \chi_{PK} & \sigma_p \chi_p - \sigma_{PK} \chi_{PK} \\ (\sigma_{Si} \chi_{Si} - \sigma_{PK} \chi_{PK}) e^{-\sigma_{PK} l_{PK}} & (\sigma_{Si} \chi_{Si} + \sigma_{PK} \chi_{PK}) e^{\sigma_{PK} l_{PK}} \end{vmatrix}$$

5.2.3 Розподіл тиску рідини в поруватому шарі.

Для пошуку розподілу тисків рідини по перетину поруватого шару скористаємось рівнянням фільтрації з урахуванням теплового розширення рідини (3.1):

$$\frac{\partial P}{\partial t} - \frac{K}{\eta \beta \phi} \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \frac{\beta_T}{\phi \beta} \frac{\partial \Theta}{\partial t} \quad (5.8)$$

Граничні умови мають вигляд:

$$P_{z=0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right|_{z=l_{PK}} = 0$$

Як і в випадку розв'язку рівняння теплопровідності використовуємо Фур'є перетворення:

$$j\omega P^F - \frac{K}{\eta \beta \phi} \frac{\partial^2 P^F}{\partial z^2} = \frac{\beta_T}{\phi \beta} j\omega \Theta^F$$

$$P^F \Big|_{z=0} = 0 \quad (5.9)$$

$$\left. \frac{\partial P^F}{\partial z} \right|_{z=l_{PK}} = 0$$

Перепишемо в наступному вигляді:

$$\frac{\partial^2 P^F}{\partial z^2} - j\omega \frac{\eta \beta \phi}{K} P^F = -\frac{\beta_T \eta}{K} j\omega \Theta^F, \quad (5.10)$$

та позначимо:

$$\lambda^2 = j\omega \frac{\eta\beta\phi}{K}, \text{ тоді } D_p = K / (\eta\beta\phi) \quad (5.11)$$

$$\frac{d^2 P^F}{dz^2} - \lambda^2 P^F = -\frac{\beta_T \eta}{K} j\omega \Theta^F \quad (5.12)$$

Розв'язок цього рівняння можна записати у вигляді суми розв'язків – загального розв'язку однорідного рівняння і часткового розв'язку неоднорідного рівняння:

$$P^F = P_h^F + P_{inh}^F \quad (5.13)$$

Загальний розв'язок однорідної частини рівняння (5.12) можна представити у вигляді:

$$P_h^F = A_1 e^{-\lambda z} + A_2 e^{+\lambda z}, \quad (5.14)$$

Для знаходження часткового розв'язку неоднорідного рівняння використаємо явне представлення температури на проміжку $[0, l_{ПК}]$:

$$\Theta^F = C_2 e^{-\sigma_{ПК} z} + C_3 e^{\sigma_{ПК} z}, \quad (5.15)$$

Тобто частковий розв'язок рівняння (5.12) шукаємо у вигляді:

$$P_{inh}^F = B_1 e^{-\sigma_{ПК} z} + B_2 e^{\sigma_{ПК} z}, \quad (5.16)$$

Після підстановки в рівняння (5.12):

$$B_1 \sigma_{ПК}^2 e^{-\sigma_{ПК} z} + B_2 \sigma_{ПК}^2 e^{\sigma_{ПК} z} - \lambda^2 (B_1 e^{-\sigma_{ПК} z} + B_2 e^{\sigma_{ПК} z}) = -\frac{\beta_T \eta}{K} j\omega (C_2 e^{-\sigma_{ПК} z} + C_3 e^{\sigma_{ПК} z}) \quad (5.17)$$

$$\left(B_1 \sigma_{ПК}^2 - B_1 \lambda^2 + \frac{\beta_T \eta}{K} j\omega C_2 \right) \times e^{-\sigma_{ПК} z} + \left(B_2 \sigma_{ПК}^2 - B_2 \lambda^2 + \frac{\beta_T \eta}{K} j\omega C_3 \right) \times e^{\sigma_{ПК} z} = 0$$

Або враховуючи лінійну незалежність експонент:

$$B_1 = \frac{\beta_T \eta}{K(\lambda^2 - \sigma_{ПК}^2)} j\omega C_2,$$

$$B_2 = \frac{\beta_T \eta}{K(\lambda^2 - \sigma_{ПК}^2)} j\omega C_3,$$

тобто

$$P_{inh}^F = \frac{\beta_T \eta}{K(\lambda^2 - \sigma_{ПК}^2)} j\omega (C_2 e^{-\sigma_{ПК} z} + C_3 e^{\sigma_{ПК} z}) = j\omega \frac{\beta_T \eta}{K(\lambda^2 - \sigma_{ПК}^2)} \Theta^F \quad (5.18)$$

Отже загальний тиск:

$$P^F = A_1 e^{-\lambda z} + A_2 e^{+\lambda z} + j\omega \frac{\beta_T \eta}{K(\lambda^2 - \sigma_{ПК}^2)} \theta^F \quad (5.19)$$

Для знаходження констант A_1 та A_2 підставимо даний вираз в граничні умови та після перетворень остаточно отримаємо:

$$A_1 = j\omega \frac{\beta_T \eta}{2K(\lambda^2 - \sigma_{ПК}^2) \cosh(\lambda l_{ПК})} \left(\theta^F \Big|_{z=0} e^{-\lambda l_{ПК}} - \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \theta^F}{\partial z} \Big|_{z=l_{ПК}} \right) \quad (5.20)$$

$$A_2 = j\omega \frac{\beta_T \eta}{2K(\lambda^2 - \sigma_{ПК}^2) \cosh(\lambda l_{ПК})} \left(\theta^F \Big|_{z=0} e^{-\lambda l_{ПК}} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \theta^F}{\partial z} \Big|_{z=l_{ПК}} \right)$$

Одержані рішення для компонент Фур'є температури та тисків рідини використано в подальшому при розрахунку деформації експериментальної структури із шарами композиту ПК-рідина та моделюванні ФА сигналу на електродах п'єзоелектричного шару.

5.3 Вплив термоіндукованих тисків рідини на процеси формування ФА відгуку в структурах з шарами композитних систем ПК-рідина

5.3.1 Результати експериментальних досліджень.

На рис.5.4 наведено залежності ФА відгуку отриманого за методом п'єзореєстрації від зразків з шарами ПК, що заповнені різними рідинами. Для порівняння на цьому ж рисунку наведено залежність для зразка з повітрям в

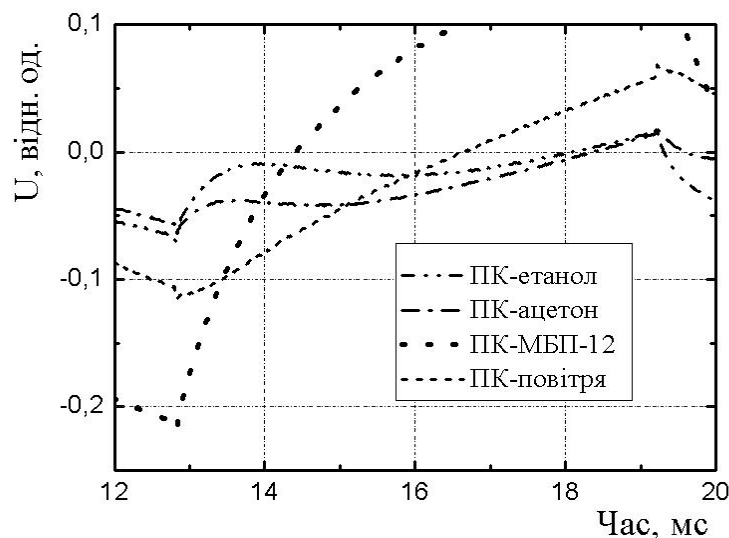


Рис.5.4

рупи N2 з
мкм).

порах. Видно, що на початковому етапі нагріву зразка (початок опромінення зразка світлом) швидкість зростання потенціалу сильно відрізняється у випадках наявності та відсутності рідини в порах. Так, для ПК без рідини в порах, менший нахил залежності на початку нагріву через кілька мілісекунд змінюється більш крутим (збільшення швидкості зростання). За наявності в порах рідини, на початку нагріву спостерігається більш швидке зростання потенціалу ніж для зразків ПК без наповнювача (зокрема це призводить до того, що амплітуда у випадку аналогової реєстрації ФА відгуку на частотах модуляції 500Гц та вище, приблизно на порядок більша для зразків з рідиною). При наявності в'язкої рідини (масло) в порах, крутий фронт ФА відгуку зменшується в подальшому. Наприкінці півперіоду нагріву, кут нахилу цих залежностей наближається до кута нахилу залежності від зразка без рідини. Максимальна амплітуда ФА сигналу спостерігається для заповнювача з максимальною в'язкістю (масло МБП-12). Для рідин з порівняно малою в'язкістю (етанол, ацетон) після крутого фронту на залежностях спостерігається наявність максимуму із подальшим спадом потенціалу, перегином і додатковим ростом потенціалу наприкінці півперіоду.

5.3.2 Чисельне моделювання ФА відгуку від структур з шарами композитів *ПК-рідина*.

Основні особливості форми ФА відгуку, що спостерігались на експерименті, можуть бути пояснені впливом на розподіл пружних напруг в системі зразок/п'єзоперетворювач термоіндукованих тисків рідини в порах та процесів їх релаксації. Так, на рис.5.5 наведено експериментальні та теоретичні залежності, розраховані за моделлю, що описана в попередньому параграфі даного розділу, для зразків з різною товщиною поруватого шару (50 мкм та 30 мкм) та з різними значенням пористості (60% та 65%). Як видно, має місце відповідність між експериментальними та теоретичними залежностями.

З рис. 5.5 видно, зокрема, що значення різниці електричного потенціалу на п'єзоперетворювачі в максимумі є суттєво більшим для композитів з меншою в'язкістю наповнювача (етанол). Крім того, особливості у вигляді максимуму та мінімуму на залежностях для ПК з етанолом в порах спостерігаються при більших значеннях часу від початку півперіоду нагріву. Зсув положення обох особливостей (максимуму та мінімуму) в бік більших значень часу для обох композитних систем спостерігається при збільшенні товщини поруватого шару.

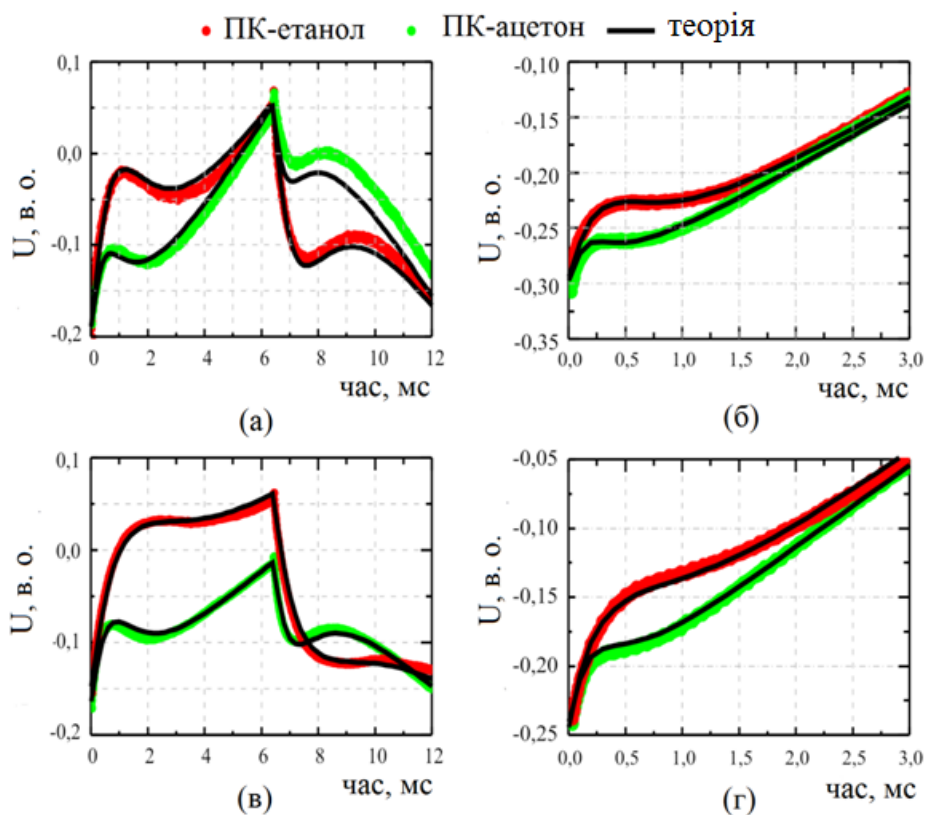


Рис.5.5. Залежності ФА відгуку від часу для зразків з шарами різних композитних систем. Суцільними лініями подано результати модельних розрахунків за виразом (4.29) з термопружними напругами у вигляді (5.2). Криві, що відповідають етанолу розташовані вище кривих для ацетона (більша амплітуда відгуку).

В таблиці 5.1 наведено значення параметрів шарів при яких розраховувались теоретичні криві що наведено на рис.5.5.

Табл. 5.1. Значення фізичних параметрів ПК та рідин, що використовувались для чисельних розрахунків.

Група зразків	h, мкм	ϕ , %	$K \cdot 10^{18}$, м ²	χ , Вт/(м*К)
N2	50	60	0.56	1.9
N3	50	65	1.32	1.45
N5	30	60	0.48	2.4
N6	30	65	1.12	1.6

Зробимо декілька зауважень. По-перше, одержані значення проникності поруватих шарів ПК за порядком величини відповідають відомим з літератури для вільних шарів мезо-ПК [184]. По-друге, значення проникності збільшуються при переході від зразків з меншою поруватістю до зразків з більшою, а значення теплопровідності, навпаки, зменшується, що повністю відповідає модельним уявленням. Відзначимо також розбіжність між значеннями K та χ для шарів з однаковою пористістю, але з різною товщиною. Тут можна простежити наступну тенденцію: зразки з більшою товщиною, за однакової пористості, мають меншу теплопровідність та більшу проникність. Можна припустити, що це пов'язано з наявністю поблизу поверхні зразка шару (6-7мкм, рис. 2.4в) ПК з морфологією, відмінною від морфології основної частини поруватого шару. Очевидно, для того, щоб ефективна теплопровідність та проникність шару ПК мали значення, що спостерігаються на експерименті, цей поверхневий шар повинен мати більшу теплопровідність та меншу проникність, ніж ефективні значення для шару ПК в цілому.

5.4 Висновки розділу 5

В даному розділі наведено результати вперше проведених експериментальних та теоретичних досліджень процесів ФА перетворення та формування прямого ФА відгуку в шаруватих структурах з шаром композиту *ПК-рідина* в умовах реєстрації п'єзоперетворювачем.

Показано, що на залежностях електричного потенціалу від часу, в структурах з композитом *ПК-рідина* на відміну від структур з шарами ПК без наповнювача, значно збільшується крутизна переднього фронту ФА сигналу, а для композитів з рідинами низької в'язкості з'являються особливості у вигляді послідовності максимуму та мінімуму. Встановлено, що особливості ФА відгуку в зазначених структурах обумовлені процесами формування та релаксації термоіндукованих тисків рідини в порах.

Розроблено теоретичну модель формування ФА відгуку у структурах з композитами типу *ПК-рідина*. Виконані чисельні розрахунки форми ФА відгуку добре узгоджуються з експериментальними даними. Показано, що порівняння результатів експерименту з розрахунками за розробленою моделлю дозволяє в окремих випадках визначити температуропровідність композитного шару та проникність матриці ПК.

ВИСНОВКИ

1. Шляхом порівняльного аналізу результатів комплексних експериментальних і теоретичних досліджень процесів формування сигналів прямого та непрямого фотоакустичного відгуку, із застосуванням фотоакустичних методів з періодичною модуляцією світлового потоку, поглиблено розуміння процесів фотоакустичного перетворення в шаруватих структурах із композитними системами на основі мезопористого кремнію.
2. На основі аналізу часових та частотних залежностей сигналу фотоакустичного відгуку при застосуванні газомікрофонного та п'єзоелектричного методів реєстрації до наноструктурованих систем на основі поруватого кремнію виявлено ряд особливостей, що обумовлені процесами фототермоакустичного перетворення. Зокрема: для структур «поруватий кремній на підкладці» зафіксовано особливості форми часових залежностей потенціалу на електродах п'єзоперетворювача, а саме, зміна нахилу з меншого на початку періодів нагріву/охолодження на більший; для структур «поруватий кремній – рідина» встановлено наступну послідовність у формі фотоакустичного відгуку: крутий передній фронт, максимум та мінімум з наступним лінійним ростом. Для вільних шарів мезопористого кремнію при застосуванні методу проходження періодичних теплових збурень крізь однорідний зразок зафіксовано мінімум на фазочастотних залежностях; виявлено значне (в десятки разів) зростання амплітуди відгуку для систем «вільний шар поруватого кремнію – в'язка рідина».
3. Для структур з композитними системами «поруватий кремній – рідина» запропоновано підхід, що ґрунтується на застосуванні функцій впливу та розкладу Фур'є, на основі якого виконано моделювання форми фотоакустичного сигналу при прямокутній модуляції та застосуванні п'єзоелектричного методу реєстрації відгуку. Встановлено зв'язок між

особливостями форми сигналу, а саме, наявністю і характером екстремумів та фізичними і геометричними параметрами зразка.

4. Виявлено, що ефективні коефіцієнти теплового розширення композитних систем «поруватий кремній – рідина» в процесах фототермопружного перетворення можуть суттєво перевищувати (до двох порядків величини) коефіцієнт теплового розширення таких систем в квазістатичних процесах. Збільшення величини термічних деформацій обумовлено дією термоіндукованих тисків рідини в порах та призводить до підвищення ефективності енергоперетворення при фотоакустичному ефекті.
5. Показано, що при формуванні непрямого фотоакустичного відгуку (метод відкритого вікна) від вільних шарів композитів на основі мезопористого кремнію зміна тиску в комірці є результатом одночасної дії двох механізмів: нагріву прилеглого до зразка газу та зміни об'єму комірки внаслідок деформації вигину зразка при неоднорідному нагріві.
6. Експериментально визначено (комплексом фотоакустичних методів) значення коефіцієнтів теплопровідності мезопористого кремнію різної поруватості та їх зміну внаслідок інкорпорування в пори рідин. Для мезопористого кремнію з поруватістю 48-65% ці значення лежать в діапазоні $1,9 \div 0,4$ Вт/(м*К), а композитів на їх основі – в діапазоні $2,1 \div 0,9$ Вт/(м*К). Встановлено, що зменшення теплопровідності поруватого кремнію в порівнянні з c-Si зумовлено, зокрема, значною роллю теплових опорів між окремими кристалітами. В мезопористому кремнії з поруватістю 65% міжкристалітними тепловими контактами формується не менше половини загального теплового опору.
7. На основі теорії термопружності тонких пластин розроблено модель формування фотоакустичного відгуку в структурах зразок / п'єзоперетворювач з кінцевою товщиною шарів, отримано та експериментально перевірено аналітичні вирази для параметрів фотоакустичного сигналу (амплітуди та фазового зсуву), що пов'язують їх значення з геометричними, пружними та теплофізичними параметрами шарів експериментальної структури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Андрусенко Д. А. Фототермоакустическое преобразование в композитных системах “пористая матрица – жидкость” / Д. А. Андрусенко, Р.М. Бурбело, А.Г. Кузьмич // Письма ЖТФ. – 2010. – Vol. 36, № 24. – P. 9–16
2. Burbelo R. Laser photoacoustic diagnostics of advanced materials with different structure and dimensions / R. Burbelo, D. Andrusenko, M. Isaiev, A. Kuzmich // Archives of Metallurgy and Materials. – 2011. – Vol. 56, № 4. – P. 1157–1162
3. Alekseev S. Photoacoustic thermal conductivity determination of layered structures PS-Si: piezoelectric detection / S. Alekseev, D. Andrusenko, R. Burbelo, M. V. Isaiev, A. G. Kuzmich // Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – Vol. 278, № 1. – P. 012003(1–4)
4. Andrusenko D. A. Photoacoustic transformation in "porous silicon – fluid" composite systems: influence of fluid motion / D. A. Andrusenko, R. M. Burbelo, A. G. Kuzmich, S.A. Alekseev // Photoelectronics. – 2011. – Вып. 20. – С. 29-32
5. Andrusenko D. A. Photoacoustic effects in nano-composite structure “porous silicon – liquid” /D. A. Andrusenko, M.V. Isaiev, A.G. Kuzmich, V. Lysenko, R. M. Burbelo // Nanoscale Research Letters. – 2012, 7:411 – P.1-5. [Электрон. ресурс]. – Режим доступа до журналу: <http://www.nanoscalereslett.com/content/7/1/411>
6. Kuzmich A.G. Thermolelastic stresses study in nanocomposite system “porous silicon – liquid” / A.G. Kuzmich, D.A. Andrusenko, P.A. Tesel’ko, M.V. Isaiev and R.M. Burbelo //Photoelectronics. – 2013. –№ 22. – P. 15-19
7. Andrusenko D. Size evaluation of fine morphological features of porous nanostructures from perturbation of heat transfer by pore filling agents /D. Andrusenko, M. Isaiev, A. Tytarenko, V. Lysenko, and R. Burbelo // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – Vol. 194. – P. 79–82

8. Isaiev M. Photoacoustic Signal Formation in Heterogeneous Multilayer Systems with Piezoelectric Detection / M. Isaiev, D. Andrusenko, A. Tytarenko, A. Kuzmich, V. Lysenko, R. Burbelo // *International Journal of Thermophysics*. – 2014. – Vol. 35, №12. – P. 2341–2351.

9. Lishchuk P. Investigation of Thermal Transport Properties of Porous Silicon by Photoacoustic Technique / P. Lishchuk, D. Andrusenko, M. Isaiev, V. Lysenko, R. Burbelo // *International Journal of Thermophysics*. – 2015. – Vol. 36, №9. – P. 2428-2433

10. Андрусенко Д.А. Фотоакустическое преобразование в композитных системах на основе пористого кремния / Д. А. Андрусенко, Р. М. Бурбело, А. Г. Кузьмич, А. И. Титаренко // VI международный симпозиум «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», Минск, Беларусь, 14-17 июня 2011 г. Сборник научных статей. – 2011. – С. 275-280

11. Andrusenko D.A. Thermoelastic deformations of composites based on porous silicon in terms of periodic heating / D.A. Andrusenko, R. M. Burbelo, A. G. Kuzmich, A. I. Tytarenko // *WDS'11 Proceedings of Contributed Papers: Part 3- Physics, Prague, Matfyzpress*. – 2011. – P. 104-107

12. Kuzmich A.G. Examination of Thermally Induced Deformations of Composite System “Porous Silicon – Liquid” /A.G. Kuzmich, D.A. Andrusenko, P.A. Tesel’ko, M.V. Isaiev, R.M. Burbelo // *Scientific Journal, Nanomaterials: Applications and Properties, Proceedings of the I.C., Alushta*. –The Crimea, Ukraine, 2012.– Vol. 1 № 3.– 03PCSI14.–P.1-3

13. Andrusenko D.A. Investigation of heat transfer in nanocomposite structures “PS-liquid” using photoacoustic method / D.A. Andrusenko, A.I. Tytarenko, M.V. Isaiev, R.M. Burbelo // *Scientific Journal, Nanomaterials: Applications and Properties, Proceedings of the I.C., Alushta*. –The Crimea, Ukraine, 2012.– Vol. 1 № 3.– 03CNN14.–P.1-3

14. Alekseev S. Photoacoustic characterization thermal diffusivity of PS layer on Si wefer / S. Alekseev, D. Andrusenko, R. Burbelo M. Isaiev, A. Kuzmich // “Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of

Nanostructures and on Nanobiotechnology”, September 6 – 10, 2010, Beregove, The Crimea, Ukraine. – 2010. – P. 2.33

15. Tytarenko A. Thermal conductivity study of nanostructured porous Si on monocrystalline Si substrate by photoacoustic technique / A. Tytarenko, P. Lischuk, M. Melnichenko, D. Andrusenko, M. Isaiev, R. Burbelo // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013), Abstract book of Summer school International research and practice conference, 25 August – 1 September 2013, Bucovel, Ukraine, P. 265

16. Андрусенко Д.А. Фотоакустический эффект в композитных системах PS–жидкость: Пьезоэлектрическая регистрация / Д.А. Андрусенко, С.А. Алексеев, Р.М. Бурбело Н.В. Исаев, А.Г. Кузьмич // 4th International Scientific and Technical Conference “Sensor Electronics and Microsystem Technologies (SEMST–4)”, June 28 – July 2, 2010, Odessa, Ukraine, P. 108

17. Андрусенко Д.А. Определение температуропроводности мезопористого кремния фотоакустическим методом «открытого окна» / Д.А. Андрусенко, Р.М. Бурбело, Н.В. Исаев, А.Г. Кузьмич // V Української конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-5) 9–15 жовтня 2011 р., м. Ужгород, Україна, С. 86

18. Andrusenko D. Photoacoustic effects in nano-composite structure “porous silicon - liquid” / D. Andrusenko, M. Isaiev, A. Kuzmich V. Lysenko, and R. Burbelo // Porous Semiconductors - Science and Technology (PSST-2012), Materials of the 8th International Conference, Malaga, Spain, March 25-30, 2012. – 2012. – P. 207–208

19. Isaiev M. Photoacoustic signal formation in heterogeneous multi-layered systems with piezoelectric detection / M. Isaiev, D. Andrusenko, A. Kuzmich V. Lysenko, R. Burbelo // Book of abstracts, Conference on Photoacoustic and Photothermal Theory and Applications (CPPTA), 25-27 September 2013, Warsaw (Poland). – 2013. – P. 59

20. Андрусенко Д.А. Распределение потенциала в ограниченном пьезоэлектрике при фототермоакустическом эффекте / Д. А. Андрусенко, И. Я. Кучеров // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68, № 1. – Р. 75–79
21. Андрусенко Д.А. Фототермоакустический эффект в твердых телах при пьезоэлектрической регистрации / Д. А. Андрусенко, И. Я. Кучеров // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69, № 12. – Р. 1–5
22. Хасанов О. Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. Учебник / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, З. Г. Бикбаева – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.
23. Дмитрук М. Л. Пористі напівпровідники A_3B_5 технологія електрохімічного пороутворення, структура та оптичні властивості (Огляд) / М. Л. Дмитрук, Т. Р. Барлас, В. О. Сердюк // Фізика і Хімія Твердого Тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 13–33.
24. Dongqing L. Electrochemical Investigation into porous silicon formation: thes. ... doct. philos. / L. Dongqing – Singapore, 2013. – 174 p
25. Canham L.T. Porous Silicon / Ed. by Canham L. T. – London.: IEE INSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1997. – 416 p.
26. Granitzer P. Porous silicon/metal nanocomposite with tailored magnetic properties / P. Granitzer, K. Rumpf, P. Pelts, H. Krenn // Phys. Status Solidi A. – 2009. – Vol. 206, № 6. – P. 1264–1267
27. Kochergin V. Surface plasmon enhancement of an optical anisotropy in porous silicon/metal composite / V. Kochergin, M. Christophersen, H. Föll // Appl. Phys. B. – 2005. – Vol. 80, № 1. – P. 81–87
28. He'riño R. Nanocomposite materials from porous silicon / R. He'riño // Materials Science and Engineering B. – 2000. – Vol. 69–70. – P. 70–76
29. Kolasinski K.W. Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2005. – Vol. 9, № 1-2. – P. 73–83

30. Korotcenkov G. Silicon Porosification: State of the Art / G. Korotcenkov, B. K. Cho // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2010. – Vol. 35, № 3. – P.153–260
31. Hummel R. E. Strong, blue, room-temperature photoluminescence of spark-processed silicon / R. E. Hummel, M. H. Ludwig, S.-S. Chang // *Sol. state commun.* – 1995. – Vol. 93, № 3. – P. 237–241
32. Scheeler P. Fabrication of porous silicon by metal-assisted etching using highly ordered gold nanoparticle arrays / S. P. Scheeler, S. Ullrich, S. Kudara and C. Pacholski // *Nanoscale Research Letters* – 2012. – Vol. 7, № 1. – P.450(1-7) <http://www.nanoscalereslett.com/content/7/1/450>
33. A. Wolf, R. Brendel. Thermal conductivity of sintered porous silicon films // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 513. – P. 385–390
34. Тыщенко И. Е. Формирование пленок нанокристаллического кремния имплантацией больших доз ионов H^+ в слои кремния на изоляторе и последующим быстрым термическим отжигом / И. Е. Тыщенко, В. П. Попов, А. Б. Талочкин [и др.] // *ФТП*. – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 111–116
35. Imai K. Full isolation by porous oxidized silicon: technology and its application to LSI's / K. Imai, H. Unno // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 1984. – ED-31(3). – P. 297-302
36. Котковский Г. Е. Фотофизические свойства пористого кремния и его применение в технике и биомедицине / Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов, И. Р. Набиев, А. А. Чистяков // *Ядерная физика и инжиниринг*. – 2013. – Т.4, №2. – С.174–192
37. Bisi O. Porous Silicon: a Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi [et al.] // *Surface Science Reports* – 2000. – Vol. 38, №1. – P. 1–126
38. Головань Л.А. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем./ Л.А. Головань, В.Ю.Тимошенко, П.К Кашкаров // *Успехи Физических Наук*. – 2007. – Т.177, № 6. – С. 619–638

39. Parkhutik V. Porous Silicon – mechanisms of Growth and Applications. // *Solid-State Electronics*. – 1999. – Vol. 43, № 7. – P.1121–1141
40. Torres-Costa V. Application of Nanostructured Porous Silicon in the Field of Optics: A Review / V. Torres-Costa, and R. J. Martín-Palma // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45, №.11. – P.2823–2838
41. Zhang, X. G. Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon / X. G. Zhang // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151, №1. – P. C69–C80
42. Granitzer P. Porous Silicon – A Versatile Host Material / Granitzer P, Rumpf K. // *Materials* –2010. – Vol. 3, №2. – P. 943–998
43. Föll H. Formation and applications of porous silicon / H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen and G. Hasse // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2002. – Vol. 39, № 4. – P. 93–141
44. Anglin J. E. Porous Silicon in Drug Delivery Devices and Materials / J. E. Anglin, L. Cheng, W. R. Freeman, and M.J Sailor // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2009. – Vol. 60, №11. – P.1266–1277
45. Bettotti P. Silicon nanostructures for photonics / P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. D. Negro [at al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – Vol.14, № 35. – P. 8253–8281
46. Азаренков Н. А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк [и др.] - Х.: Изд-во ХНУ имени В. Н. Каразина, 2009. - 209с.
47. V. Lehmann V. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon / V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart // *Materials Science Engineering B*. – 2000. – V. 69-70. – P.11-22.
48. Zhang X.G. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide* / X.G. Zhang. – New York: Springer, 2001. – 522 p.
49. Everett D.H. *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in*

Colloid and Surface Chemistry / D.H. Everett // Pure Appl. Chem. – 1972. – Vol. 31, № 4. – P. 577 – 638

50. Rouquerol J. Recommendations for the characterization of porous solids / J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge [et al.] // Pure Appl. Chem. – 1994. – Vol. 66, № 8. – P. 1739-1758

51. Балоян Б. М., Колмаков А. Г., Алымов М. И. и др. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Учебное пособие. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Филиал «Угреша», 2007. 125 с.

52. Yoffe A. D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems / A. D. Yoffe // Advances in Physics. – 1993. – Vol. 42, № 2. – P. 173-266

53. Зимин С.П. Тензорезистивный эффект в слоях пористого кремния с различной морфологией / С. П. Зимин, А. Н. Брагин // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т.38, №5. – С.616–620

54. G. X. Zhang; Porous silicon: morphology and formation mechanisms. CG Vayenas, RE White, ME Gamboa-Adelco (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, USA (2006) P. 65–133

55. Smith R.L. A theoretical model of the formation morphologies of porous silicon / R. L. Smith, S. F. Chuang, S. D. Collins // J. Electron. Mater. – 1988. – Vol.17. – P.533–541.

56. Lehmann V. Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications / V. Lehmann. – Weinheim: Wiley-VCH-Ver, 2002. – 283p.

57. Lehmann V. Porous silicon formation: a quantum wire effect / V. Lehmann, U. Gosele // Applied Physics Letters. – 1991. – Vol. 58, № 8. – P. 856–858

58. Frohnhoff St. An extended quantum model for porous silicon formation / St. Frohnhoff, M. Marso, M.G. Berger [at al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 1995. – Vol.142, №2. – 615–620
59. Priolo F. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics / F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, T. F. Krauss // Nature nanotechnology. – 2014. – Vol. 9, № 1. – P. 19-32
60. Pop E. Energy dissipation and transport in nanoscale devices / E. Pop // Nano Res. 2010. – Vol. 3, № 3. – P. 147–169
61. Cahill D. G. Nanoscale thermal transport II. 2003-2012 / D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen [at al.] // Applied Physics Reviews, 2014. – Vol. 1, № 1. – P. 011305-45
62. Cahill D. G. Nanoscale thermal transport / D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson [at al.] // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 93, № 2. – P. 793–818
63. Хвесюк В. И. Перенос теплоты в наноструктурах. Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – № 5 (17). – P. 1-9. **URL:** <http://engjournal.ru/catalog/machin/crigen/721.html>
64. Zou J. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire / J. Zou, A. Balandin // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89, № 5. – P. 2932 – 2938.
65. Fang J. Tuning thermal conductivity of nanoporous crystalline silicon by surface passivation: A molecular dynamics study / J. Fang, La. Pilon // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101, № 1. – P. 011909 (1-6)
66. De Boor J. Temperature and structure size dependence of the thermal conductivity of porous silicon / J. de Boor, D.S. Kim, X. Ao [at al.] // Europhysics Letters. – 2011. – Vol. 96, № 1. – P. 16001(1-6)
67. Alvarez F. X. Pore-size dependence of the thermal conductivity of porous silicon: a phonon hydrodynamic approach / F. X Alvarez, D. Jou, A. Sellitto // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – P. 033103(1-3)

68. He Y. Thermal transport in nanoporous silicon: interplay between disorder at mesoscopic and atomic scales / Y. He, D. Donadio, J. H. Lee [at al.] // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – P. 1839–1844
69. Weisse J.M. Thermal conductivity in porous silicon nanowire arrays / J. M. Weisse, A. M. Marconnet, D. R. Kim [at al.] // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Vol. 7. – Article 554.
70. Curtin B. M. Highly Ordered Vertical Silicon Nanowire Array Composite Thin Films for Thermoelectric Devices / B. M. Curtin; E. W. Fang, J. E. Bowers [at al.] // Journal of Electronic Materials. – 2012. – Vol. 41, № 5. – P. 887-894
71. Maldovan M. Transition between ballistic and diffusive heat transport regimes in silicon materials / M. Maldovan // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101, № 11. – P. 113110 (1-5)
72. Romano G. Mesoscale modeling of phononic thermal conductivity of porous Si: interplay between porosity, morphology and surface roughness / G. Romano, A. D. Carlo, J. C. Grossman // Journal of Computational Electronics. – 2012. – Vol. 11, № 1. – P. 8-13
73. Ивлиев А. Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях / А. Д. Ивлиев // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47, № 5. – С. 771–792
74. Филиппов Л.П. Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева. М.: Энергоатомиздат, 1984. 104 с.
75. Bsiesy A. Anodic oxidation of porous silicon layers formed on lightly p-doped substrates / A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino [at al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 1991. – Vol. 138, № 11. – P. 3450-3456
76. Kurokawa A. High purity ozone oxidation on hydrogen passivated silicon surface / A. Kurokawa, S. Ichimura // Applied Surface Science. – 1996. – Vol. 100-101. – P. 436-439
77. Salonen J. The room temperature oxidation of porous silicon / J. Salonen, V. P. Lehto, E. Laine // Finland Applied Surface Science. – 1997. – Vol. 120, № 3-4. – P. 191-198

78. Биленко Д. И. Влияние адсорбции на электрофизические свойства структур на основе окисленного пористого кремния / Д. И. Биленко, О. Я. Белобровая, Э. А. Жаркова [и др.] // Физика и Техника Полупроводников. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 490–495

79. Dancil K-P.S. A porous silicon optical biosensor: detection of reversible binding of IgG to a protein A-modified surface / K-P. S. Dancil, D. P. Greiner, M. J. Sailor // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – Vol. 121, № 34. – P. 7925–7930

80. Webb K. Relative importance of surface wettability and charged functional groups on NIH 3 T3 fibroblast attachment, spreading, and cytoskeletal organization / K. Webb, V. Hlady, P. A. Tresco // Journal of Biomedical Materials Research. – 1998. – Vol. 41, № 3. – P. 422–430

81. Кашкаров В.М. Химическая модификация поверхности пористого и профилированного кремния в растворе акриловой кислоты / В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, П.В. Середин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – Москва, 2012. – № 9. – С. 80–86.

82. Леньшин А. С. Оптические свойства пористого кремния, обработанного в тетраэтилортосиликате / А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, В.Н. Ципенюк, [и др.] // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, № 2. – С. 136–140

83. Gabouze N. Study and applications of plasma-modified Si and porous Si surfaces / N. Gabouze, N. Benzekkour, Be Mahmoudi [at al.] // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 254, № 12. – P. 3648–3652

84. Mahmoudi Be. Long-time stabilization of porous silicon photoluminescence by surface modification / Be. Mahmoudi, N. Gabouze, L. Guerbous [at al.] // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 127, № 2.– P. 534–540

85. Salonen J. Stabilization of porous silicon surface by thermal decomposition of acetylene / J. Salonen, M. Björkqvist, E. Laine, L. Niinistö // *Applied Surface Science*. – 2004. – Vol. 225, № 1-4. – P. 389–394
86. Lewis S. Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor / S. E. Lewis, J. R. DeBoer, J. L. Gole, P. J. Hesketh // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. – Vol. 110, № 1. – P. 54-65
87. Gurtner C. Surface modification of porous silicon by electrochemical reduction of organo halides / C. Gurtner, A. W. Wun, M. J. Sailor // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – Vol. 38, № 13-14. – P. 1966-1968
88. James T. D. Low temperature N₂-based passivation technique for porous silicon thin films / T. D. James, A. J. Keating, G. Parish, C. A. Musca // *Solid State Communications*. – 2009. – Vol. 149, № 33-34. – P. 1322-1325
89. Anderson R. C. Chemical surface modification of porous silicon / R. C. Anderson, R. S. Muller, C. W. Tobias // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1993. – Vol. 140, № 5. – 1393-1396
90. Yokomichi H. N-plasma-nitridation effects on porous silicon / H. Yokomichi, A. Masuda, Y. Yonezawa, T. Shimizu // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 281-282, № 1-2. – P. 568-571
91. Xiong Z. H. Effects of O, H and N passivation on photoluminescence from porous silicon / Z. H. Xiong, L. S. Liao, S. Yuan [at al.] // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 388, № 1. – P. 271-276
92. Buriak J. M. Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces // *Chemical Reviews*. – 2002. – Vol. 102, № 5. – P. 1271– 1306
93. Суворова А.О. Химическое модифицирование поверхности пористого кремния группами полиоксиэтилированных спиртов / А.О. Суворова, С.А. Алексеев, В.Н. Зайцев // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2011. – Т. 2, № 1. – С. 53–60
94. Song J. H. Chemical modification of crystalline porous silicon surfaces / J. H. Song, M. J. Sailor // *Comments on Inorganic Chemistry*. – 1999. – Vol. 21, № 1-3. – P. 69-84

95. Bateman J. E. Alkylation of porous silicon by direct reaction with alkenes and alkynes / J. E. Bateman, R. D. Eagling, D. R. Worrall, [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – Vol. 37, № 19 – P. 2683-2685
96. Letant S. E. Enzyme Immobilization on Porous Silicon Surfaces / S. E. Letant, B. R. Hart, S. R. Kane et al. // *Adv. Mater.* – 2004. – Vol. 16, № 8. – P. 689–693
97. Bessueille F. Assessment of porous silicon substrate for well-characterized sensitive DNA chip implement / F. Bessueille, V. Dugas, V. Vikulov, J. P. Cloarec, E. Souteyrand, and J. R. Martin // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2005. – Vol. 21, № 6. – P. 908-916
98. Jane A. Porous silicon biosensors on the advance / A. Jane, R. Dronov, A. Hodges, H. Nicolas // *Voelcker Trends in Biotechnology*. – 2009. – Vol. 27, № 4. – P. 230 - 239
99. Dohyun K. Protein immobilization techniques for microfluidic assays / K. Dohyun and A. E. Herr // *Biomicrofluidics*. – 2013. – Vol. 7, № 4. – P. 041501-46
100. Khan M. S. Engineering Lipid Bilayer Membranes for Protein Studies / M. S. Khan, N. S. Dosoky and J. D. Williams // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2013. – Vol. 14, № 11. – P. 21561-21597
101. Зубко Є. І. Аналіз технологій багатокomпонентних електронних приладових композицій на основі пористого кремнію / Є. І. Зубко, Є. Я. Швець. // *Металургія*. – 2014. – № 1 (31) . – С. 128 - 135
102. Anglin, E. J. Porous silicon in drug delivery devices and materials / E. J. Anglin, Cheng, L., W. R. Freeman, M. J. Sailor // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2008. – Vol. 60, №11. – 1266–1277
103. Bonanno L. M. Nanostructured porous silicon–polymer-based hybrids: from biosensing to drug delivery / L. M. Bonanno, E. Segal // *Nanomedicine*. – 2011. – Vol. 6, № 10. – P. 1755-1770
104. Исхаков Р. С. Магнитоструктурные исследования ферромагнитных нитей сплава CoNi(P) в матрице пористого кремния /Р. С. Исхаков,

С. В. Комогорцев, Л. А. Чеканова [и др.] // ПЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 7 . – С.1-9

105. Rumpf K. Transition Metals Specifically Electrodeposited into Porous Silicon / K. Rumpf, P. Granitzer, P. Poelt, and H. Krenn // Physica Status Solidi C. – 2009. – Vol. 6, № 7. – P. 1592–1595

106. Badel X. Improvement of an X-ray imaging detector based on a scintillating guides screen / X. Badel, A. Galeckas, J. Linnros [at al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2002. – Vol. 487, № 1-2. – P. 129–135

107. Ozdemir S. The potential of porous silicon gas sensors / S. Ozdemir, J. L. Gole // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2007. – Vol. 11, № 5–6. – P. 92–100

108. Kumar Y. Cathodoluminescence and photoluminescence of swift ion irradiation modified zinc oxide-porous silicon nanocomposite / Y. Kumar, M. Herrer, F. Singh [at al.] // Materials Science and Engineering B. – 2012. – Vol.177, № 16. – P. 1476–1481.

109. Urbach B. Composite Structures of Polyaniline and Mesoporous Silicon: Electrochemistry, Optical and Transport Properties / B. Urbach, N. Korbakov, Y. Bar-David [at al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, № 44. – P. 16586-16592

110. Thakur M. Freestanding macroporous silicon and pyrolyzed polyacrylonitrile as a composite anode for lithium ion batteries / M. Thakur, R. B. Pernites, N. Nitta [at al.] // Chemistry of materials. – 2012. – Vol. 24, № 15. – P. 2998–3003

111. Аксіментьєва О.І. Структура і випромінювальні властивості нанорозмірних композитів поруватий кремній – поліфенілацетилен / О.І. Аксіментьєва, Л.С. Монастирський, В.П. Савчин, П.Й. [и др.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 690-695

112. Dian J. Electrochemical fabrication and characterization of porous silicon / polypyrrole composites and chemical sensing of organic vapors / J. Dian,

M. Konecny, G. Broncova [at al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2013. – Vol. 8. – P. 1559-1572

113. Антропов И. М. Влияние адсорбции парабензохинона на магнитные свойства наноструктурированного кремния / И. М. Антропов, А. С. Семисалова, Е.А. Константинова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, № 9. – С. 1143-1145

114. Сорокин Л.М. Низкотемпературные свойства нанокompозита пористый кремний–индий / Л. М. Сорокин, А. В. Фокин, А. Е. Калмыков, А. В. Черняев // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, № 17. – С. 24-30

115. Болотов В.В. Получение слоев нанокompозита por-Si/SnO_x для газовых микро- и наносенсоров / В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С. Н. Несов [и др.] // ФТП. – 2011. – Т. 45, № 5. – С. 702 – 707

116. Xu H. J. Preparation, structural and photoluminescent properties of CdS/silicon nanoporous pillar array / Hai Jun Xu and Xin Jian Li // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19, № 5. – P. 056003 (7)

117. Belogorokhov A. I. Optical characterization of porous silicon embedded with CdSe nanoparticles / A. I. Belogorokhov, L. I. Belogorokhova, A. Pérez-Rodríguez [at al.] // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol.73, № 19. – P. 2766-2768

118. Murzina T. V. Tunable ferroelectric photonic crystals based on porous silicon templates infiltrated by sodium nitrite / T. V. Murzina, F.Yu. Sychev, I. A. Kolmychek, and O. A. Aktsipetrov // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90, № 16. – 161120 (3)

119. Жарова Ю.А. Технология получения гетеропереходов в решетке двумерного фотонного кристалла на основе макропористого кремния / Ю. А. Жарова, Г.В. Федулова, Е.В. Астрова [и др.] // ФТП. – 2007. – Т. 45, № 8. – С. 1136-1143

120. Пирятинский Ю. П. Усиление флуоресценции пористого кремния при насыщении жидким кристаллом / Ю. П. Пирятинский, Л. А. Долгов, О. В. Ярощук [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 108, № 1. – С. 75–84

121. Dwivedi V.K. Controlled emission from dye saturated single and coupled microcavities / V.K. Dwivedi, K. Pradeesh, G. Vijaya Prakash // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257, № 8. – P. 3468–3472

122. Иванников С.Н. Особенности фотоэмиссии органических красителей в матрице пористого кремния С.Н. Иванников, И.В. Кавецкая, В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин // *Письма в ЖТФ*. – 2012. – том 38, вып. 23. – С. 77-82

123. Chouket A. Energy transfer in porous-silicon/laser-dye composite evidenced by polarization memory of photoluminescence / A. Chouket, H. Elhouichet, M. Oueslati [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91, № 21. – P. 211902 (3)

124. Зайцев В.Б. Особенности взаимодействия адсорбированных органических молекул с матрицей пористого кремния / Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Рябчиков Ю.В. // *Структура и динамика молекулярных систем*. – 2003. – Вып. X, № 3. – С. 37-40

125. Chou C.M. Quantum dot-doped porous silicon metalsemiconductor metal photodetector / Chia-Man Chou, Hsing-Tzu Cho, Vincent Hsiao [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol. 7:291 doi:10.1186/1556-276X-7-291

126. Liu C. Enhancement of QDs' fluorescence based on porous silicon Bragg mirror / C. Liu, Z. Jia, X. Lv [et al.] // *Physica B*. – 2015. – Vol. 457. – P. 263–268

127. Mason B. A. Combustion Performance of Several Nanosilicon-Based Nanoenergetics / B. A. Mason, L. J. Groven, S. F. Son // *Journal of Propulsion and Power*. – 2013. – Vol. 29, № 6. – P. 1435-1444

128. Clément D. Highly explosive nanosilicon-based composite materials / D. Clément, J. Diener, E. Gross [et al.] // *Phys. stat. sol. (a)*. – 2005. – Vol. 202, № 8. – P. 1357–1364

129. Агафонова Е.А. Влияние термического окисления на перенос носителей заряда в наноструктурированном кремнии / Е.А. Агафонова,

М. Н. Мартышов, П. А. Форш [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, № 3. – С. 367–371

130. Baker C. Interface Modifications of Porous Silicon for Chemical Sensor Applications / C. Baker, J.L. Gole // JSM Nanotechnol & Nanomedicine. – 2014. – Vol. 2, № 1. – P. 1021(1-11)

131. De Horikawa T. Capillary condensation of adsorbates in porous materials / T. de Horikawa, D. D. Do, D. Nicholson // Advances in Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 169, № 1. – P. 40–58

132. Dang-Vu T. Characterization of porous materials by capillary rise method / T. Dang-Vu, J. Hupka // Physicochemical Problems of Mineral Processing. – 2005. – Vol. 39. – P. 47-65

133. Жаркий С.М. Исследование слоев пористого кремния лазерным ультразвуковым методом / С. М. Жаркий, А. А. Карабутов, И. М. Пеливанов [и др.] // ФТП. – 2003. – том 37, № 4. – С. 485 – 489

134. Liyanage C.N. Functionalization of a porous silicon impedance sensor / C.N. Liyanage, D.J. Blackwood // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 550. – P. 677–682

135. Coffey, J.L. Porous silicon-based scaffolds for tissue engineering and other biomedical applications / J.L. Coffey, M.A. Whitehead, D.K. Nagesha [et al.] // Phys. Status Solidi A. Appl. Res. – 2005. – Vol. 202, № 8. – P. 1451–1455

136. Bageshwar D. V. Photoacoustic spectroscopy and its applications – a tutorial review / D. V Bageshwar, A.S. Pawar, V. V Khanvilkar [et al.] // Eurasian Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 5, № 2. – P. 187–203

137. Tam A. C. Applications of Photoacoustic Sensing Techniques / A. C. Tam // Reviews of Modern Physics. – 1986. – Vol. 58, № 2. – P. 381-431

138. Bell A.G. Upon the production of sound by radiant energy / A.G. Bell // Philosophical Magazine. – 1881. – Vol. 11, № 5. – P. 510–528

139. Rosencwaig A. Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment / A. Rosencwaig, A. Gersho // Science. – 1975. – Vol. 190, № 4214. – P. 556–557

140. Rosencwaig A. Theory of the photoacoustic effect with solids / A. Rosencwaig, A. Gersho // *Journal of Applied Physics*. – 1976. – Vol. 47, № 1. – P. 64–69
141. Adams M. J. Analytical Optoacoustic Spectrometry Part III. The Optoacoustic Effect and Thermal Diffusivity / M. J. Adams and G. F. Kirkbright // *Analyst*. – 1977. – Vol. 102, № 1213. – P.281-292
142. Merté B. Thermal diffusivity of polymer foils - semicrystalline petp and pe - as a function of drawing / B. Merté, P. Korpiun, E. Lüscher // *Journal de Physique Colloques C6*. – 1983. – Vol. 44, № 10. – P. C6-463 – C6-467
143. Винокуров С. А. Оптико-акустическое определение теплофизических характеристик II / С. А. Винокуров // *Инженерно-физический журнал*. – 1985. – Т. 49, №1. – С. 72-77
144. Korpiun P. Photoacoustic method for the measurement of the thermal diffusivity of drawn foils / P. Korpiun, B. Merte, G. Fritsch [et al.] // *Colloid and Polymer Science*. – 1983. – Vol. 261, № 4. – P. 312 -318
145. Korpiun P. On the Thermodynamics of the Photoacoustic Effect of Condensed Matter in Gas Cells / P. Korpiun, B. Btichner // *Appl. Phys. B*. – 1983. – Т. 30, № 3. – 121-129
146. Charpentier P. Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the 'drum effect' / P. Charpentier, F. Lepoutre, L. Bertrand // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – Vol. 53, № 1. – P. 608–614
147. Perondi L.F. Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of the thermoelastic sample bending / L.F. Perondi, L.C.M. Miranda // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 62, № 7. – P. 2955 – 2959
148. Luković D. Photoacoustic properties of single crystal PbTe(Ni) /D. Luković, P.M. Nikolić, S. Vujatović, S. Savić, D. Urošević // *Science of Sintering*. – 2007. – Vol. 39, № 2. – P.161-167
149. Nikolić P.M. Far infrared and photoacoustic characterization of iodine doped PbTe / P. M. Nikolić, K. M. Paraskevopoulos, O. S. Aleksić,

M. Radovanović, M. V. Nikolić // *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*. – 2012. – Vol. 6, № 3-4. – P. 352 - 356

150. Laser generation and detection of longitudinal and shear acoustic waves in a diamond anvil cell / N. Chigarev, P. Zinin, L.-C. Ming [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93, № 18. – P. 181905(1–3)

151. Zhang F. Bulk-wave and guided-wave photoacoustic evaluation of the mechanical properties of aluminum/silicon nitride double-layer thin films / F. Zhang, S. Krishnaswamy, C.M. Lilley // *Ultrasonics*. – 2006. – Vol. 45, № 1-4. – P. 66-76

152. Собственные моды колебаний пьезодатчика фотоакустического микроскопа и их вклад в позиционную чувствительность / Г.И. Булах, Р.М. Бурбело, А.Л. Гуляев [и др.] // *Журнал технической физики*. – 1992. – Vol. 62, № 10. – P. 86–93

153. Jackson W. Piezoelectric photoacoustic detection: Theory and experiment / W. Jackson, N. M. Amer // *Journal of Applied Physics*. – 1980. – Vol. 51, № 6. – P. 3343–3353

154. Blonskij I. V. Thermal diffusivity of solids determination by photoacoustic piezoelectric technique / I.V. Blonskij, V.A. Tkhoryk, M.L. Shendeleva // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 79, № 7. – P. 3512–3516

155. Sun Q. A Modified Photoacoustic Piezoelectric Model for Thermal Diffusivity Determination of Solids / Q. Sun, C. Gao, B. Zhao [et al.] // *International Journal of Thermophysics*. – 2010. – Vol. 31, № 6. – P. 1157–1164

156. Zhao B. Thermal Diffusivity of Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steel Determined by the Time Domain Photoacoustic Piezoelectric Technique / B. Zhao, Y. Wang, C. Gao [et al.] // *International Journal of Thermophysics*. – 2014. – Springer, US. – P. 1-6. [Электрон. ресурс]. – Режим доступа до журнала: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10765-014-1661-x>

157. Shen Q. Characterization of thermal properties of porous silicon film/silicon using photoacoustic technique / Q. Shen, T. Toyoda // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2002. – Vol. 69, № 3. – P. 1067–1073

158. Benedetto G. Evaluation of thermal conductivity of porous silicon layers by a photoacoustic method / G. Benedetto, L. Boarino, R. Spagnolo // *Appl. Phys. A.* – 1997. – Vol. 64, № 2. – P. 155-159

159. Obraztsov, A. N Optical absorption in porous silicon studied by photoacoustic spectroscopy / Obraztsov, A. N.; Okushi, H.; Watanabe, H.; Timoshenko, V. Y. // *Physica Status Solidi B.* – 1997. – Vol.203, № 2. – 565-569.

160. Образцов А.Н. Сравнительное исследование оптических свойств пористого кремния и оксидов SiO и SiO₂ / А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко, Х. Окуши, Х. Ватанабе // *ФТП.* – 1999. – Т. 33, № 3. – С. 322-326

161. Blonskij I. V The photoacoustic effect in porous silicon: Peculiarities of its manifestation and its application to the investigation of optical and thermal properties of materials / I. V. Blonskij, M. S. Brodyn, V. A. Tkhoryk [et al.] // *Semiconductor Science and Technology.* – 1997. – Vol. 12, №1. – P. 11-18

162. Shen Q. The influence of chemical post-etching and UV irradiation on the optical absorption and thermal diffusivity of porous silicon studied by photoacoustic technique / Q. Shen, M. Inoguchi, T. Toyoda // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 499, № 1–2. – P. 161–167

163. Toyoda T. Degradation effect of porous silicon on photoacoustic and photoluminescence signal intensities with photoexcitation / T. Toyoda, R. Torai // *Thin Solid Films.* – 2003. – Vol. 438–439. – P. 137–141

164. Amato G. Thermal Characterization of Porous Silicon Membranes / G. Amato, R. Angelucci, G. Benedetto, L. Boarino, L. Dori, P. Maccagnani, A.M. Rossi, R. Spagnolo. // *Journal of Porous Materials.* – 2000. – Vol. 7, № 1-3. – P. 183-186

165. Behzad K. Preparation and Thermal Characterization of Annealed Gold Coated Porous Silicon / K. Behzad, W. M. M. Yunus, Z. A. Talib [at al.] // *Materials.* – 2012. – Vol. 5, № 1. – P. 157-168

166. Recio-Sánchez G. Nanostructured copper/porous silicon hybrid systems as efficient sound-emitting devices / G. Recio-Sánchez, K. Namura, M. Suzuki, R.

J. Martín-Palma // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – Vol. 9, № 1. – P. 487 (1-6)

167. Sekak K. A. Photoluminescence and photoacoustic effect of erbium-doped porous silicon nanostructure / K. A. Sekak, S. Abdullah, S. Paiman [at al.] // *International Journal of Nanoscience*. – 2006. – Vol. 5, № 4-5. – P. 599-604

168. Podymova N. B. Laser optoacoustic method of local porosity measurement of particles reinforced composites / N. B. Podymova, A. A. Karabutov, L. I. Kobeleva and T. A. Chernyshova // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2011. – Vol. 278, № 1. – P. 012038 (1-4)

169. George D. Thermal characterization of doped polyaniline and its composites with CoPc Sajan / D. George, S. Saravanan, M. R. Anantharaman, S. Venkatachalam, P. Radhakrishnan, V. P. N. Nampoore, and C. P. G. Vallabhan // *Phys. Rev. B*. – 2004. – Vol. 69, № 23. – P. 235201(5)

170. George S. D. Thermal characterization of nanocrystalline porous CePO₄ ceramics / S. D. George, R. Kompan, K. G. K. Warriar [at al.] // *Philosophical Magazine*. – 2010. – Vol. 90, № 6. – P. 717-729

171. Gonz'alez G. Thermal diffusion of a two layer system / G. Gonz'alez de la Cruz and Yu. G. Gurevich // *Phys. Rev. B*. – 1995. – Vol. 51, № 2. – P. 2188 – 2201

172. Lucio J.L. On the thermal properties of two-Layer system / J.L. Lucio, J.J. Alvarado-Gil, O. Zelaya-Angel, H. Vargas // *Phys. Stat. Sol. (A)*. – 1995. – Vol. 150, № 2. – P. 695-698

173. Гуревич Ю.Г. Ефективна теплопровідність двошарових структур у фото термічних явищах / Ю.Г. Гуревич, І.М. Лашкевич, Г.М. Логвінов // *Науковий вісник Чернівецького університету*. – 2002. – Вип. 133. Фізика. Електроніка.

174. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. — М.: Энергия, 1974. — 264с.

175. Da Cruz C. A. Molecular dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires: Influence of

interatomic potentials and boundary conditions / C. A. Da Cruz, K. Termentzidis, P. Chantrenne, and X. Kleber // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110, № 3. – P. 034309 (1-8)

176. Кристенсен Р. Введение в механику композитов / Р. Кристенсен. – М.: Мир, 1982. – 334 с.

177. Derjaguin B.V. Thermal expansion of water in fine pores / B.V. Derjaguin, V.V. Karasev, E.N. Khromova // *J. Colloid Interface Sci.* –1986. – Vol. 109, № 2. – P. 586-587

178. Clyne T.W. Residual stresses in surface coatings and their effects on interfacial debonding / T.W. Clyne // *Key Engineering Materials (Switzerland).* – 1996. – Vol. 116–117. – P. 307–330

179. Муштари Х.М. Об области применимости приближенной теории Кирхгофа–Лява / Х.М. Муштари // *ПММ.* – 1947. – Т. 2, № 5. – С. 517–520

180. Новожилов В.В. О погрешности гипотез Кирхгофа–Лява в теории оболочек / В.В. Новожилов, Р.М. Финкельштейн // *ПММ.* – 1943. – Т. 7, № 5. – С. 323–330

181. Лурье А.И. Общая теория упругих тонких оболочек // *ПММ.* – 1940. – Т. 4, № 2. – С. 7–34

182. Samson E. Modeling ion and fluid transport in unsaturated cement systems in isothermal conditions / E. Samson, J. Marchand, K.A. Snyder, J.J. Beaudoin // *Cement and Concrete Research.* – 2005. – Vol. 35, № 1. – P. 141–153

183. Galimov A. Yu. Features of High-Viscosity Fluid Flow Through a Porous Medium Heated by Electromagnetic Radiation / A. Yu. Galimov and I. L. Khabibullin // *Fluid Dynamics.* – 2000. – Vol. 35, № 5. – 2000. – P. 725-733

184. Lysenko V. Gas permeability of porous silicon nanostructures / Vol. Lysenko, J. Vitiello, B. Remaki, and D. Barbier // *Physical Review.* – 2004. – Vol. 70, № 1. – P. 017301(4)