

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА
ШЕВЧЕНКА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА
ШЕВЧЕНКА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЧЕПЕЛА ЛЕСЯ ІГОРІВНА

УДК 536.3; 538.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОСОБЛИВОСТІ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОЗИТИВ З РОЗВИНУТИМ ІНТЕРФЕЙСОМ**

спеціальність 104 Фізика та астрономія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктор філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Л.І. Чепела

Науковий керівник доктор фіз.-мат. наук, професор

Боровий Микола Олександрович

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Чепела Л.І. Особливості теплофізичних властивостей нанорозмірних композитів з розвинутим інтерфейсом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктор філософії за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія» (10–Природничі науки). – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2024.

У **вступі** обґрунтовано актуальність, сформульовано мету, об'єкт та предмет дослідження, зазначена наукова новизна отриманих результатів та їх практичне значення. Вказано методи досліджень у дисертаційній роботі та особистий внесок здобувача, наведені данні про апробацію роботи та публікації авторки.

У **першому розділі** розглядається аналіз фотоакустичних та фототермічних явищ як ключових інструментів для вивчення фізичних властивостей наноматеріалів. Описані основні принципи цих явищ, їхні особливості в залежності від матеріалів, що вивчаються, та методи дослідження, такі як фотоакустичне дослідження та комбінаційне розсіювання світла, для отримання інформації про теплові та акустичні характеристики наноматеріалів. Також розглянуті відомі методи отримання наноструктур, зокрема, поруватого кремнію та нанониток, з фокусом на таких методах, як хімічне травлення та метод пара–рідина–тверде тіло. Дано огляд літературних даних щодо фізичних характеристик фотоакустичного перетворення в наноструктурах та вплив нагріву на спектр комбінаційного розсіяння світла в поруватих зразків кремнію, а також висвітлено важливість проведення власних експериментальних досліджень теплопереносу в нанокompозитах, таких як поруватий кремній з рідинними наповнювачами, кремнієві нанонитки та кремнієві мультишарові структури, за допомогою фотоакустичних методів та комбінаційного розсіювання світла.

У **другому розділі** дисертаційної роботи розглядаються етапи виготовлення, структура та характеристика досліджуваних наноструктурних матеріалів. Описані виготовлення структурних модифікацій, зокрема травлення мезопоруватого кремнію, створення мультишарового кремнію (з або без механічного змішування хімічного розчину), кремнієвих наноструктур та масивів кремнієвих нанониток, а також синтез іонних рідин та створення нанокомпозиту "поровата матриця/рідина".

Здійснена характеристика морфологічної структури поруватої матриці кремнію за допомогою різноманітних методів, таких як сканувальна електронна мікроскопія, що надає важливі дані про форму та розміри пор у матриці. Це є важливим для визначення основних параметрів матриці, які впливають на фізичні властивості та можливості взаємодії з іншими компонентами нанокомпозиту. Визначено густину та питому теплоємність іонних рідин.

Описано процедури створення наноструктурних композитів: заповнення поруватої матриці рідиною. Для мультишарових зразків модифікованого кремнію обрано нелетку рідину (технічне масло), а для зразків мезопоруватого кремнію використано дві імідазоліє та одну амоній іонну рідину. Ступінь заповнення поруватої матриці рідиною становив не менше 95%.

У **третьому розділі** досліджено особливості фототермічного перетворення в мультишарових поруватих кремнієвих системах. Експерименти проводилися на зразках з періодичним розподілом оптичних властивостей. Запропонована модель, яка дозволяє визначити просторовий розподіл джерел тепловиділення та температури при поглинанні модульованого світла, продемонструвала, що глибина генерації джерел тепла залежить від поруватості та діелектричних характеристик окремих шарів кремнію та інших факторів. Експериментальна амплітудно-частотна залежність була відповідно підігнана до розробленої моделі для вилучення теплопровідності багат шарових структур. Цей підхід успішно використовувався при декількох

довжинах хвиль збудження, що сприяло мінімізації середнього квадрата і підвищенню точності отриманих значень.

У **четвертому розділі** проведено характеристику двох імідазолієвих та однієї амонійної іонних рідин за допомогою методів диференціальної сканувальної калориметрії та фотоакустичного методу з п'єзоелектричною реєстрацією. Експериментально визначені амплітудно-частотні характеристики фотоакустичного сигналу газомікрофонним методом в композитах на основі поруватого кремнію, які були заповнені імідазолієвими та амонійними іонними рідинами. Застосовано метод критичної частоти для визначення теплопровідності цих композитів та поруватого кремнію без додаткових наповнювачів.

У **п'ятому розділі** досліджуються залежності теплофізичних параметрів кремнієвих нанониток використовуючи метод комбінаційного розсіяння світла. У цьому контексті встановлено важливий зв'язок між положенням спектральної лінії кремнію, зміною температури зразка та потужністю лазера. Запропоновано модель теплопереносу в масиві квантових ниток на монокристалічній кремнієвій підкладці, а результати чисельних розрахунків представлено для анізотропного та ізотропного наближень. Експериментально визначено тепловий опір та коефіцієнти теплопровідності масивів кремнієвих нанониток з урахуванням їхніх фізичних характеристик, таких як морфологія, орієнтація поверхні, легування та електричний опір пластини. Розроблено модель теплопереносу в масиві кремнієвих квантових ниток, що базується на чисельних розрахунках для різних наближень розподілу теплопровідності. Ця модель дозволяє краще розуміти розподіл температури в зразках та визначати тепловий опір в залежності від коефіцієнтів теплопровідності. Отримані експериментальні дані були використані для корегування вихідних параметрів модельних розрахунків та порівняння їх з теоретичними значеннями.

Ключові слова: кремній, наносистеми, нанокомпозити, теплопровідність, фотоакустичні та фототермічні явища, фотоакустичний метод, іонні рідини,

порувата матриця, лазер, лазерне-індуковане збурення, комбінаційне розсіювання світла.

ABSTRACT

Chepela L.I. Features of thermophysical properties of nanoscale composites with a developed interface. – Qualifying scientific work on the rights of a manuscript.

Thesis for obtaining the Doctor of Philosophy degree in the specialty 104 – "Physics and Astronomy" (10 –Natural Sciences) – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2024.

In the **introduction**, was substantiated the relevance, formulated the purpose, object and subject of the study, indicated the scientific novelty of the results and their practical significance. The methods of research used in the thesis and the personal contribution of the applicant are indicated, as well as data on the approbation of the work and the author's publications.

The **first chapter** analyzes photoacoustic and photothermal phenomena as key tools for studying the physical properties of nanomaterials. The main regularities of these phenomena, their peculiarities according to the materials under study, and research methods for obtaining information on the thermal and acoustic characteristics of nanomaterials, such as photoacoustic microscopy and Raman scattering, are described. Also, familiar methods for producing nanostructures, such as disrupted silicon and nanofibers, are reviewed, with a focus on methods such as chemical etching and the vapor-liquid-solid method. A review of the literature on the physical characteristics of photoacoustic conversion in nanostructures and the effect of heating on the Raman spectra of porous silicon samples is given. The importance of conducting our own experimental studies of heat transfer in such nanocomposites as porous silicon with liquid fillers, silicon nanowires, and silicon multilayer structures using photoacoustic methods and Raman scattering is highlighted.

The **second chapter** of the thesis was discussed the stages of manufacturing, structure, and characterization of the studied nanostructured materials. The fabrication of structural modifications, in particular, etching of mesoporous silicon, formation of multilayer silicon (with or without mechanical mixing of the chemical solution), silicon nanostructures and arrays of silicon nanowires, as well as the synthesis of ionic liquids and the creation of a porous matrix/liquid nanocomposite are described.

The morphological structure of the porous silicon matrix was characterized using such methods as scanning electron microscopy, which provides important data on the shape and size of the pores in the matrix. This is important for determining the main parameters of the matrix, which have an influence on the physical properties and the possibility of interaction with other components of the nanocomposite. The density and specific heat capacity of ionic liquids were determined.

The procedures for filling the porous matrix with liquid are described. For multilayered samples of modified silicon, a non-volatile liquid (industrial oil) was chosen, and for samples of meso-porous silicon, two imidazolium and one ammonium ionic liquids were used. The degree of filling of the porous matrix with liquid was at least 95%.

In the **third chapter**, the features of photothermal conversion in multilayer porous silicon systems are investigated. The experiments were performed using samples with a periodic distribution of optical properties. The model was proposed for determining the spatial distribution of heat sources and temperature during the absorption of modulated light, showing that the depth of heat source generation depends on the porosity and dielectric characteristics of individual silicon layers and other factors. The experimental amplitude-frequency dependence was fitted to the developed model to obtain the thermal conductivity of multilayered structures. This approach was successfully used at several excitation wavelengths, which helped to minimize deviations and improve the accuracy of the obtained values.

In the **fourth chapter**, it was characterized two imidazolium and one ammonium ionic liquids using differential scanning calorimetry and the photoacoustic method with piezoelectric recording. The amplitude-frequency characteristics of the photoacoustic signal were experimentally determined using the gas microphone method in composites based on porous silicon filled with imidazolium and ammonium ionic liquids. The critical frequency method was used to determine the thermal conductivity of these composites and porous silicon without additional fillers.

In the **fifth chapter**, the dependence of the thermophysical parameters of silicon nanoribbons was studied using the method of Raman scattering. In this context, the relation between the position of the silicon spectral line, the change in sample temperature, and the laser power is determined. A model of heat transfer in an array of quantum wires on a single-crystal silicon substrate is proposed, and the results of numerical calculations are presented for the anisotropic and isotropic approximations. The thermal resistance and thermal conductivity coefficients of the silicon nanowire arrays were experimentally determined taking into account their physical characteristics, such as morphology, surface orientation, doping, and electrical resistance of the wafer. A model of heat transfer in an array of silicon quantum nanowires based on numerical calculations for various approximations of the thermal conductivity distribution has been developed. This model allows us to better understand the temperature distribution in the samples and determine the thermal resistance depending on the thermal conductivity coefficients. The obtained experimental data were used to correct the initial parameters of the model calculations and compare them with theoretical values.

In **conclusion**, eight main conclusions are presented that fully represent the main results and scientific novelty of the research performed in this thesis.

Key words: silicon, nanosystems, nanocomposites, thermal conductivity, photoacoustic and photothermal phenomena, photoacoustic technique, ionic liquids, porous matrix, laser, laser-induced excitation, Raman scattering.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. K. Dubyk, L. *Chepela*, P. Lishchuk, A. Belarouci, D. Lacroix, M. Isaiev. Features of photothermal transformation in porous silicon based multilayered structures. *Applied Physics Letters* – 2019 – Vol. 115(2). – 021902 (квартиль Q1)
doi:10.1063/1.5099010
https://jnep.sumdu.edu.ua/en/full_article/3084
2. L. *Chepela* P. Lishchuk, V. Shevchenko, V. Kuryliuk, E. Polishchuk, A. Kuzmich, P. Teselko, I. Matushko, M. Borovyi. Fabrication and Photoacoustic Characterization of Multilayered Structures Based on Porous Silicon. "2022 *IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2022, pp. 178-181
doi: 10.1109/ELNANO54667.2022.9927023,
<https://ieeexplore.ieee.org/document/9927023>
3. P. Lishchuk L. *Chepela*, E. Polishchuk, V. Shevchenko, V. Kuryliuk, M. Borovyi, D. Lacroix, M. Isaiev. Investigation of Thermal Transport Properties of Multilayer Porous Silicon Based Hybrid Nanostructures by Photoacoustic Technique. 2022 *IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Krakow, Poland, 2022, pp. 01-04
doi: 10.1109/NAP55339.2022.9934682,
<https://ieeexplore.ieee.org/document/9934682>
4. P. Lishchuk, A. Vashchuk, S. Rogalsky, L. *Chepela*, M. Borovyi, D. Lacroix, Isaiev M. Thermal transport properties of porous silicon filled by ionic liquid nanocomposite system. *Scientific Reports* – 2023 – Vol. 13(1). – 5889. (квартиль Q1)

doi: 10.1038/s41598-023-32834-8. PMID: 37041312; PMCID: PMC10090056,
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/37041312/>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Photothermal transformation in the porous silicon-based brag mirrors. *L. Chepela*, P. Lishchuk, V. Kuryliuk, A. Kuzmich, M. Borovyi. 31st International Materials Research Congress, August 13 – 18, 2023 Cancun, Mexico, Book of abstracts, P.2-3.
6. Photothermal transformation in silicon based nanomaterials. *L. Chepela*, P. Lishchuk, A. Kuzmich, M. Borovyi, M. Isaiev. 11th International Conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), August 16 – 19, Bukovel, Ukraine, Book of abstracts, P.182.
7. Thermal conductivity study of nanocomposite system «porous silicon and liquid». *L. Chepela*, P. Lishchuk, A. Vashchuk, S. Rogalsky, M. Borovyi, D. Lacroix, M. Isaiev. Workshop on Digitalization and Automation Boost Energy Materials Research 2024, January 24 – 25, Rome, Italy, Book of abstracts, P.22.

ЗМІСТ

ВСТУП	13
Розділ 1. Особливості фотоакустичних та фототермічних явищ в нанокомпозитних системах (огляд літератури)	24
1.1. Фототермічні та фотоакустичні явища	24
1.1.1. Фотоакустичний та фототермічний ефекти при лазерному опроміненні ..	25
1.1.2. Фотоакустичний газомікрофонний метод	28
1.1.3. Формування фотоакустичного сигналу в твердих тілах п'єзоелектричним методом	32
1.1.4. Метод комбінаційного розсіювання світла	36
1.2. Нанокомозитні системи та їх фізичні властивості	39
1.2.1. Методи виготовлення та характеристика поруватого кремнію	42
1.2.2. Методи виготовлення кремнієвих нанониток	44
1.3. Особливості фотоакустичного перетворення в поруватих нанокомпозитних системах	46
1.3.1. Тепловий транспорт у наносистемах з рідинами	46
1.3.2. Теплофізичні властивості нанорозмірних композитів	48
1.3.3. Вплив нагріву поруватих зразків кремнію на спектр комбінаційного розсіяння світла	50
Висновки до розділу 1	52
Розділ 2. Методика виготовлення зразків	54
2.1. Виготовлення нанониток та кремнієвих наноструктур	54
2.2. Виготовлення поруватої матриці кремнію	56

	11
2.3. Синтез іонних рідин.....	62
2.4. Методи дослідження фізичних властивостей рідин як наповнювачів поруватої матриці.....	64
2.5. Нанокompозитні системи на основі наноструктурованого кремнію, заповненого рідиною	69
Висновки до розділу 2	71
Розділ 3. Процеси теплопереносу та теплотранспортні властивості мультишарових наноструктурних систем	73
3.1. Експериментальний стенд для дослідження особливостей фотоакустичного перетворення.....	73
3.2. Моделювання фотоакустичного відгуку в мультишаровій структурі	76
3.3. Моделювання джерел тепловиділення	79
3.4. Фотоакустична характеристика мультишарових структур на основі пористого кремнію без наповнювача	90
3.5. Фотоакустична характеристика мультишарових структур на основі пористого кремнію з наповнювачем	93
Висновки до 3 розділу	95
Розділ 4. Теплотранспортні властивості наноструктурних композитів на основі поруватого кремнію з іонними рідинами	97
4.1. Фотоакустична комірка для п'єзоелектричної реєстрації сигналів.....	97
4.2. Моделювання фотоакустичного сигналу п'єзоелектричним методом для рідин	98
4.3. Теплофізичні характеристики іонних рідин при п'єзоелектричній реєстрації фотоакустичних сигналів	101

4.4. Теплопровідність композитних систем «поруватий кремній – іонна рідина»	104
Висновки до 4 розділу	112
Розділ 5. Особливості теплового транспорту В масивах кремнієвих нанониток різної морфології	114
5.1. Визначення теплових характеристик масивів кремнієвих нанониток методом комбінаційного розсіяння світла	114
5.2. Оптичні властивості масивів кремнієвих нанониток	117
5.3. Моделювання теплопереносу в масивах кремнієвих нанониток	119
5.4. Теплові параметри масивів кремнієвих нанониток	121
Висновки до розділу 5	124
ВИСНОВКИ.....	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	131

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження теплотранспортних властивостей нанокompозитних структур та вихідних компонентів, таких як матриці поруватого кремнію та різні наповнювачі, є важливим напрямом досліджень наносистем, що відкриває можливості для розробки та створення новітніх конструкційних наноматеріалів та приладів на їх основі. Однією з ключових вимог для нанорозмірних пристроїв є можливість ефективного управління тепловим транспортом, особливо для сучасних високошвидкісних та потужних пристроїв обробки та передачі інформації, які виявляють тенденцію до значного самонагрівання. Забезпечення їх стабільної та надійної роботи вимагає критичного відведення тепла з активної зони. З іншого боку, для термоелектричних пристроїв важливе ефективне збереження різниці температур між полюсами системи, що можливо за умови суттєвого зниження теплових потоків між холодним та гарячим полюсами пристрою. Нанокompозити, що складаються з матриці поруватого кремнію та наповнювачів з різними тепловими характеристиками - від іонних рідин та масел до наночастинок та нанотрубок, належать саме до тих систем, в яких існують значні можливості варіювання теплових параметрів. Тому актуальною є задача визначення механізмів керованого впливу на характер та параметри теплового транспорту в наноструктурованих композитних системах різної морфології на основі поруватого кремнію з метою отримання наноструктур з необхідними тепловими характеристиками. Розв'язок такої задачі важливий і для з'ясування фундаментальних закономірностей процесів теплопереносу в наносистемах поруватого кремнію різної геометрії за умови розвиненого теплового контакту з наповнювачами.

Загалом, розуміння механізмів теплопереносу в наноструктурованих кремнієвих композитах, зокрема, на нанорівні, та визначення їх теплотранспортних

характеристик відкриває перспективи для вдосконалення технологій створення сучасних енергоефективних та термостабільних конструкційних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні експериментальні дослідження проводились в рамках тематики НДЛ «Фізичне матеріалознавство твердого тіла» кафедри загальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка. У роботі представлено результати досліджень, отриманих у рамках двох держбюджетних НДР, а саме: № 18БФ051-01м: «Особливості фототермічних та фотоакустичних процесів в низькорозмірних напівпровідникових системах на основі кремнію» (№ держ. реєстрації 0118U000242); № 22БФ051-05: «Особливості термо-, фотоелектричного та фототермоакустичного відгуку метал-фулеренових та гібридних нанокompозитів з інтерфейсом «тверде тіло/рідина», виготовлених на основі поруватих матриць» (№ держ. реєстрації 0122U001953);

Метою дисертаційної роботи було встановлення фізичних закономірностей та характеристик процесів теплопереносу в нанокompозитних системах з розвиненим інтерфейсом на основі поруватого кремнію – в мультишарових структурах, системах з іонними рідинами та масивах кремнієвих нанониток.

У відповідності з поставленою метою були сформульовані **наступні завдання:**

1. Створити експериментальний стенд для дослідження теплопровідності та теплового опору наноструктурованих кремнієвих композитів з розвиненою поверхнею фотоакустичним методом з газомікрофонною та п'єзоелектричною реєстрацією інформативного сигналу.

2. Виконати експериментальне дослідження амплітудно-частотних характеристик фотоакустичного відгуку в мультишарових кремнієвих структур та кремнієвих композитів з іонними рідинами. Визначити теплові характеристики композитів за експериментальними даними та результатами моделювання теплопереносу в таких композитах.
3. Розробити модель теплового транспорту в мультишарових кремнієвих структурах та кремнієвих композитах з іонними рідинами з використанням чисельного методу кінцевих елементів. За даними моделювання та результатами фотоакустичного експерименту з'ясувати механізми переносу тепла в наноструктурованих композитах.
4. Відпрацювати методику експериментального визначення теплових характеристик масивів кремнієвих нанониток методом комбінаційного розсіювання світла. Визначити теплові параметри масивів кремнієвих нанониток за характеристиками спектрів комбінаційного розсіювання світла.
5. Виконати моделювання теплопереносу в масивах кремнієвих нанониток методом кінцевих елементів. З порівняння експериментальних даних та створеної моделі визначити механізм переносу тепла в масивах кремнієвих нанониток та їх теплові параметри.

Об'єкт дослідження: процеси теплопереносу в нанокompозитних системах з розвиненим інтерфейсом на основі поруватого кремнію, а саме, в мультишарових структурах, композитах з іонними рідинами та масивах кремнієвих нанониток.

Предмет дослідження: фізичні закономірності теплового транспорту в наноструктурованих системах на основі поруватого кремнію; вплив теплофізичних характеристик, просторової будови, структурної досконалості та взаємодії кремнієвих і рідинних компонентів на теплові параметри створених наноструктурованих композитних систем.

Методи дослідження, застосовані в роботі:

- фотоакустичні методи з п'єзоелектричною та газомікрофонною реєстрацією;
- метод комбінаційного розсіяння світла;
- сканувальна електронна мікроскопія;
- диференціальна скануюча калориметрія, гравіметричні методи;
- методи моделювання: метод кінцевих елементів, метод ефективного середовища;
- електрохімічні методи отримання наноструктур кремнію.

В результаті виконання дисертаційної роботи отримано ряд нових наукових результатів. **Наукова новизна** результатів полягає в наступному:

- експериментально встановлено, що теплопровідність мультишарових нанокompозитів поруватого кремнію в 2 – 4 рази менша за теплопровідність, визначену як суму теплових опорів окремих компонентів, що свідчить про виникнення значного додаткового теплового опору, який визначається станом теплового контакту поверхонь;
- теоретично показано, що в мультишарових нанокompозитах поруватого кремнію глибина генерації теплових джерел збуджуючим лазерним випроміненням залежить від поруватості та діелектричних характеристик окремих шарів кремнію,

а також від довжини хвилі світла, обмежуючись 6 – 10 шарами кремнію для світла з довжиною хвилі 430 нм та досягаючи 40 – 60 шарів для довжини хвилі 680 нм;

- виявлено, що при заповненні мультишарових композитів рідиною (технічне масло) теплопровідність гібридних систем зростає на 40 – 45% порівняно з незаповненими композитами через додаткову теплопровідність рідини при заповненні пор та покращення теплового контакту між рідиною та нанокристалітів в об'ємі поруватих шарів;
- експериментально встановлено, що теплопровідність нанокompозитних систем «поруватий кремній – іонна рідина» зростає у 2,4 – 2,7 рази порівняно зі зразками поруватого кремнію без наповнювачів завдяки утворенню на поверхні кремнію тонкого (~1,5 нм) структурованого шару іонної рідини з більшою густиною та теплопровідністю;
- виявлено, що зразки з розвиненою структурою масивів паралельних кремнієвих нанониток без помітних дефектів та спотворень мають найбільші значення коефіцієнтів теплопровідності і відповідають модельним розрахункам з анізотропією коефіцієнтів теплопровідності, тоді як у зразках з помітними спотвореннями масивів кремнієвих нанониток коефіцієнти теплопровідності в 2 – 4 рази менші і більшою мірою відповідають розрахункам з ізотропним розподілом коефіцієнтів теплопровідності;
- показано, що теплопровідність кремнієвих композитів можна суттєво змінювати варіюванням як кількості, розмірів та поруватості окремих кремнієвих шарів, так і використанням рідинних наповнювачів з заданими теплофізичними характеристиками.

Практичне значення отриманих результатів

Визначені в роботі механізми впливу геометрії матриці поруватого кремнію, теплових параметрів та типу рідинних наповнювачів, взаємодії поверхонь кремнієвих нанокристалітів кремнію з рідинами, ступеню досконалості та анізотропії масивів кремнієвих нанониток на параметри процесу теплопереносу у таких системах відкривають можливість створення кремнієвих нанокомпозитів з заданими тепловими характеристиками. Такі системи можуть знайти застосування як сенсори рідини, зокрема, біосенсори, системи таргетної доставки ліків, комірки для зберігання та перетворення теплової енергії, зокрема, з використанням фазозмінних матеріалів як наповнювачів.

Особистий внесок здобувача:

Отримані результати досліджень за безпосередньої участі авторки наведено у роботах [1-7]. Постановка та обґрунтування задач дослідження, вибір об'єктів дослідження та методи їх дослідження, обговорення та узагальнення одержаних результатів здійснювалося здобувачем разом із науковим керівником Боровим М.О. Самостійно проводила аналіз літературних джерел по темі дисертації. Формулювання цілей дослідження, обговорення отриманих результатів та їх порівняння з експериментальними результатами було виконано здобувачем разом асистентом кафедри загальної фізики Ліщуком П.О. та науковим співробітником CNRS Ісаєвим М.В. [1-7]. Розробка фотоакустичного стенду, виготовлення та юстування характеристик фотоакустичних комірок для газомікрофонного та п'єзоелектричного методів досліджень здобувачка проводила разом із асистентом кафедри загальної фізики Ліщуком П.О. [1-7] та старшим науковим співробітником Кузьмичем А.Г. [1-7]. Розробку теоретичних моделей просторового розподілу джерел тепловиділення збуджених електромагнітним випромінюванням для фотоакустичного відгуку та моделювання методом кінцевих елементів середньої температури при різних

значеннях теплопровідності для отримання графіку залежності теплового опору від теплопровідності здобувачка проводила разом із науковим співробітником CNRS Ісаєвим М.В. [1,2,5,6]. Авторкою проводилися експериментальні дослідження параметрів амплітудно-частотних характеристик мультишарового поруватого кремнію, нанокompозитів «поруватий кремній/рідина» газомікрофонним методом, рідин (ПЕГ - 400 та іонних рідин) п'єзоелектричним методом та дослідження кремнієвих наноструктур методом комбінаційного розсіювання світла.

Апробація результатів роботи:

Матеріали дисертаційної роботи були представлені на міжнародних наукових конференціях:

Lishchuk P., *Chepela L.*, Polishchuk E., Shevchenko V., Kuryliuk V., Borovyi M., Lacroix D., Isaiev M. Investigation of Thermal Transport Properties of Multilayer Porous Silicon Based Hybrid Nano-structures by Photo-acoustic Technique. 2022 IEEE 12th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2022), Sept. 11-16, 2022, Krakow, Poland;

Chepela L., Lishchuk P., Shevchenko V., Kuryliuk V., Polishchuk E., Kuzmich A., Teselko P., Matushko I., Borovyi M. Fabrication and Photoacoustic Characterization of Multilayered Structures Based on Porous Silicon. 2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), October 10 – 14, 2022 in Kyiv, Ukraine 2022;

Chepela L., Lishchuk P., Kuryliuk V., Kuzmich A., Borovyi M. Photothermal transformation in the porous silicon-based brag mirrors. 31st International Materials Research Congress 2023, August 13 – 18, Cancun, Mexico;

Chepela L., Lishchuk P., Kuzmich A., Borovyi M., Isaiev M. Photothermal transformation in silicon based nanomaterials. 2023 11th International Conference

“Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), August 16 – 19, Bukovel, Ukraine 2022;

Chepela L., Lishchuk P., Vashchuk A., Rogalsky S., Borovyi M., Lacroix D., Isaiev M. Thermal conductivity study of nanocomposite system «porous silicon and liquid» Workshop on Digitalization and Automation Boost Energy Materials Research 2024, January 24 – 25, Rome, Italy.

Публікації: результати дисертаційної роботи опубліковано 4 статтях в фахових наукових виданнях в 3 тезах міжнародних наукових конференцій:

1. K. Dubyk, *L. Chepela*, P. Lishchuk, A. Belarouci, D. Lacroix, M. Isaiev. Features of photothermal transformation in porous silicon based multilayered structures. *Applied Physics Letters* – 2019 – Vol. 115(2). – 021902 (квартиль Q1)
doi:10.1063/1.5099010
https://jnep.sumdu.edu.ua/en/full_article/3084
2. *L. Chepela*, P. Lishchuk, V. Shevchenko, V. Kuryliuk, E. Polishchuk, A. Kuzmich, P. Teselko, I. Matushko, M. Borovyi. Fabrication and Photoacoustic Characterization of Multilayered Structures Based on Porous Silicon. "2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, Ukraine, 2022, pp. 178-181,
doi: 10.1109/ELNANO54667.2022.9927023,
<https://ieeexplore.ieee.org/document/9927023>
3. P. Lishchuk, *L. Chepela*, E. Polishchuk, V. Shevchenko, V. Kuryliuk, M. Borovyi, D. Lacroix, M. Isaiev. Investigation of Thermal Transport Properties of Multilayer Porous Silicon Based Hybrid Nanostructures by Photoacoustic Technique. 2022

IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Krakow, Poland, 2022, pp. 01-04,
doi: 10.1109/NAP55339.2022.9934682,
<https://ieeexplore.ieee.org/document/9934682>

4. P. Lishchuk, A. Vashchuk, S. Rogalsky, *L. Chepela*, M. Borovyi, D. Lacroix, Isaiev M. Thermal transport properties of porous silicon filled by ionic liquid nanocomposite system. Scientific Reports – 2023 – Vol. 13(1). – 5889. (квартиль Q1)
doi: 10.1038/s41598-023-32834-8. PMID: 37041312; PMCID: PMC10090056,
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/37041312/>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Photothermal transformation in the porous silicon-based brag mirrors. *L. Chepela*, P. Lishchuk, V. Kuryliuk, A. Kuzmich, M. Borovyi. 31st International Materials Research Congress, August 13 – 18, 2023 Cancun, Mexico, Book of abstracts, P.2-3.
6. Photothermal transformation in silicon based nanomaterials. *L. Chepela*, P. Lishchuk, A. Kuzmich, M. Borovyi, M. Isaiev. 11th International Conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), August 16 – 19, Bukovel, Ukraine, Book of abstracts, P.182.
7. Thermal conductivity study of nanocomposite system «porous silicon and liquid». *L. Chepela*, P. Lishchuk, A. Vashchuk, S. Rogalsky, M. Borovyi, D. Lacroix, M. Isaiev. Workshop on Digitalization and Automation Boost Energy Materials Research 2024, January 24 – 25, Rome, Italy, Book of abstracts, P.22.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, 8 висновків, списку використаних джерел та додатку. Дисертація містить 40 рисунків, 10 таблиць та список використаних джерел із 120 найменувань. Загальний обсяг дисертації становить 145 сторінок.

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ФА	фотоакустичний;
ФТ	фототермічний;
АЧХ	амплітудно-частотна характеристика;
ФЧХ	фазо-частотна характеристика;
VLS	механізм пара–рідина–тверде тіло;
VSS	пара–тверде тіло–тверде тіло;
МСХТ	метало-стимульоване хімічне травлення;
КРС	комбінаційне розсіяння світла;
ІР	іонна рідина;
КН	кремнієві нанонитки;
ПК	поруватий кремній;
мПК	мультишаровий поруватий кремній;
СЕМ	сканувальний електронний мікроскоп;
ПЕГ 400	поліетиленгліколь 400;
[BMIm][TFSI]	1-бутил-3-метилімідазолію біс(трифлорометилсульфоніл)-іміду;
[TEA][TFSI]	триетиламоній біс(трифлорометилсульфоніл)-іміду;
[Im] [BEMP]	імідазолію біс(2-етилгексил)фосфату;

РОЗДІЛ 1
ОСОБЛИВОСТІ ФОТОАКУСТИЧНИХ ТА ФОТОТЕРМІЧНИХ ЯВИЩ В
НАНОКОМПОЗИТНИХ СИСТЕМАХ
(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Фототермічні та фотоакустичні явища

Фототермічний ефект - це фізичне явище, яке виникає при опроміненні матеріалу світлом. Під впливом світла відбувається поглиблене поглинання фотонів, зазвичай в обмеженій області під поверхнею матеріалу. Це призводить до нагрівання тонкого шару близько поверхні матеріалу. Глибина проникнення світла залежить від властивостей матеріалу та довжини хвилі світла.

Для генерації фототермічного ефекту використовується поліхроматичне світло широкого спектрального діапазону або лазерне світло з вузькою спектральною лінією (наприклад, таке, як в раманівській спектроскопії з нагріванням зразків). У часі світловий потік може бути неперервним, амплітудно-модульованим з певними частотами модуляції або імпульсним з заданою довжиною та коефіцієнтом заповнення. Підвищення температури поверхні зразка під час фототермічного процесу можна вивчати через різні фізичні явища, такі як акустичний сигнал у фотоакустичних методах [1-3], теплове випромінювання поверхні [4], зміна електричного опору [5], зсув в спектрі та зміни оптичних властивостей поверхні [6,7]. Загалом, характеристики фототермічного ефекту визначаються такими параметрами, як інтенсивність та часова модуляція світла, час нагрівання та термофізичні характеристики зразка. Фототермічний ефект знайшов широке застосування у біоімеджингу [8], оцінці дефектів матеріалів [9], фототермічній спектроскопії для зондування газів та вимірюванні термофізичних властивостей [6,10]. В усіх цих методиках отримують теплові параметри

матеріалів різної природи за визначенням характеристик процесу передачі тепла в зразок при опроміненні фотонами та його розповсюдження у зразку. Такими термофізичними параметрами є теплопровідність (χ), питома теплоємність (c_p) та теплова дифузія (α).

1.1.1. Фотоакустичний та фототермічний ефекти при лазерному опроміненні

Окремо можна виділити групу безконтактних методів фотоакустичної (ФА) і фототермічної діагностики з використанням лазерного випромінювання. Усі вони включають поверхневий лазерний нагрів і використовують інформацію про температуру поверхні для визначення теплофізичних властивостей досліджуваного матеріалу. Такі методи, зокрема, ефективні для термічного зондування багат шарової структури під поверхнею.

Амплітудно-модульоване лазерне випромінювання виступає джерелом енергії для нагрівання зразка від його поверхні. Протягом кожного циклу нагрівання поверхня зразка поглинає енергію падаючого фотона та виділяє тепло. У випадку, якщо теплопровідність зразка значно вища, ніж у навколишньому газі, тепло в основному передається вздовж його товщини до основи (рис.1.1). Теплова реакція поверхні на умови нагрівання, включаючи часову затримку та амплітуду, залежить від теплофізичних властивостей та міжфазної теплопровідності по всій глибині нагріву зразка.

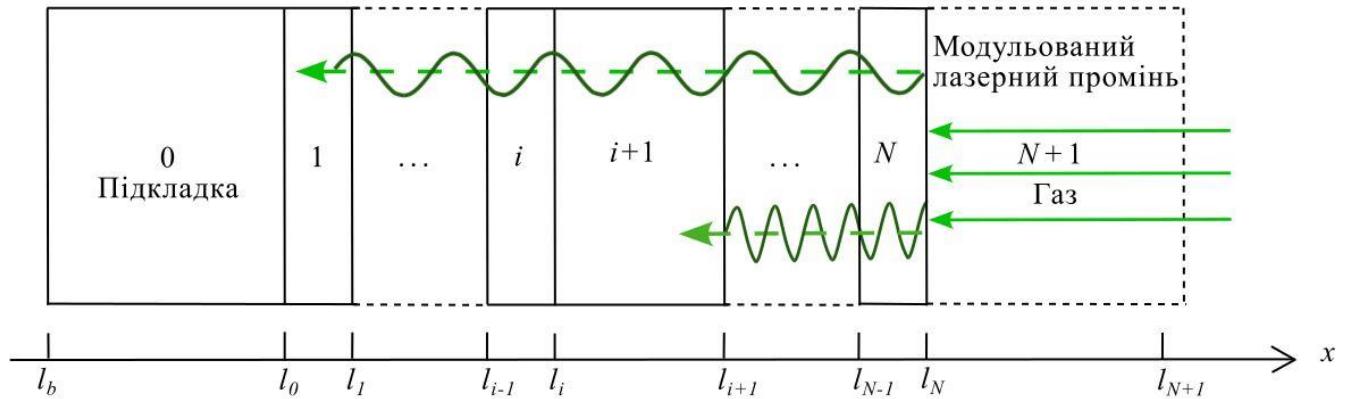


Рис.1.1. Фізичні схеми методів ФА/ФТ [11]

Щоб оцінити теплофізичні властивості шару під поверхнею, можна контролювати глибину нагрівання, змінюючи частоту модуляції світла. У свою чергу, періодичне теплове розширення нагрітої поверхні діє на сусідній газ [12] і викликає зміни звукової хвилі/тиску, які можуть бути виявлені у формі акустичного сигналу (ФА метод) [13-15]. ФТ метод додає вимірювання шляхом безпосереднього теплового випромінювання від нагрітої поверхні [16-18]. Модульований лазер фокусується великою плямою на поверхні зразка, щоб гарантувати, що довжина теплової дифузії як у газі, так і в зразку є набагато меншою за діаметр світлової плями. ФА методика використовує мікрофон для виявлення звукових хвиль, тоді як ФТ методика використовує інфрачервоний детектор для виявлення зміни температури на поверхні шляхом вимірювання теплового випромінювання.

У подальшому акустичний/тепловий сигнал реєструється синхронізованим підсилювачем, і лише частотно-фіксований сигнал записується для подальшого теплового аналізу. Фізична модель для опису теплопередачі в ФА методиці була вперше розроблена А. Розенквейгом і А. Гершо для зображення зміни температури, в якій розглядалися лише теплофізичні властивості кожного шару [1]. Шари, пронумеровані від 1 до N , є зразковими шарами між підкладкою (шар 0) і шаром газу (шар $N + 1$) (рис.1.1).

Кожен шар (наприклад, шар i) має товщину $L_i = l_i - l_{i-1}$. Інші теплофізичні властивості шару i позначаються як: теплопровідність χ_i , питома теплоємність $c_{p,i}$, коефіцієнт температуропровідності α_i та коефіцієнт оптичного поглинання β_i . Термічний контактний опір між шаром i та $(i + 1)$ становить $R_{i,i+1}$. Іншими параметрами, необхідними у фізичній моделі, є довжина теплової дифузії $\mu = \sqrt{\alpha_i / \pi f}$ і коефіцієнт теплової дифузії $\alpha_i = 1/\mu_i$, де f позначає частоту модуляції падаючого лазера. Основне рівняння для 1D термічної дифузії в шарі i можна виразити як:

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \theta_i}{\partial t} - \frac{\beta_i I_0}{2k_i} e^{(\sum_{m=i+1}^N -\beta_m L_m)} \times e^{\beta_i(x-l_i)} (1 + e^{j\omega t}), \quad (1.1)$$

де $\theta_i = T_i - T_n$ – підвищення температури шару i , а T_n – температура навколишнього середовища, ω – кутова частота ($2\pi f$), що відповідає частоті модуляції f . Детальний висновок для розв'язання рівняння (1.1) було представлено авторами [12].

Результуюче підвищення температури θ_i має три компоненти: перехідний компонент $\theta_{i,t}$, який буде йти до нуля після того, як поверхня зразка досягне стаціонарного стану, сталий компонент постійного струму $\theta_{i,s}$ та сталий компонент змінного струму $\theta_{i,s}$, який буде змінюватися з частотою модуляції. Таким чином, синхронізований підсилювач збиратиме лише $\theta_{i,s}$.

Загальне рішення має вираз як:

$$\widetilde{\theta}_{i,s} = [A_i e^{\sigma_i(x-l_i)} + B_i e^{-\sigma_i(x-l_i)} - E_i e^{\beta_i(x-l_i)}] e^{j\omega t}, \quad (1.2)$$

де A_i і B_i є двома важливими коефіцієнтами, що несуть інформацію про теплові та оптичні властивості зразка. Вони виводяться з міжфазної матриці пропускання нагрівання U та матриці поглинання світла для конкретних суміжних шарів.

Оскільки виявлене теплове випромінювання походить від поверхневого шару газу (шар $N+1$), виявлене підвищення температури має кінцевий вираз у вигляді:

$$\widetilde{\theta}_{N+1,s} = B_{N+1} e^{-\sigma_{N+1}x} e^{j\omega t}, \quad (1.3)$$

1.1.2. Фотоакустичний газомікрофонний метод

Фотоакустичний метод з газомікрофонною реєстрацією є одним із найпоширеніших низькочастотних методів детектування ФА сигналу. Формування ФА відгуку в газомікрофонній комірці відбувається за допомогою кількох механізмів. Як правило, основний механізм при конфігурації освітлення передньої та задньої поверхонь називається газопоршневою моделлю. Згідно з цією моделлю, фотоіндуковане тепло спричинює інші процеси, під час яких енергія витрачається без випромінення світла, і ці процеси супроводжуються генерацією швидкозгасаючої теплової хвилі. Хвиля поширюється через поверхню розділу в сусідній ізольований газ всередині ФА комірки (див. рис.1.2). Потім теплова хвиля загасає в тонкому шарі газу, що прилягає до зразка, викликаючи періодичні коливання температури, що відповідають модуляції лазерного випромінювання. Таким чином, періодичне нагрівання газу, що викликає його розширення та стиснення, призводить до стиснення та розширення решти газу в ФА комірці; останнє реєструється вбудованим мікрофоном як ФА сигнал.

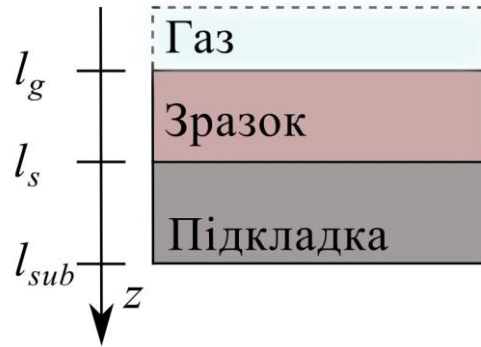


Рис.1.2. Схематичне зображення поперечного перерізу ФА комірки у випадку опромінення фронтальної поверхні двошарової структури

Характерною особливістю низькочастотних фотоакустичних методів є можливість оцінити теплофізичні і оптичні властивості зразків на основі амплітудно-частотного (АЧХ) і фазочастотного (ФЧХ) аналізу коливань тиску. Опишемо формування температурної хвилі в зразку під час опромінення періодично модульованим світлом в одновимірному випадку в конфігурації освітлення передньої поверхні. Розгляд 3D-конфігурації показує, що вона може бути зведена до одновимірного наближення, якщо радіус джерела збудження набагато більший за довжину теплової дифузії. Розглянемо випадок, коли все світлове випромінювання поглинається і нагріває зразок через безвипромінювальні механізми релаксації. При модуляції сумарної інтенсивності (I_0) збуджувального випромінювання за гармонічним законом її часову залежність можна подати у вигляді:

$$I_0 \frac{(1 + \cos(\omega t))}{2}, \quad (1.4)$$

де ω – циклічна частота модуляції опромінення.

Якщо коефіцієнт оптичного поглинання в досліджуваному зразку позначити α , то густина потужності джерела тепла при поглинанні випромінювання в зразку може бути описана наступним чином:

$$P(x, t) = \frac{1}{2} I_0 \alpha e^{\alpha x} (1 + \cos(\omega t)), \quad (1.5)$$

У цьому випадку змінну складову теплового збурення в зразку можна описати на основі рівняння теплопровідності:

$$c_s \rho_s \frac{\partial T_s^{AC}}{\partial t} = \chi_s \frac{\partial^2 T_s^{AC}}{\partial x^2} + \frac{1}{2} I_0 \alpha Re \cdot e^{i\omega t}, \quad (1.6)$$

де c_s , ρ_s , χ_s – теплоємність, густина і теплопровідність досліджуваного зразка відповідно. Індекс «s» означає, що відповідна величина відноситься до зразка, а верхній індекс «AC» температури означає, що розв'язок цього рівняння є результатом дії змінної складової збуджуючого випромінювання. Традиційний підхід, який використовується для опису фізичних систем при зовнішньому гармонічному збудженні, полягає в розгляді системи в комплексній площині:

$$c_s \rho_s \frac{\partial \theta_s}{\partial t} = \chi_s \frac{\partial^2 \theta_s}{\partial x^2} + \frac{1}{2} I_0 \alpha \cdot e^{\alpha x} \cdot e^{i\omega t}, \quad (1.7)$$

де θ – аналітичне розширення T^{AC} на комплексну площину $T^{AC} = Re(\theta)$. Таким чином, розв'язок рівняння можна представити у вигляді:

$$T(z, t) = T_0 + T^{DC} + Re(\theta(z, t)), \quad (1.8)$$

де T_0 – початкова температура досліджуваного зразка та середовища всередині комірки ФА, T^{DC} – встановлена середня температура поверхні зразка під час його опромінення. Для отримання просторового розподілу змінної складової теплового збурення $\theta(x)$ використовується підстановка $\theta(x,t) = \theta(x)e^{i\omega t}$, а після спрощення рівняння (1.7) можна отримати:

$$\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial t^2} - \frac{i\omega}{D_s} \theta_s = -\frac{1}{2} \frac{I_0 \alpha}{D_s} \cdot e^{\alpha x}, \quad (1.9)$$

де $D_s = \chi_s / c_s \rho_s$ – коефіцієнт температуропровідності зразка. Відповідні рівняння можна також отримати для просторового розподілу змінної складової температурного збурення в газі (θ_g), який практично не поглинає збуджуюче випромінювання, а також в матеріалі підкладки (θ_{sub}):

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial t^2} - \frac{i\omega}{D_g} \theta_g = 0 \\ \frac{\partial^2 \theta_{sub}}{\partial t^2} - \frac{i\omega}{D_{sub}} \theta_{sub} = 0 \end{cases}, \quad (1.10)$$

де D_g і D_{sub} – коефіцієнти температуропровідності газу та підкладки відповідно. Таким чином, просторовий розподіл збурення температури в комірці ФА можна представити так:

$$\theta(x) = \begin{cases} \theta_g(x) = A e^{-\sigma_g x}, & l_g > x > 0 \\ \theta_s(x) = B e^{-\sigma_s x} + C e^{\sigma_s x} - L e, & -l_s < x < 0 \\ \theta_{sub}(x) = E e^{\sigma_{sub} x}, & -(l_s + l_{sub}) < x < -l_s \end{cases}, \quad (1.11)$$

де A, B, C і E - комплексні константи; l_g, l_s, l_{sub} - товщина шарів газу, зразка та матеріалу підкладки відповідно; $l_g \gg l_s, l_{sub} \gg l_s$; $\sigma_j = (1 + i) \sqrt{\omega / (2D_j)}$, де індекс j відноситься до шарів газу, зразка та матеріалу підкладки відповідно; $L = I_0 \alpha / 2 \chi_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)$.

Оскільки газ всередині ФА комірки не поглинає випромінення збудження, то наявність нерівноважного температурного збурення (θ_g) пов'язана з його нагріванням внаслідок теплового потоку від поверхні досліджуваної структури. Тому параметри таких збурень будуть залежати лише від теплофізичних характеристик зразка. Проаналізуємо просторовий розподіл змінної складової температури в газовому шарі, що прилягає до зразка (θ_g). Величина θ_g експоненційно зменшується з часом, досягаючи довжини теплової дифузії ($\mu_g = 1/Re(\sigma_g)$), а потім осцилює з періодом $2\pi/Im(\sigma_g)$. Через осцилюючу природу змінної складової теплового збурення в рамках формалізму «теплохвильового підходу». Це пояснюється тим, що змінна складова збурення поводить себе як швидко згасаюча хвиля, яка має довжину, пропорційну характерній глибині згасання ($Re(\sigma_g) = Im(\sigma_g)$).

1.1.3. Формування фотоакустичного сигналу в твердих тілах п'єзоелектричним методом

Почнемо з розгляду підходу до дослідження теплопровідності твердих тіл, запропонованого в [19]. Автори розглядали циліндричний зразок товщиною L , радіусом R , теплопровідністю χ , густиною ρ і теплоємністю c . Верхня сторона структури $z = L/2$ періодично освітлювалася модульованим випромінюванням, а п'єзоелектричний перетворювач кріпився до нижньої частини зразка ($z = -L/2$) (див. рис 1.3).

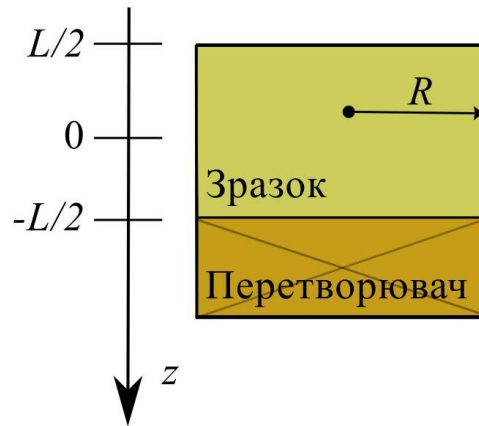


Рис. 1.3. Геометрія досліджуваної структури

Просторовий розподіл змінної складової температури у зразку також можна отримати в рамках термохвильового підходу. Зокрема, рівняння теплопередачі для компонента змінної температури в трьох вимірах можна записати таким чином:

$$\nabla^2 T(R, \theta, z) - \frac{1}{\alpha} \frac{dT(R, \theta, z)}{dt} = - \frac{Q(R, \theta, z)}{\chi} e^{-i\omega t}, \quad (1.12)$$

де $Q(R, \theta, z)$ – об’ємна густина джерел тепла, ω – частота циклічної модуляції збуджуючого випромінювання.

Поширення теплової хвилі в зразку викликає пружні напруження внаслідок теплового розширення. Відповідне зміщення зразка створює різницю потенціалів у п’єзоелектричному перетворювачі. Для вирішення проблеми термопружності використовується теорія тонких пластин і передбачається, що радіус пластини зразка значно перевищує її товщину. Враховуючи залежність між деформацією, напруженнями та граничними умовами на сторонах зразка, вираз для суми напружень у двох напрямках, усереднених по площі зразка $\langle \varepsilon_R + \varepsilon_\theta \rangle$, можна записати так:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_R + \varepsilon_\theta \rangle &= 2\pi \int_0^R (\varepsilon_R + \varepsilon_\theta) R dR = 2\alpha_T (\langle T_0 \rangle + z \langle \tau \rangle), \\ \langle T_0 \rangle &= \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \langle T(R, z) \rangle dz, \\ \langle \tau \rangle &= \frac{12}{L^3} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \langle T(R, z) \rangle dz, \end{aligned} \quad (1.13)$$

де ε_R і ε_θ – деформації в напрямках r і θ відповідно, α_T – коефіцієнт теплового розширення зразка.

При сильному оптичному поглинанні напруга U на обкладинках п'єзоелектричного перетворювача визначається як:

$$U = \frac{eL}{\varepsilon S} \langle \varepsilon_R \rangle + \langle \varepsilon_\theta \rangle = -\frac{2P\alpha_T}{\chi L \sigma^2} \left(1 + \frac{3(1 - ch(\sigma L))}{\sigma^2 L sh(\sigma L)} \right), \quad (1.14)$$

$$P = 2\pi I b^2 \frac{el}{\varepsilon S}, \quad (1.15)$$

де e – п'єзомодуль, ε – діелектрична проникність, S – площа поверхні п'єзоелектричного перетворювача, $\sigma = \sqrt{i\omega/D}$, D – коефіцієнт температуропровідності, I – інтенсивність падаючого випромінення, b – радіус пучка, l – товщина п'єзоелектричного перетворювача.

Рівняння (1.14) описує залежність амплітуди напруги на обкладинках конденсатора від частоти модуляції збуджуючого випромінення. Зазначимо, що, незважаючи на відносну простоту, результати цієї моделі добре узгоджуються з результатами, описаними в [20], та з експериментальними даними.

Зауважимо, що для розрахунку теплових полів у цій моделі використовувалося адіабатичне наближення (відсутність відтоку тепла від досліджуваної системи), яке є коректним, оскільки відтік тепла від поверхні матеріалу суттєво не впливає на отримані результати [21,22].

Недоліком описаного підходу є розгляд п'єзоелектричного перетворювача, який використовувався для опису параметрів відгуку ФА, у наближення, що його товщина значно менша за товщину досліджуваного зразка. Отже, розглядається випадок, коли зразок вільно коливається і п'єзоелектричний перетворювач не впливає на такі коливання. Це припущення є некоректним у випадках, коли товщина п'єзокерамічного шару співмірна або більша за товщину зразка. Тому використання такого підходу для аналізу експериментальних даних при дослідженні неоднорідних напівпровідникових структур, наприклад, таких, як структури зі зміненими властивостями поверхневого шару та пористі напівпровідники, проблематично. При цьому співвідношення геометричних розмірів системи «п'єзоелектричний перетворювач – зразок» істотно впливає на формування відгуку ФА [23].

Теоретична модель формування відповіді ФА у двошаровій структурі розроблена в [24]. Автори експериментально досліджували вплив п'єзоелектричного перетворювача на коливання зразка під дією періодично модульованого випромінювання. Запропонований підхід розширив межі практичного застосування методу ФА з п'єзоелектричним детектуванням при дослідженні товстих зразків [25] або нежорстких матеріалів (наприклад, органічних напівпровідників [26]) і біологічних тканин [27].

1.1.4. Метод комбінаційного розсіювання світла

При взаємодії світла з речовиною змінне електромагнітне поле збудює розподіл заряду в речовині, спричиняючи електронні збудження, молекулярні коливання або обертальні коливання в рідинах і газах, електронні збудження і оптичні фонони в твердих тілах і електронно-плазмові коливання в плазмі [28].

Зважаючи на взаємодію фотона з кристалічною ґраткою або молекулою, виникає можливість розсіювання світла - як пружного, так і непружного. Пружне розсіювання (розсіювання Релея) відбувається, коли енергія розсіяного фотона дорівнює енергії налітаючого фотона. З іншого боку, непружне розсіювання світла (ефект Рамана) відоме тим, що енергія розсіяного фотона не дорівнює енергії вхідного фотона [29]. Цей непружний процес залишає молекулу в збудженому обертально-коливальному стані.

У випадку кристалічної ґратки передача енергії створює квант коливання в ґратці - квазічастинку фонон. Комбінаційне розсіювання в кристалах також може призводити до створення парамагнітних іонів, поверхневих плазмонів та спінових хвиль. Зміщення кутової частоти розсіяного світла можна описати наступним рівнянням:

$$\omega_{scat} = \omega_p \pm \omega_{osc} , \quad (1.16)$$

де індекси «osc» позначають коливання решітки або молекули, «р» позначає падаючий фотон, а «scat» позначає розсіяне світло. Коли енергія розсіяного фотона нижча, ніж енергія падаючого фотона (червоний зсув), процес називають стоксовим комбінаційним розсіюванням, а коли енергія розсіяного фотона вища за енергію падаючого фотона (синій зсув), процес

називають антистоксовим комбінаційним розсіюванням. У процесі комбінаційного розсіювання зберігається імпульс системи:

$$\overrightarrow{k_{scat}} = \overrightarrow{k_p} \pm \vec{q}, \quad (1.17)$$

де $\overrightarrow{k_{scat}}$, $\overrightarrow{k_p}$ та \vec{q} хвильові вектори розсіяного світла, падаючого світла та фонона або молекулярного обертального коливання відповідно.

У молекулах і кристалах розподіл зарядів має рівноважний стан. Зовнішнє прикладене електричне поле може змінити розподіл заряду. Для коливань кристалічної решітки розглянемо вектор поляризації матеріалу \vec{P} . Якщо індекси j і k п'являють собою компоненти вектора в напрямках x , y і z , j -й компонент \vec{P} пов'язаний вектором напруженості змінного електричного поля світлової хвилі електричного поля \vec{E} :

$$\begin{aligned} P_j(\vec{r}, t, \vec{u}) &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 u_l \left(\frac{\partial \chi_{jk}^{(1)}(\overrightarrow{k_p}, \omega_p)}{\partial u_l} \right)_{\vec{u}=0} \vec{u}(\vec{q}, \omega_{osc}) \vec{E}(\overrightarrow{k_p}, \omega_p) \\ &\times \{ \cos[(\overrightarrow{k_p} + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_p + \omega_{osc})t] \\ &+ \cos[(\overrightarrow{k_p} - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_p - \omega_{osc})t] \}, \end{aligned} \quad (1.18)$$

Цей компонент містить сумарну (антистоксову) та різницеву (стоксову) частоти та демонструє збереження імпульсу відповідно до рівнянь (1.16) і (1.17). Таке формулювання відповідає класичному опису комбінаційного розсіювання світла [28].

Згідно з квантово-механічний описом процесу комбінаційного розсіювання обертально-коливальна енергія молекул/фононів набуває дискретних значень. На

рис. 1.4 показана діаграма енергетичних рівнів, що ілюструє процеси комбінаційного розсіювання зі стоксовим випромінюванням при ω_s і антистоксовим випромінюванням при ω_{AS} .

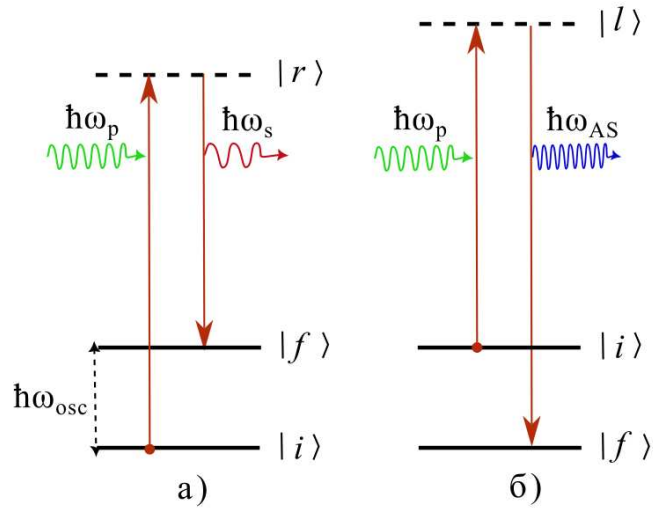


Рис. 1.4. Процес передачі енергії у комбінаційному розсіюванні за стоксовим (а) та антистоксовим (б) каналами [28]

У комбінаційному розсіюванні проміжні стани збурення, викликаного налітаючим фотоном $|r\rangle$ і $|l\rangle$ на рис. 1.4 зазвичай не відповідають електронним станам системи і називаються віртуальними енергетичними станами.

Раманівський сигнал стокса для молекул більш інтенсивний, ніж антистоксів сигнал, оскільки заселеність енергетичних станів регулюється температурною статистикою. Для бозонних систем, таких як фоони в кристалах, ймовірність того, що розсіююча мішень займає даний вібраційний квантовий енергетичний стан, задається статистикою Бозе-Ейнштейна. За нерезонансного комбінаційного розсіювання та теплової рівноваги відношення інтенсивності антистоксового та стоксового розсіювання визначається як [28]:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\omega_p + \omega_{osc}}{\omega_p - \omega_{osc}} \right)^4 e^{\left(-\frac{\hbar\omega_{osc}}{kT} \right)}, \quad (1.19)$$

де I_S та I_{AS} – інтенсивність стоксового та антистоксового світла, відповідно, \hbar – стала Планка, поділена на 2π , k – стала Больцмана, а T – температура. Це рівняння іноді використовується для вимірювання температури системи за допомогою раманівської спектроскопії [30].

1.2. Наноконтролітні системи та їх фізичні властивості

Наноконтроліти належать до багатофазних матеріалів, в яких одна з фаз має лінійний розмір в одному, двох чи трьох вимірах, менший 100 нанометрів (нм). Крім того, наноконтролітами є структури з наномасштабними повторюваними відстанями між різними фазами, що складають матеріал [31]. Одним з важливих типів наноконтролітів є матеріали на основі поруватої матриці, де наночастинки або наноструктури розташовані в пористій матриці з унікальними властивостями.

Фізичні властивості наноконтролітів визначаються їхньою морфологією та атомно-просторовою структурою, а також взаємодією між компонентами. У випадку поруватих матриць, структура може створювати специфічну пористість, що впливає на фізичні властивості матеріалу, зокрема, покращені механічні та термічні характеристики.

За розміром пор поруваті матриці поділяють на:

- Мікропористі (діаметр пор < 2 нм).
- Мезопористі (діаметр пор від 2 до 50 нм).
- Макропористі (діаметр пор > 50 нм).

Розподілення пор в матриці може призводити до різних геометрій обмежувальної матриці з обмеженням в 1-, 2- або 3-вимірах [32,33]. Конфігурація

пор в матриці може бути тривимірною, коли пори вбудовані глибоко в матрицю, двовимірною - коли пори розташовані в каналах з одним відкритим кінцем, або одновимірною - коли обмежений матеріал утворює шари між двома поверхнями (Рис.1.5). Різні конфігурації пористих матриць мають або регулярну та впорядковану обмежену геометрію (цеоліти, пористий кремній, вуглецеві нанотрубки тощо), або невпорядковану обмежену геометрію (пористі стекла, пористі оксиди тощо). Варіювання конфігурацій дозволяє вдосконалювати фізичні властивості нанокompatитів на основі поруватої матриці та використовувати їх у різноманітних областях, включаючи електроніку, катализ, сенсори, та інші галузі [34].

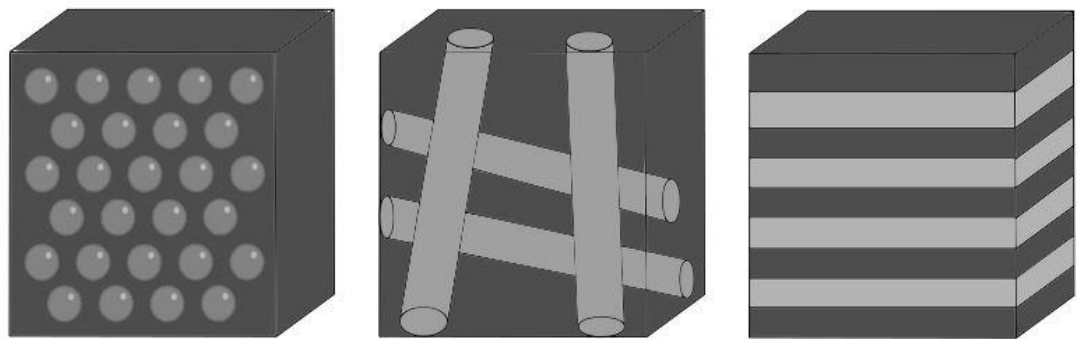


Рис.1.5. Конфігурації поруватих матриць: а) – 3D замкнуті краплі, б) – 2D обмежені безперервні пори, що проходять через весь об'єм зразка, стрижні що не перетинаються, в) – 1D обмежені шари або плівки

Пористий кремній — універсальний матеріал із різноманітною морфологією пор, сумісний із сучасними мікро- та нанотехнологіями, представляє інтерес для ряду практичних застосувань в фізичному матеріалознавстві, приладобудуванні, біології та медицині. Велика площа поверхні цього матеріалу (нанопористий кремній $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$, мезопористий кремній $\sim 100 \text{ м}^2/\text{см}^3$, макропористий кремній $\sim 1 \text{ м}^2/\text{см}^3$) робить його придатним для заповнення пор іншими речовинами (як правило, рідинами), що призводить

до різкої зміни фізичних властивостей таких композитних систем. Зокрема, такі ефекти можуть бути використані при створенні різного типу датчиків, в яких індикація ґрунтується, наприклад, на змінах показника заломлення, роботи виходу, діелектричної проникності, питомого опору або випромінювання світла, викликаного різними хімічними речовинами, заповненими в пори [35]. Молекули, які взаємодіють з внутрішньою поверхнею пористої кремнієвої матриці, можуть гасити люмінесценцію шляхом посилення процесів безвипромінювальної рекомбінації [36]. Крім того, пористий кремній завдяки своїй низькій токсичності є перспективним матеріалом для біомедичних застосувань і використовується як носій корисного навантаження в терапії та діагностиці. Зокрема, біомолекули або молекули ліків можуть бути зв'язуватися з внутрішніми стінками пор шляхом ковалентного приєднання, фізичного захоплення та адсорбції [37]. Захоплення наночастинок (наприклад, Fe_3O_4) шляхом окислення пористої кремнієвої матриці реалізується шляхом зменшення діаметрів пор внаслідок окислення стінок пор і включення матеріалу в пори. Через модифікацію поверхні пор, наприклад, шляхом окислення, її природа може змінитися з гідрофобної або гідрофільної. SiO_2 створює негативний заряд поверхні пор, тому кулонівські сили можуть притягувати позитивні іони [37,38]. Це означає, що природа хімічного складу поверхні пор може впливати на міцність приєднання молекули до поверхні пористого кремнію.

Біорозкладаність наноструктурованого кремнію робить цей матеріал перспективним для медичних застосувань, таких, як контрольована доставка ліків, вбудовування певних поживних речовин у функціональну їжу та ортопедія [39]. Таблетки з наноструктурованим пористим кремнієм використовуються для перенесення коктейлю з ліків або поживних речовин, які будуть доставлені в організм у визначений час, а через шкірні імпланти з

пористого кремнію з радіоактивним вмістом можуть забезпечити опромінення пухлинних клітин [37].

Крім того, композиційні матеріали з пористого кремнію створюються шляхом імпрегнування металів і провідних полімерів у пори, що має на меті покращення електричного контакту при розробці електролюмінісцентних пристроїв, а також використовується для впливу на ефективність електролюмінесценції. У більшості випадків осадження металу в пори суттєво впливає на люмінесценцію поруватого кремнію, а часто призводить і до її гасіння [40]. Ряд досліджень було виконано для пошуку можливих застосувань поруватого кремнію при розробці електронних пристроїв [41]. Зокрема, з використанням феромагнітних матеріалів в порах визначалися магнітні характеристики кремнієвих композитних систем [42].

1.2.1. Методи виготовлення та характеристика поруватого кремнію

Пористий кремній можна отримати шляхом використання мокрого або сухого травлення. Останнє відоме як реактивне іонне травлення, є вкрай популярним у сучасних технологіях мікроелектроніки. Мокре хімічне травлення кремнію може бути проведене в лужних розчинах, які в основному використовуються для анізотропного травлення, або в кислих розчинах, які ізотропно розчиняють кремній. Додавання окиснювачів до електролітів є стандартною процедурою для підвищення швидкості травлення. У багатьох випадках використовуються водні розчини HF або змішану HF з етанолом [43,44].

Формування пористого кремнію, як правило, виконується анодуванням кремнієвої пластини, при цьому використовуються різні типи конфігурацій електролітичних комірок [45].

Використанням різних легованих кремнієвих підкладок та варіюванням електрохімічних параметрів можна досягти діаметрів пор у широкому діапазоні від 2 нм до кількох десяти мікрон. На морфологію ПК-структур також впливають кристалічна орієнтація підкладки, режим анодування, конфігурація електролітичної комірки, а також попередня та наступна обробка зразка.

Мезопори виникають шляхом травлення n^+ / p^+ кремнію із застосуванням високої густини струму внаслідок лавинного прориву. Загалом ці пори ростуть дендритним способом і через різні швидкості росту основні пори розташовані вздовж (100), а бічні пори – вздовж (111).

Утворення макропор можна пояснити перенесенням заряду через кремній/електролітний бар'єр Шотткі, якщо розглядати неплоску межу пор [46]. Виготовлення макропор у кремнії n -типу, яке на сьогоднішній день є найвідомішим, досягається за допомогою зворотного освітлення для створення отворів на кінчиках пор. Цей тип пор є найбільш досконалим, враховуючи гладкість стінок пор та постійний діаметр по всій глибині пор [43]. Макропори зазвичай формуються за допомогою літографії [47]. Відомо багато різних процедур утворення пор при використанні водних, неводних або органічних електролітів і різних типів освітлення під час анодування, а також моделей росту пор [46,48-50].

У роботі [51] представлено теоретичний опис зародження пор і формування дифузійного шару при врахуванні таких параметрів, як концентрація легуючої домішки, концентрація електроліту, густина струму, прикладений потенціал, інтенсивність освітлення, поверхнева енергія, а також транспорту дірок у кремнієвій пластині та транспорт іонів у пластині. В результаті можуть бути отримані значення відстані між порами для конкретних експериментально визначених параметрів. Кількісну оцінку морфології пор можна отримати в рамках моделі [52], яка розглядає виникнення бар'єру Шотткі між поверхнею

розділу кремній/електроліт внаслідок поверхневих станів, протікання струму через бар'єр за механізмом тунелювання електронів (кремній із сильним легуванням) та переважне розчинення кремнію в кінчиках пор за рахунок підвищеної напруженості електричного поля в таких утвореннях. В той же час, ряд моделей, (наприклад, у роботі [53], що базується на описі розподілу електричного поля на кінчиках пор [54], яка передбачає ефект квантового обмеження [55,56]), що розглядають комбінацію зародження і подальшого зростання пор, не можуть дати задовільний опис утворення пористого кремнію з його численними особливостями.

1.2.2. Методи виготовлення кремнієвих нанониток

Механізм пара–рідина–тверде тіло (VLS), запропонований авторами [57] у ще середині 1960-х років, є ключовим для росту кремнієвих нанониток [58]. Вони сформулювали дві умови: необхідність додавання металевих домішок для росту кремнієвих ниток та наявність невеликих глобул домішок на кінчику нитки під час її росту. Автори [57] зробили висновок, що глобула на кінчику нитки взаємодіє з атомами кремнію, виконуючи роль "кращого поглиначка" чи, можливо, каталізатора хімічного процесу. Наприклад, коли золото наноситься на кремнієву підкладку і ця підкладка нагрівається до температури вище 363 °C на її поверхні формуються краплі рідкого сплаву Au-Si. Підкладку піддають дії газоподібними сполуками кремнію, такими як тетрахлорид кремнію (SiCl₄) або силан (SiH₄), призводить до розкладання молекул цих сполук на поверхні крапель сплаву Au-Si. Після цього атоми кремнію вбудовуються в рідку краплю. Надходження кремнію з газової фази призводить до насичення краплі кремнієм до того моменту, поки кремній не викидається на інтерфейсі між краплею і

кремнієм. Надалі цей процес призводить до зростання дроту з краплею сплаву, який рухається вгору вздовж ростучого дроту [57].

Назва механізму VLS походить від того, що кремній переходить з пари через краплю рідини і, нарешті, перетворюється на тверду речовину. Паралельно існують інші механізми росту, такі, як механізм пара–тверде тіло–тверде тіло (VSS), де ріст нитки прискорюється саме твердою частинкою каталізатора [59]. Вибір між VLS і VSS механізмів залежить від матеріалу каталізатора та температури. Однак часто складно визначити, який механізм переважає і лише остаточна форма частинки каталізатора може надати підказку. Відзначається, що при вирощуванні нитки VLS радіус (R) краплі каталізатора перевищує радіус (r) нанонинки. Тоді в стані рівноваги виконується співвідношення [60].

$$R = r \sqrt{1 / (1 - (\sigma_{рт} / \sigma_p)^2)}, \quad (1.21)$$

де σ_p і $\sigma_{рт}$ -коефіцієнти поверхневого натягу рідкого каталізатора та поверхні розділу рідина/тверде тіло відповідно. Важлива перевага механізму VLS полягає у тому, що він добре працює в широкому діапазоні розмірів – від ниток товщиною кілька сотень мікрометрів до нанониток діаметром лише кілька нанометрів.

Одним з популярних методів синтезу кремнієвих нанониток також є метод метало-стимульованого хімічного травлення (МСХТ) [61,62]. Метод МСХТ передбачає двоетапний процес, що включає осадження та травлення. На першому етапі проводиться негальванічне осадження, яке спричиняється одночасними реакціями у водному розчині, не вимагаючи зовнішнього джерела струму. Зазвичай для осадження використовуються частинки нікелю, срібла або золота. Наприклад, Ag, будучи більш електронегативним, відтягує електрони від Si, сприяючи його окисленню. Як приклад, використано суміш AgNO_3 (0,5 мМ) та

HF (40%) (4,8 M) для осадження на кремнієвій пластині з питомим опором 2000 Ом·см [61]. Далі для отримання КН розрізали пластину Si на квадрати 2 см x 2 см, які очищували ультразвуком в етанолі та ацетоні. Потім занурювали зразок у розчин для осадження, що містив Ag. Після осадження проводилося травлення, створюючи розчин із HF (4,6 M) та H₂O₂ (30%) (0,5 M). Травлення Si відбувалося швидко й ефективно при кімнатній температурі, формуючи масиви КН.

1.3. Особливості фотоакустичного перетворення в поруватих нанокompозитних системах

1.3.1. Тепловий транспорт у наносистемах з рідинами

Введення наночастинок у рідини може суттєвим чином змінити теплотранспортні властивості утворених композитних систем. Зокрема, можливо утворення двофазних середовищ, які складаються з основної рідини (вода, масло і тощо), та твердих частинок нанорозмірів. У випадку стабільних колоїдних розчинів наночастинок, розмір яких менше 100 нм, системи отримали назву «нанofлюїди» [63,64].

Експериментально досліджувалася теплопровідність нанорідин з використанням різних методів, таких, як метод «гарячого дроту», метод гарячих дисків [65], метод аналізатора теплових констант [66], стаціонарний метод паралельних пластин [67], метод коливань температури [68], методи циліндричної комірки та тепловий компаратор [69]. Результати показують, що теплопровідність нанofлюїдів у порівнянні з чистими рідинами зростає залежно від теплопровідності основної рідини, матеріалу наночастинок, об'ємної частки, площі поверхні та форми наночастинок у рідині. Для пояснення такого зростання

було запропоновано різні механізми теплопередачі, такі, як броунівський рух наночастинок, вплив відношення площі поверхні до об'єму наночастинок [70], вплив розміру наночастинок [71] і інші.

Однак, єдиної теорії, яка б послідовна пояснювала сукупність відомих експериментальних даних, на сьогодні немає. Тому залишається актуальним питання, яка саме з теоретичних моделей найбільш точно описує зростання теплопровідностей нанофлюїдів.

Серед відомих експериментальних досліджень нанофлюїдів варто відзначити роботу [72], в якій визначалася теплопровідність нанорідин на основі вуглецю в базових рідинах, таких, як вода, поліетиленгліколь та олії. Дослідження виконувалися фотоакустичним методом з п'єзоелектричною реєстрацією. Як зазначалося в п.п. 1.1.1 - 1.1.3, фотоакустичний метод полягає в генерації звукових хвиль у зразку під впливом модульованого оптичного випромінювання. Такий підхід дозволяє досліджувати теплові властивості матеріалів, вимірюючи амплітудно- та фазочастотні характеристики на частоті модуляції збудження. Розрахунок термопружних параметрів проводиться на основі теоретичної моделі формування фотоакустичного відгуку, з порівнянням експериментальних даних (Рис. 1.3).

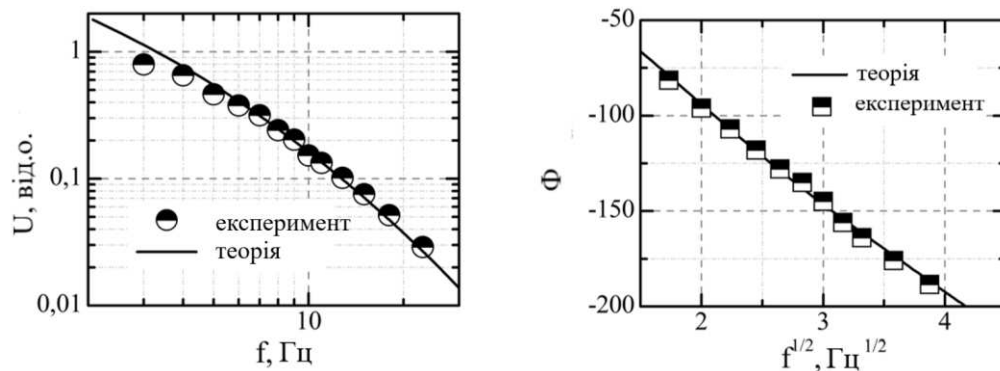


Рис.1.6. Амплітудно- та фазочастотні характеристики фотоакустичного відгуку багатошарової системи з еталонною рідиною (водою). Коло та квадрат - дані експерименту, лінія - моделювання

Цей метод використовувався для оцінки теплопровідності певних стандартних рідин, і отримані результати свідчать про те, що їхні значення вдало узгоджуються з відомими в літературі даними.

1.3.2. Теплофізичні властивості нанорозмірних композитів

Теплофізичні властивості є важливими характеристиками матеріалів, які визначаються їхньою поведінкою при зміні температури. Дослідження таких теплофізичних параметрів, як коефіцієнти теплопровідності, теплоємності та температуропровідності, дозволяє зрозуміти і оцінити якість матеріалу [13]. Теплопровідність у твердих тілах відбувається, згідно з квантовою теорією, через колективні коливання кристалічної ґратки, яким відповідає рух квазічастинок фононів.

Матеріали, які мають пори різної морфології, та інші наноматеріали, які мають визначену структуру, привертають значну увагу як об'єкти досліджень через перспективи їхнього застосування в різних галузях, таких як опто-, наноелектроніка, сенсорика, біологія та медицина тощо. Контроль розмірів пор дозволяє варіювати властивості матеріалу. Матеріали, які складаються з пор та твердотільної матриці, будуть мати різноманітну морфологічну структуру, яка впливає на їх властивості. Наприклад теплопровідність пористого кремнію буде низькою через малу відстань вільного пробігу фононів в розгалудженій системі та наявність газу (повітря) в порах, що має низьку провідність.

Так, у роботі [73] використовувалася фотоакустична методика, яка одночасно дозволяє оцінювати теплопровідність та оптичне поглинання пористих матеріалів. Це дозволяє подолати невизначеність, пов'язану із дослідженням коефіцієнта оптичного поглинання в середовищі з сильним розсіянням світла.

Також у дослідженнях фототермічного перетворення в наноструктурованих системах з п'єзоелектричною реєстрацією акустичного відгуку [74] було проведено математичне моделювання цього процесу при періодично-модульованому опроміненні зразка. Підхід полягає в порівнянні амплітуд напруги на різних типах зразків: при умові додавання поверхневого шару рідини (композит) та без даної рідини, що дозволяє оцінити теплоємність та теплопровідність зразка (Рис.1.7).

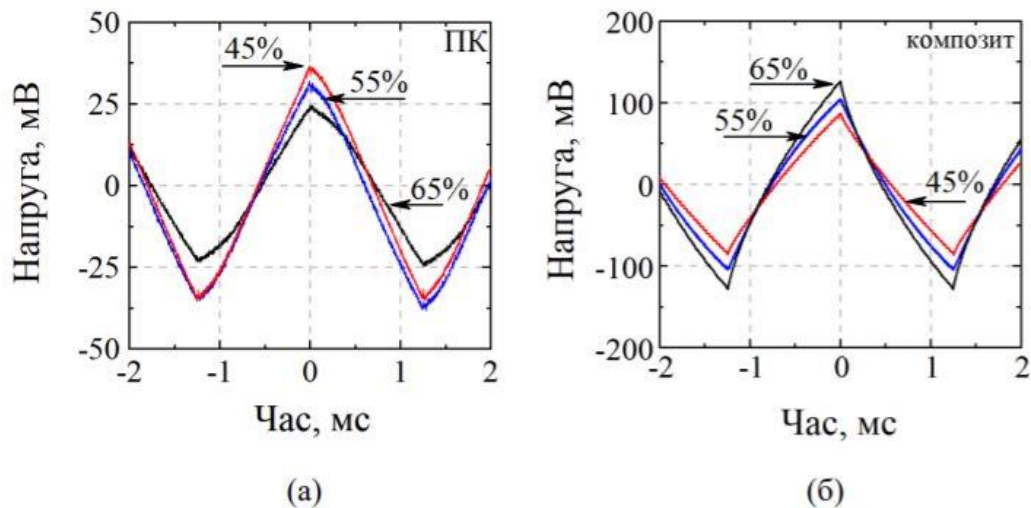


Рис. 1.7. Осцилограми фотоакустичних відгуків для зразків поруватого кремнію без наповнювача (а) та композитів «поруватий кремній-рідина» (б) в залежності від значення поруватості, отримані при періодично-модульованому опроміненні на частоті модуляції 400 Гц

У роботі [74] було визначено вплив рідинного наповнювача в поруватій кремнієвій матриці на зміну теплофізичних характеристик зразка з різною конфігурацією пор. Продемонстровано, що при включенні рідини у пори систем з фрактальною морфологією приріст теплопровідності вищий в порівнянні з впорядкованою структурою.

Отже, використання наноматеріалів як основи композитних систем для створення інтерфейсів з рідинами, що дозволить модифікувати їх властивості є перспективним напрямком у науці.

1.3.3. Вплив нагріву поруватих зразків кремнію на спектр комбінаційного розсіяння світла

В роботах [75,76-81] було досліджено вплив нагріву наноструктурованих матеріалів, таких як ПК та КН, а також монокристалічного Si на форму спектрів КРС. Зокрема, в [75,77-79] нагрів зразків здійснювався за допомогою джерела тепла (монохроматичного світла). Спектри КРС вимірювалися при низькій інтенсивності лазера, що дозволило уникнути додаткового нагріву зразків. Було зареєстровано вплив нагрівання на положення стоксового компонента однофоновного піку КРС з хвильовим числом 520 см^{-1} . Зразки КН, які були використані в роботах, мали гладку та шершаву поверхню. Результати досліджень показали, що величина спектрального зсуву піку КРС ПК [75] та КН [77,78], що відповідає різній температурі нагріву зразків, не відрізняється від такої для монокристалічного кремнію. На Рис.1.8 наведена залежність положення стоксового піку КРС для c-Si від його температури.

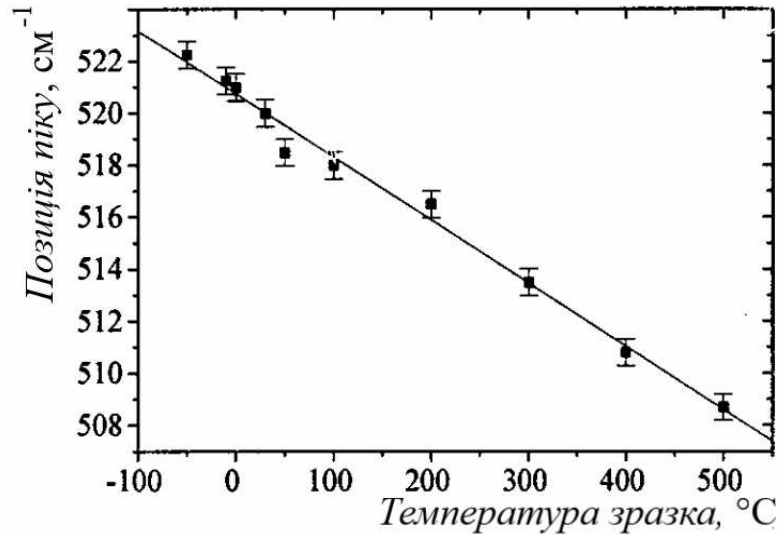


Рис. 1.8. Спектральне положення стоксового компонента КРС в залежності від температури для c-Si при потужності лазера $P_L = 10 \text{ mW}$ [75]

Незважаючи на те, що фотоіндукований нагрів кристалічного кремнію принципово може змінювати його спектр КРС, інтенсивність лазерного випромінювання, яке зазвичай використовується в спектроскопії КРС, недостатня для значного нагріву через відносно високу теплопровідність кристалічного кремнію (приблизно $150 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при кімнатній температурі) [75]. Навпаки, дослідження спектрів КРС для наноструктур кремнію при різних інтенсивностях лазерного випромінювання у видимому діапазоні довжин хвиль свідчить про те, що вони можуть істотно нагріватися [75,76,78-81,82]. Величину фотоіндукованого нагріву зразків можна визначити, порівнюючи інтенсивності стоксового і антистоксового компонентів [76,79-82], або спектральний зсув піку КРС [75,76]. У роботі [76] температура наноструктур кремнію була визначена обома методами, і отримані результати корелювали між собою. Крім того, величина нагріву, визначена за допомогою спектроскопії КРС, використовувалася для оцінки коефіцієнта теплопровідності деяких наноструктур кремнію [75,83]. Отримані результати підтверджують, що

спектроскопія КРС є зручним і безконтактним методом визначення теплових властивостей кремнієвих наноструктур.

У роботах [76,80-82] було встановлено, що у нанонитках фотоіндукований нагрів та зсув піку КРС у КН збільшуються пропорційно зростанню потужності лазера. Також експериментально підтверджено, що зсув спектра КРС зростає при зміні довжини хвилі лазера від 514 нм до 785 нм (див. рис.1.9) через більш ефективне поглинання світла нанонитками [79].

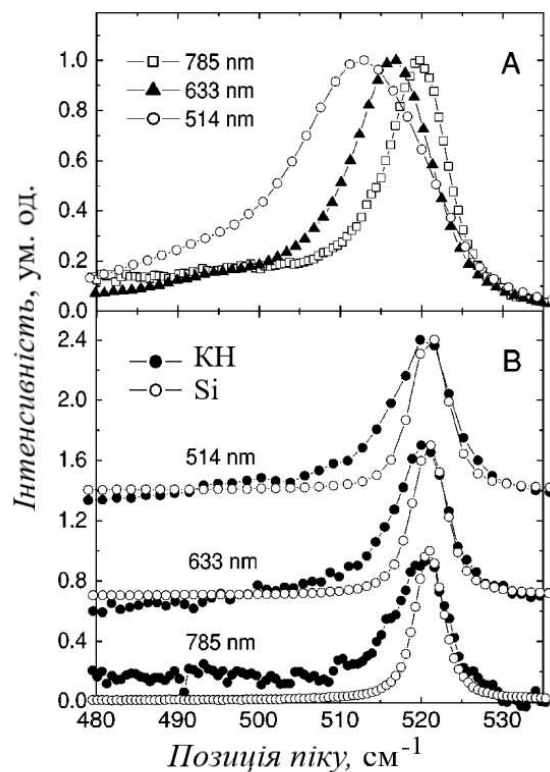


Рис. 1.9. Верхній графік – спектри комбінаційного розсіювання КН при різних довжинах хвиль, нижній графік – порівняння спектрів КН з монокристалічним кремнієм, виміряних при одному значенні потужності для довжини хвилі 514 нм, 633 нм та 785 нм [79].

Висновки до розділу 1

1. Виконано аналіз фотоакустичних та фототермічних явищ, які є важливими інструментами для дослідження фізичних властивостей наноматеріалів. Розглянуто основні принципи цих явищ, їх особливості залежно від матеріалів, що є об'єктами вивчення. Описані методи дослідження, такі як ФА з газомікрофонною та п'єзоелектричною реєстрацією сигналів, а також

комбінаційне розсіяння світла, які дозволяють отримати інформацію про теплові та акустичні характеристики наноматеріалів.

2. Розглянуто відомі в літературі методи отримання наноструктур, зокрема, поруватого кремнію, нанониток та нанокомпозитів та їх основи. Зроблено акцент на таких методах, як хімічне травлення та метод пара–рідина–тверде тіло, які використовуються для створення наноструктур з необхідними фізичними та хімічними характеристиками.
3. Представлено відомі літературні дані щодо фізичних характеристик процесу фотоакустичного перетворення в наноструктурах з розвинутим інтерфейсом. Проаналізовано вплив розмірів та форми наноструктур, а також взаємодію інтерфейсу з фотоакустичними процесами. Відзначено, що незважаючи на високу інформативність ФА-методу у визначенні теплофізичних характеристик нанокомпозитів, такі дослідження виконано тільки для декількох систем – порувата система з додаванням поверхневого шару рідини додавання поверхневого шару рідини та порувата матриця з включенням рідини у пори. Тому зроблено висновок про актуальність виконання власного експериментального дослідження процесів теплопереносу в нанокомпозитах на основі поруватого кремнію з рідинними наповнювачами, кремнієвих нанониток та кремнієвих мультишарових структур методами фототермоакустичної мікроскопії та комбінаційного розсіювання світла.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ

В дисертаційній роботі було досліджено такі матеріали, як іонні рідини, поруватий кремній, поруватий кремній з наповнювачем, мультишаровий поруватий кремній та кремнієві нанонитки, які утворюють нанокомпозитні системи з розвинутим інтерфейсом. В даному розділі розглянуті етапи виготовлення, структура та характеристика досліджуваних наноструктурних матеріалів.

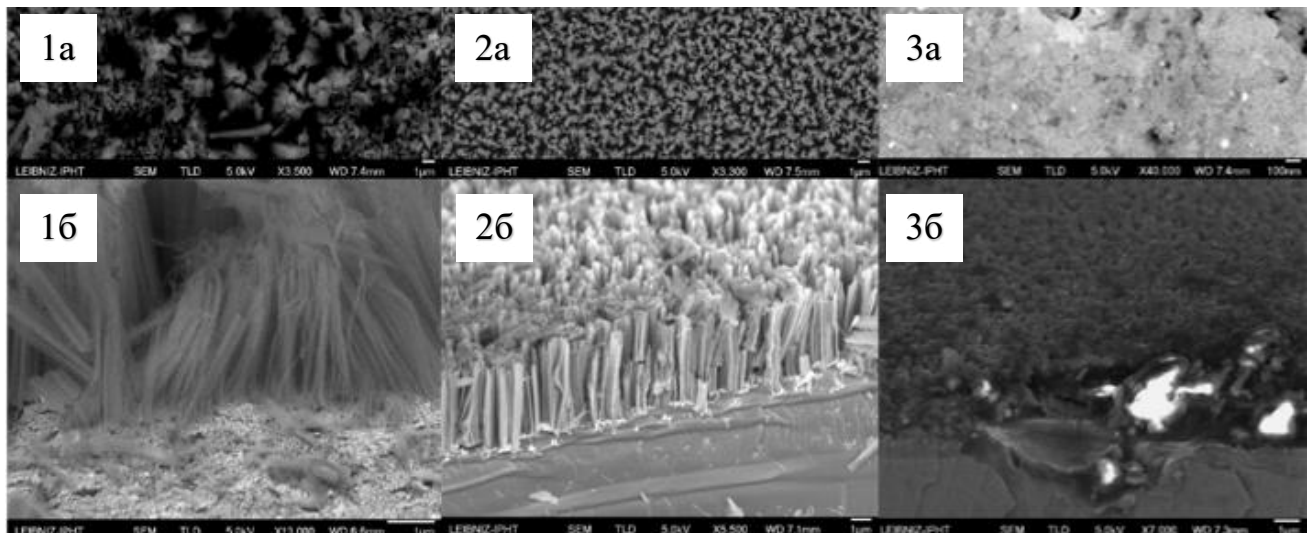
2.1. Виготовлення нанониток та кремнієвих наноструктур

Для виготовлення нанониток та кремнієвих наноструктур (на основі агрегованих нанониток) використовували метод хімічного травлення за допомогою металу (МСХТ) з пластин кремнію з різними – кристалографічною орієнтацією поверхні, опором та типом легування, який зумовлює р- чи n-тип провідності. (див. Таб. 2.1). Кремнієві пластини були очищені шляхом промивання в ацетоні протягом 2 хвилин, за яким слідувало промивання етанолом протягом наступних 2 хвилин. Для видалення природного оксиду кремнію (SiO_2) пластини піддавалися короткому зануренню в 40% розчин фтористоводневої кислоти (HF) з подальшим промиванням 2% HF протягом 1 хвилини. Наприкінці зразки промивалися у деіонізованій воді та висушувалися феном. Наступним кроком було осадження на підкладку полікристалічних наночастинок срібла (Ag) різної морфології шляхом занурення підкладки у водний розчин 0,01M нітрату срібла (AgNO_3) і 5M HF в об'ємному співвідношенні 1:1 на 15 секунд (Рис.2.1). Кремнієву підкладку, вкриту

наночастинками Ag, занурювали на 20 хвилин в розчин у тефлоновій посудині, що містив 5M HF та 30% H_2O_2 в об'ємному співвідношенні 10:1. Усі етапи травлення проводили при температурі навколишнього середовища. Після травлення зразки промивалися деіонізованою водою та висушували при кімнатній температурі. Всі сформовані масиви КН були піддані додатковому зануренню в концентровану (65%) азотну кислоту (HNO_3) протягом 15 хвилин з метою ефективного видалення залишків наночастинок Ag із структур КН. Товщини зразків було визначено за допомогою сканувальної електронної мікроскопії.



Рис. 2.1. Схематичне зображення процедури МСХТ



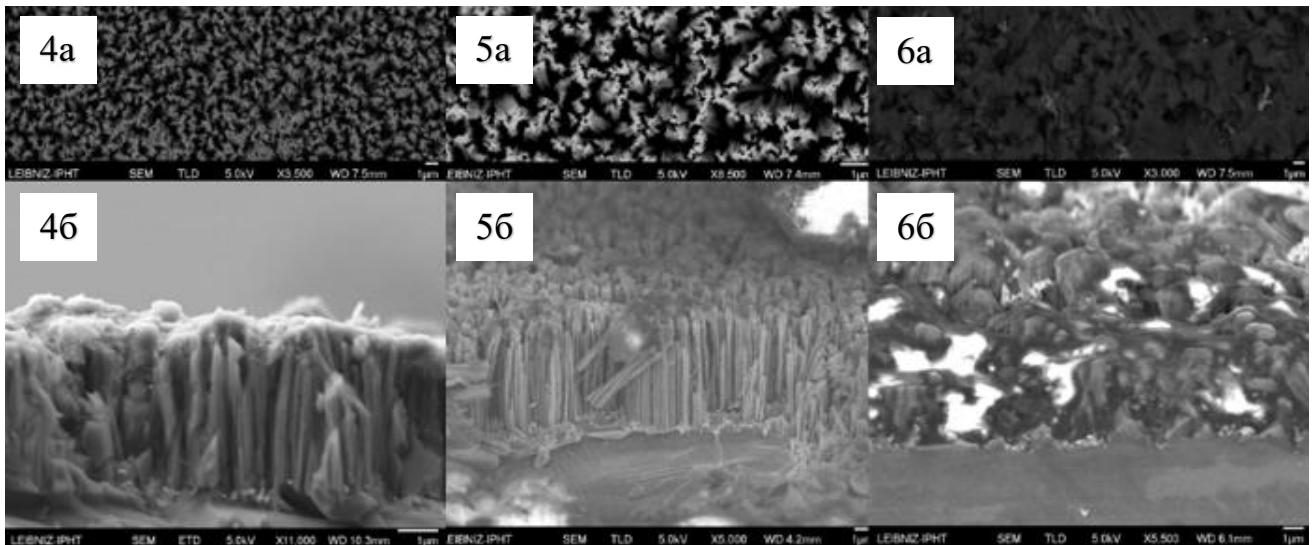


Рис. 2.2. СЕМ зображення виготовлених зразків масивів нанониток та кремнієвих наноструктур: індекс «а» - вигляд зразків зверху, індекс «б» - вигляд збоку

Таблиця 2.1.

Параметри вихідних пластин кремнію, травлення та виготовлених кремнієвих нанониток

Зразок №	Підкладка	Орієнтація	Легування	Опір Si пластины, Ом·см	Сер. товщина шару КН, мкм
1	n-Si	111	As	0,001–0,002	~3
2	n-Si	101	Sb	0,015–0,020	~4,5
3	p-Si	100	B	<0,005	~2,6
4	p-Si	100	B	10–20	~4
5	n-Si	100	P	0,005–0,02	~5
6	n-Si	111	P	<0,005	~5

2.2. Виготовлення поруватої матриці кремнію

В роботі використовувалися зразки модифікованого кремнію як вихідної поруватої матриці для рідин. Виготовлення мезопоруватого кремнію (ПК)

відбувалося за допомогою методу електрохімічного травлення [84,85]. Як приклад, монокристалічну пластину p^+ типу провідності, $\langle 100 \rangle$ -орієнтації та леговану бором (питомий опір $0,01-0,02 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, товщина пластини - $510 \pm 15 \text{ мкм}$) занурювали у 2% розчин плавкової плавикової кислоти (HF) протягом 1 хв для очищення поверхні від оксиду кремнію. Електрохімічна комірка, що зображена на рисунку 2.3, складається з двох електродів (металеві провідники), які знаходяться в постійному контакті з іонним провідником (рідким електролітом), та корпусу, виготовленого з тефлону (матеріал, що стійкий до дії кислот). Катод для анодування виготовлений з платини, а поверхня кремнію виконує функцію анода під час травлення. Нижня сторона кремнієвої пластини контактує з середньою підкладкою. Травлення поверхні пластини площею 1 см^2 проводили в електроліті на основі 49% HF і чистого етанолу ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) у об'ємному співвідношенні 1:1.

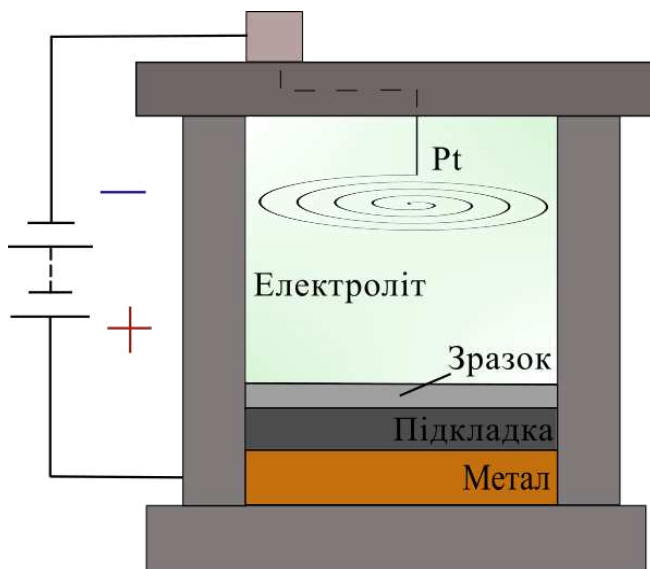


Рис. 2.3. Схематичне зображення процедури виготовлення ПК електрохімічним травленням

Під час процедури анодування ПК протягом всього часу травлення контролювали густиною струму анодування та час для досягнення 65% поруватості та 50 мкм товщини матеріалу. Маса вилученого кремнію

дорівнювала 20 мг (ваги, що були використані в цьому експерименті, мали роздільну здатність 0,1 мг).

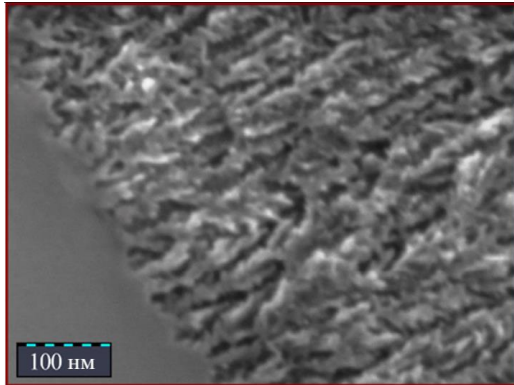


Рис. 2.4. СЕМ зображення виготовленого поруватого кремнію, що має 65% поруватість

Послідовно виконуючи електрохімічне травлення протягом заданих інтервалів часу з обраною густиною струму на кожному часовому інтервалі, можна створити багат шарову пористу структуру кремнію [86] зі змінною товщиною та поруватістю. Це дозволить отримати багат шарові тонкі плівки з регульованими оптичними та тепловими властивостями [87].

Для отримання мПК серії А використовувався метод, який був описаний вище. Під час процесу травлення було використано стрибкоподібні зміни щільності струму анодування. Ці зміни періодично здійснювалися за використанням джерела живлення постійного струму з метою отримання 30 пар шарів різної поруватості. Всі етапи виконувалися за кімнатної температури. Загальна товщина утвореної багат шарової поруватої системи, розташованої на монокристалічній підкладці кремнію, а також значення її пористості змінювались залежно від часу травлення шарів та густини прикладеного струму (див. табл. 2.2).

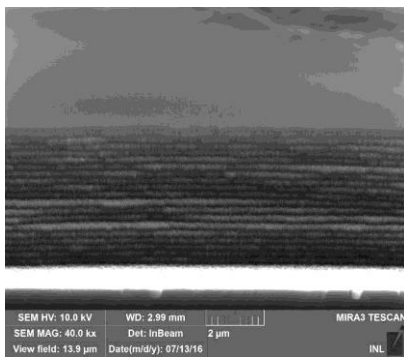
Структурні дослідження зразків проводили у місті Ліон (Франція) за допомогою сканувального електронного мікроскопа MIRA3 LMH (див. рис. 2.5). Як видно з рисунків, на монокристалічній підкладці спостерігається чіткий

періодичний розподіл шарів поруватого кремнію певних товщин з різною величиною поруватості. Значення пористості, які контролювали густиною прикладеного струму травлення, розраховувалися з використанням попередньо встановлених калібрувальних кривих.

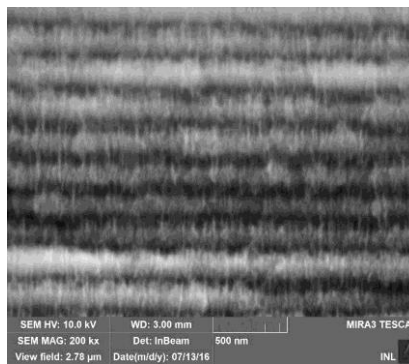
Таблиця.2.2.

Зразки мультишарового кремнію: t_1 – час травлення першого шару, t_2 – час травлення другого шару, j_1 – густина струму травлення першого шару, j_2 – густина струму травлення другого шару, p_1 – пористість першого шару, p_2 – пористість другого шару, l_1 – товщина першого шару, l_2 – товщина другого шару

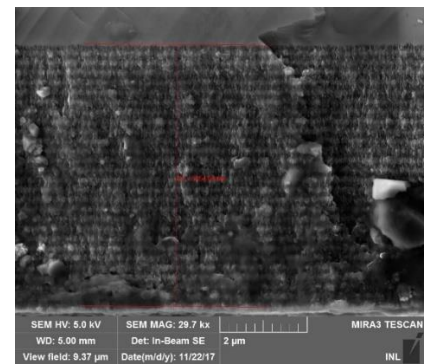
Зразок №	t_1 , с	t_2 , с	j_1 , мА/см ²	j_2 , мА/см ²	p_1 , %	p_2 , %	l_1 ,нм	l_2 ,нм
1А	10	4	10	40	46	61	101	115
2А	10	4	10	80	46	72	101	192
3А	10	4	7,5	50	44	64	82	136



(а)



(б)



(в)

Рис. 2.5. SEM-зображення виготовленого мультишарового кремнію, що має 30 пар шарів а – 1А, б – 2А, в – 3А

Зразки мПК серії Б для подальшого інкорпорування рідини в середину поруватої матриці були виготовлені за процедурою анодування з періодичною зміною густини струму травлення між 20 та 130 мА/см². Створювалася модифікація кремнію, яка має двошаровий елемент з шарами різної пористості, який повторюється в межах багатошарової системи. Кількість трансляцій в багатошаровій структурі становила 83 таких двошарових елементів для зразків 1Б та 2Б. Зразок 1Б був виготовлений зі змішуванням електроліту за допомогою ультразвуку, а зразок 2Б – без змішування. Час травлення кожного пористого шару мПК був визначений таким чином, щоб структура складалася з субмікронних шарів пористого кремнію з різним ступенем пористості. Для всіх зразків, незалежно від використання, чи не використання змішувача, час травлення кожного шару був однаковим. Процес травлення усіх зразків відбувався в періодичному імпульсному режимі, включаючи анодування протягом 2 секунд, за яким слідувало вимикання струму на 2 секунди. Мета цього – зменшити складний рух реагентів і продуктів реакції у нанопорах кремнієвої матриці. Визначення загальної товщини композиту виконувалося за аналізом зображень поперечних перерізів зразків, які були отримані за допомогою оптичного мікроскопа Axio Observer A1M Carl Zeiss.

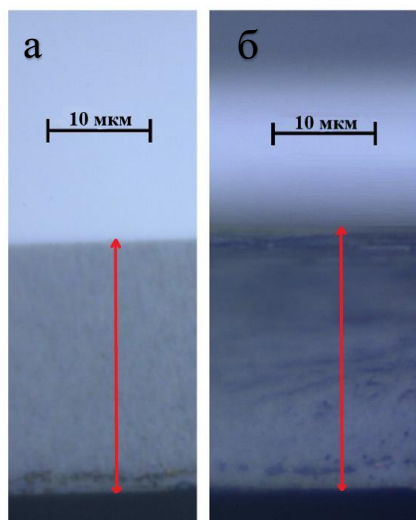


Рис. 2.6. Оптичні зображення поперечних перерізів багатошарових зразків: а) зразок 1Б з використанням змішувача; б) зразок 2Б без використання змішувача

Для проведення оцінки товщини субмікронних моношарів пористого кремнію у багатошаровій системі було використано сканувальний електронний мікроскоп Vega 3 Tescan (див. рис.2.7).

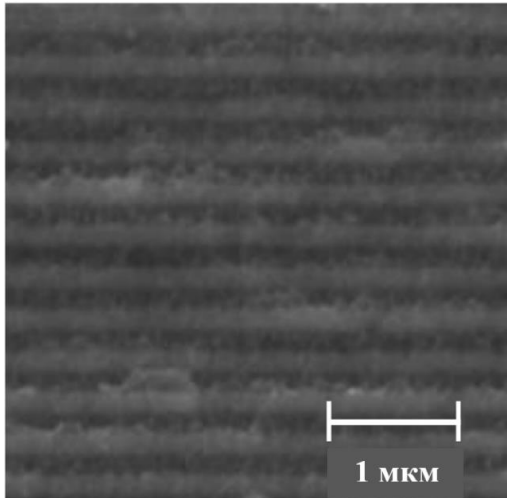


Рис. 2.7. СЕМ зображення поперечного перерізу зразка 1Б, яке демонструє періодичне чергування шарів з різною поруватістю

Поруватість мПК була визначена за методом гравіметрії, а значення пористості для кожного шару в системі були розраховані на основі цих даних, враховуючи калібрувальні криві, отримані в результаті травлення тестових моношарів ПК з відомою пористістю на кремнієвих пластинах. Таблиця 2.3 містить параметри синтезованих структур. Треба зауважити, що відсутність змішувача в електроліті під час травлення сприяє збільшенню швидкості процесу травлення та пористості багатошарової системи, як вказано в таблиці.

Для розрахунку ефективної густини багатошарової структури було використано наступне рівняння:

$$\rho_{\text{еф}} = \rho_{\text{Si}} \frac{(1-p_1)l_1 + (1-p_2)l_2}{l_1 + l_2}, \quad (2.1)$$

де p – пористість; l – товщина (індекси 1, 2 відповідають відповідно першому та другому пористому шару); $\rho_{\text{еф}}$ – ефективна густина мультишарового композиту, ρ_{Si} — густина об'ємного кремнію

Таблиця 2.3.

Структурні характеристики мультишарового кремнію

p – поруватість зразка, l – товщина всього поруватого шару.

Зразок	$p_1, \%$	$l_1, \text{мкм}$	$p_2, \%$	$l_2, \text{мкм}$	Кількість пар	$l, \text{мкм}$	$p, \%$	$\rho_{\text{еф}}, \text{кг/м}^3$
1	~60	0,166	~40	0,123	83	24	~50	1130
2	~70	0,177	~50	0,1317		25,66	~60	900

2.3. Синтез іонних рідин

Іонні рідини, які являють собою клас органічних солей з температурами плавлення нижче 100 °С, є об'єктом значної уваги дослідників. Серед їх характеристик, які слід виділити, практично нульова випаровуваність, негорючість, висока іонна провідність, термічна та радіаційна стабільність в широкому температурному діапазоні, а також стійкість до корозії та можливість вторинного використання [88]. Не менш важливим є той факт, що фізико-хімічні характеристики ІР можуть бути легко модифіковані шляхом використання різних комбінацій катіонів чи аніонів, що робить їх відомими як "дизайнерські розчинники" [89,90].

Синтез 1-бутил-3-метилімідазолію біс(трифлорометилсульфоніл)-іміду ([BMIm][TFSI]). Гідрофобна апротична іонна рідина [BMIm][TFSI] була синтезована за схемою 1, представленою на Рис. 2.8. Суміш 1-метилімідазолу (10 г, 0,12 моль) і 1-бромбутану (25,5 г, 0,13 моль) перемішували при 100 °С протягом

2 год. Після охолодження в'язку рідину очищали промиванням етилацетатом (3×50 мл). Залишки розчинника видаляли під вакуумом 15 мілібар при 60 °С.

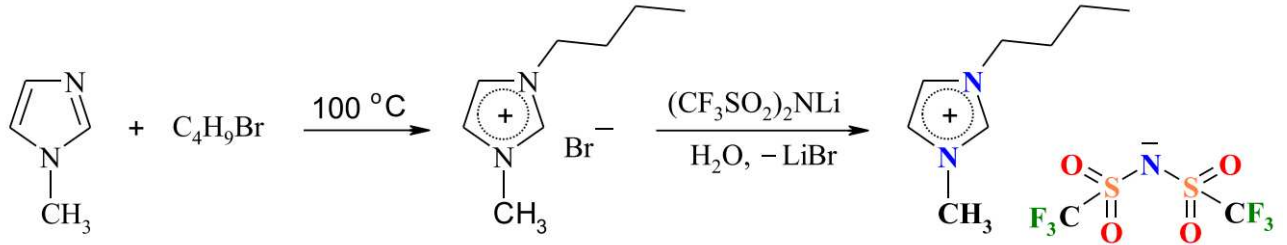


Рис. 2.8. Синтез протонної іонної рідини [BMIm][TFSI]

До перемішаного розчину неочищеного броміду 1-бутілімідазолію в 100 мл води додавали водний розчин біс(трифторметилсульфоніл)-іміду літію (29 г, 0,1 моль/100 мл). Суміш перемішували протягом 1 години, і утворений шар, який не змішується з водою, екстрагували метиленхлоридом (2×150 мл). Розчин сушили сульфатом натрію протягом 12 годин. Метиленхлорид переганяли, залишковий розчинник видаляли під вакуумом 5 мілібар при 70 °С протягом 12 годин. Було отримано рідкий продукт світло-коричневого кольору.

Синтез триетиламоній біс(трифторметилсульфоніл)-іміду ([TEA][TFSI]). Гідрофобну протонну іонну рідину [TEA][TFSI] готували за схемою 2, наведеною на рис. 2.9. До перемішаного водного розчину триетиламін гідрохлориду (10 г, 0,07 моль/50 мл) додавали водний розчин біс(трифторметилсульфоніл)іміду літію (21 г, 0,07 моль/100 мл). Суміш перемішували протягом 2 годин і утворений шар, який не змішується з водою, екстрагували метиленхлоридом (2×150 мл). Об'єднаний органічний розчин сушили сульфатом натрію. Хлористий метилен переганяли, залишковий розчинник видаляли під вакуумом 5 мбар при 70 °С. Отримали прозорий рідкий продукт.

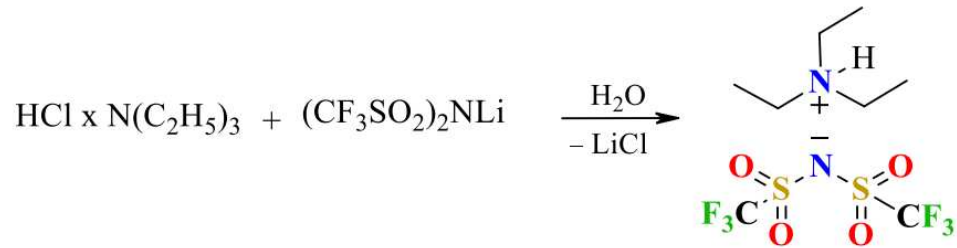


Рис. 2.9. Синтез протонної іонної рідини [TEA][TFSI]

Синтез імідазолію біс(2-етилгексил)фосфату ([Im][BENP]). Гідрофільну протонну іонну рідину [Im][BENP] готували перемішуванням суміші імідазолу (5 г, 0,07 моль) і біс(2-етилгексил)фосфату (23,5 г, 0,07 моль) при 50 °С протягом 6 годин (схема 3, рис.2. 10).

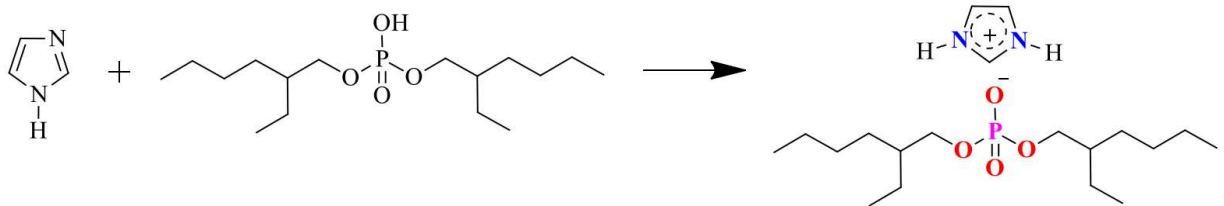


Рис. 2.10. Синтез протонної іонної рідини [Im][BENP]

Для підтвердження структури синтезованих сполук використовували спектроскопію протонного ядерного магнітного резонансу (ЯМР ^1H). Спектри записували на ЯМР-спектрометрі Varian Gemini-2000 (400 МГц).

2.4. Методи дослідження фізичних властивостей рідин як наповнювачів поруватої матриці

У сучасному дослідженні фізичних властивостей рідин, особливо в контексті визначення їх теплопровідності методами фотоакустики, суттєвого значення набуває визначення їх густини та теплоємності. Співвідношення між

густиною та теплоємністю важливе для розгляду ефективності передачі тепла в рідинах, особливо в умовах, коли взаємодія світла із рідиною породжує теплові хвилі. Дослідження теплоємності рідин також важливе для розуміння їх здатності поглинати тепло та впливати на розподіл тепла у системі, особливо при використанні методів фотоакустики, де взаємодія світла із рідиною породжує акустичні та теплові хвилі. Комплексний аналіз фізичних параметрів рідин не лише дозволяє точно визначити їх теплопровідність, але й надає глибше розуміння фізичних процесів на молекулярному рівні. Це відкриває можливості для нових наукових досліджень і технологічних застосувань у сфері теплопередачі.

Густина ρ визначалася як відношення маси рідини до її об'єму при вимірюваннях на аналітичних вагах з точністю до 1 мг (за кімнатної температури). Густина визначалася на основі зважування, при цьому враховувався об'єм, який займала рідина під час такого процесу

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.2)$$

де ρ - густина рідини, m - маса, V - об'єм.

Отримані результати наведено у табл. 2.4.

Таблиця 2.4.

Масові та об'ємні параметри рідин, порівняння експериментальних та літературних даних

Рідина	Об'єм, мл	Маса, г	Густина, кг/м ³	Густина, кг/м ³ (літ.джерела)
Вода	4	3,828	987	990

[BMIm][TFSI]	4	3,968	992	1030
[TEA][TFSI]	4	5,512	1378	1430
[Im][TFSI]	4	5,524	1381	1430

Визначення питомої теплоємності рідин проводили методом диференціальної калориметрії. Використовувалися дві термоізовані посудини, виготовлені з алюмінію, для менших втрат енергії у навколишнє середовище. В першій посудині знаходилася рідина з відомими параметрами (вода), а в іншій досліджувана рідина. В кожному резервуарі знаходилося по 6 мл рідини. Нагрів рідин джоулевим теплом, яке виділялося при проходженні струму через ніхромові спіралі, одночасно були занурені в посудини з рідинами. За законом Джоуля-Ленца можна визначити кількість теплоти, що виділилася в провіднику і була передана системі:

$$Q = I^2 R t, \quad (2.3)$$

де Q - кількість теплоти, що надається системі, I - сила струму, R - опір провідника, t - час проходження струму.

Так як дві ніхромові спіралі мають однаковий опір і з'єднані послідовно, між двома посудинами встановлюється з часом теплова рівновага:

$$Q_1 \approx Q_2, \quad (2.4)$$

де Q_1 — кількість теплоти в посудині з відомою рідиною, Q_2 — кількість теплоти в посудині з досліджуваною рідиною.

Кількість теплоти, яку поглинає рідина в першій та другій посудині під час проходження струму через ніхромові спіралі можна визначити за формулами:

$$Q_1 = (c_{Al}m_{Al1} + c_Bm_B)(t_2 - t_1), \quad (2.5)$$

$$Q_2 = (c_{Al}m_{Al2} + c_Pm_P)(t_4 - t_3), \quad (2.6)$$

Зміни температури фіксувалися за допомогою двоканального термометра з двома термопарами К-типу, з роздільною здатністю $0,1^\circ\text{C}$ у широкому діапазоні сканування температури. Вимірювання проводилося в діапазоні від 20°C до 35°C протягом 4 хвилин.

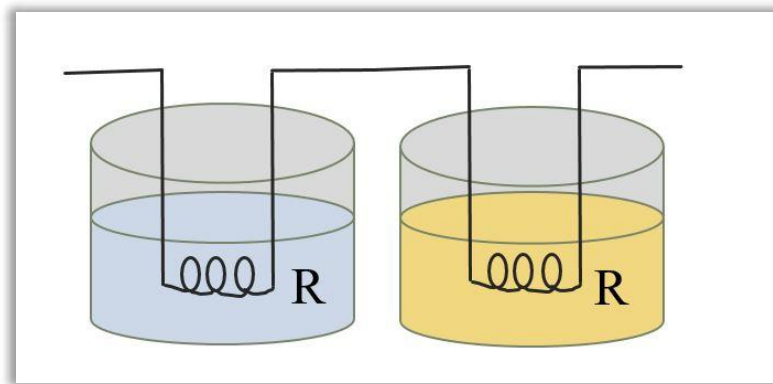
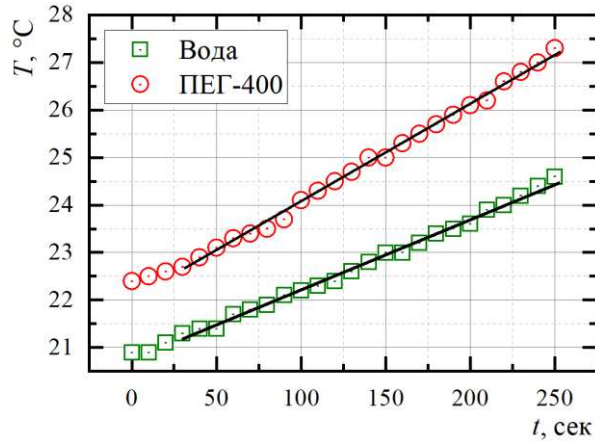
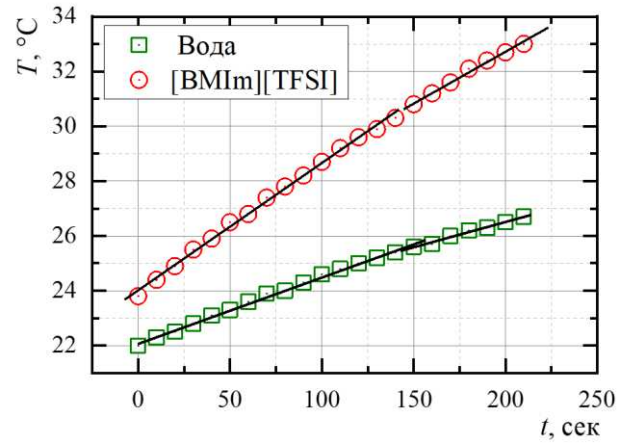


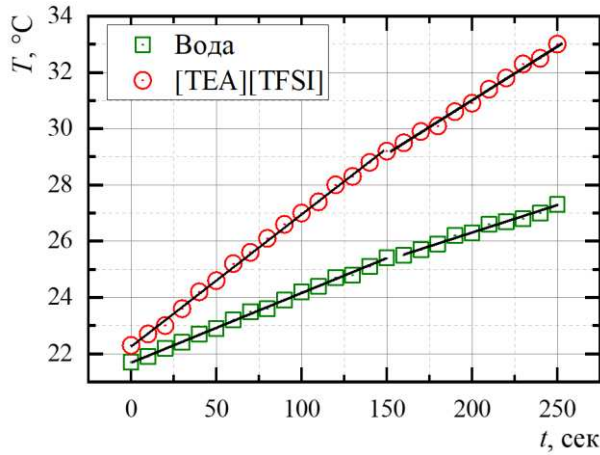
Рис. 2.11. Схематичний вигляд експериментальної установки для вимірювання теплоємності рідин



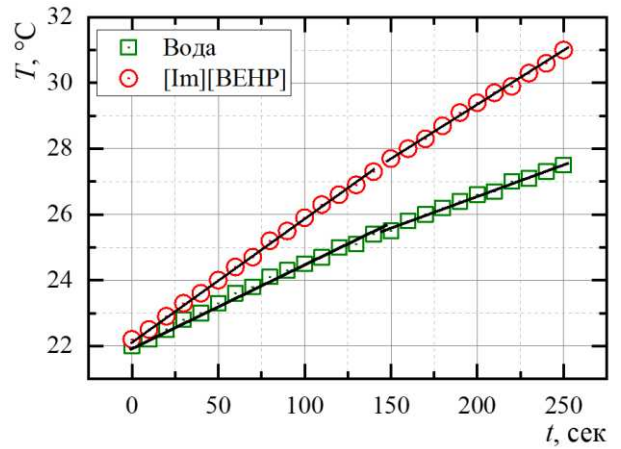
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис.2.12. Залежності температури від часу досліджуваних рідин: а) еталонний зразок (ПЕГ-400), б-г) іонні рідини

З рівнянь (2.5) та (2.6) можна отримати вираз для теплоємності досліджуваної рідини:

$$c_p = \frac{1}{m_p} \left[\frac{(c_{Al} m_{Al1} + c_B m_B)(t_2 - t_1)}{(t_4 - t_3)} \right] - c_{Al} m_{Al2} \quad (2.7)$$

де c_B та m_B — питома теплоємність і маса води в першій посудині; c_{Al1} та m_{Al1} — питома теплоємність і маса першої посудини; t_1 та t_2 — початкова та кінцева температура води в посудині; c_p та m_p — питома теплоємність і маса досліджуваної рідини в другій посудині; c_{Al2} та m_{Al2} — питома теплоємність і маса другої посудини; t_3 та t_4 — початкова та кінцева температура досліджуваної рідини в посудині.

Методика відпрацьована на еталонних зразках – вода та ПЕГ-400, при цьому було отримано значення питомої теплоємності, що корелює з літературними даними (для ПЕГ 400 літературне значення питомої теплоємності складає 2350 Дж/(кг·°C)) [91]. Значення теплоємності для досліджених ІР представлені у таблиці 2.5 Отримані значення питомої теплоємності ІР знаходяться в діапазоні, характерному для питомих теплоємностей відомих ІР [92,93].

Таблиця 2.5.

Визначені значення теплоємності для різних типів рідин

Рідина	Вода	ПЕГ 400	[BMIm][TFSI]	[TEA][TFSI]	[Im][BENP]
c, Дж/ (кг·°C)	4204,15	2553,08	1304,73	1342,9	2302,12

2.5. Нанокompозитні системи на основі наноструктурованого кремнію, заповненого рідиною

Виготовлені мезопоруватий та мультишаровий кремній були використані для створення нанокompозитної системи «порувата матриця/рідина» шляхом заповнення пор зразків рідиною. Заповнення виконувалося двома різними методами: з підігрівом зразка збоку підкладки та без підігріву. Для цього на три

пороваті матриці кремнію з показником поруватості 65% наносили по краплині рідини. Перший зразок витримувався при кімнатній температурі протягом 24 годин. Другий та третій зразки нагрівали до 80°C зі сторони підкладки протягом 10 хвилин за допомогою нагрівального елемента (див. Рис. 2.13). Після закінчення нагріву зразки охолоджували (залишивши їх при кімнатній температурі) та витримували з рідиною (частина якої просочилася в пори, а надлишок залишився на поверхні) протягом 24 годин. Надлишок рідини був видалений з поверхні безворсовою тканиною (при цьому не торкаючись нею поверхні зразка для уникнення його механічних пошкоджень).

Ефективність процесу визначалася шляхом зважування зразків до та після заповнення. Для першого зразка ступінь заповнення становила 85%, тоді як для другого та третього зразків - не менше 95%. Тому для подальшого виготовлення нанокompозита «поровата матриця/рідина» використовували метод з підігрівом системи. Передбачалося, що матриця модифікованого кремнію була заповнена повністю та однорідно, а геометрія зразків «поровата матриця/рідина» залишалася незмінною. Зразки мезопороватого кремнію були заповнені ІР, а саме, двох типів імідазолію та одного типу амонію, а зразки мультишарового кремнію серії Б – нелетким технічним маслом МБП-12 (коефіцієнт теплопровідності – 0,15 Вт/(м·К), питома теплоємність – 1740 Дж/(кг·К), густина – 910 кг/м³). [BMIm][TFSI] і [TEA][TFSI] були гідрофобними. Таким чином, вплив абсорбованої води з атмосфери на теплопровідність був незначним.

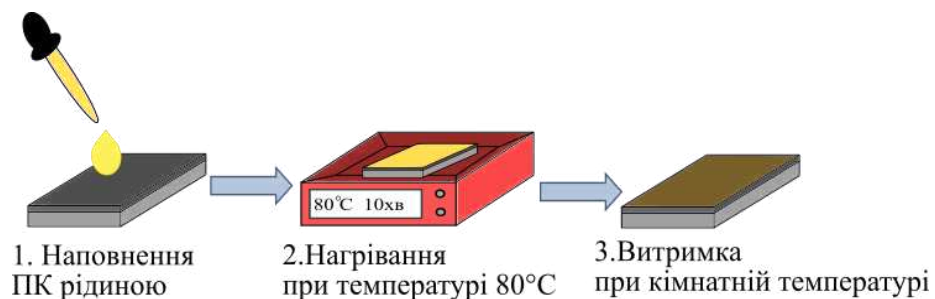


Рис. 2.13. Послідовність виготовлення нанокompозиту «поровата матриця/рідина»

Висновки до розділу 2

1. Для виготовлення масивів кремнієвих нанониток виконано травлення пластин монокристалічного кремнію з різною кристалографічною орієнтацією поверхонь, опором та типом легування за допомогою металу (МСХТ). Наведено протокол осадження наночастинок Ag, подальшої обробки кислотою HF, промивки. З використанням СЕМ виконано характеристику морфологічних особливостей утворених масивів кремнієвих нанониток методом СЕМ.
2. Методом електрохімічного травлення виготовлено зразки мезопоруватого кремнію. Для отримання мультишарових структур поруватого кремнію виконувалося травлення протягом заданих інтервалів часу з обраною густиною струму на кожному інтервалі. З використанням СЕМ виміряно товщини субмікронних моношарів поруватого кремнію у мультишаровій системі. Методом гравіметрії визначалася поруватість шарів.
3. Виконано синтез протонних рідин 1-бутил-3-метилімідазолію біс(трифлорометилсульфоніл)-іміду ([BMIm][TFSI], триетиламоній біс(трифлорометилсульфоніл)-іміду ([TEA][TFSI]) та імідазолію біс(2-етилгексил) фосфату ([Im][BENP]). Представлено протоколи синтезу.
4. Проведено характеристику рідин-наповнювачів поруватої матриці. Зокрема, визначено густини та питомі теплоємності (методом диференціальної калориметрії) тестових рідин (вода, ПЕГ 400) іонних рідин.

5. Для виготовлення мультишарової системи «пороватий кремній – наповнююча рідина» здійснювалося заповнення пор рідинами. Ступінь заповнення контролювалася зважуванням зразків до та після заповнення. Зразки мезопороватого кремнію було заповнено іонними рідинами, а мультишарового кремнію серіх Б – технічним маслом.

РОЗДІЛ 3

ПРОЦЕСИ ТЕПЛОПЕРЕНОСУ ТА ТЕПЛОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ МУЛЬТИШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ СИСТЕМ

Дослідження теплотранспортних властивостей вихідних матеріалів нанокompозитних систем, зокрема, матриці поруватого кремнію та різних наповнювачів, є важливим напрямом наукових досліджень, який відкриває широкі можливості для розвитку нових матеріалів та технологій. Нанокompозити, що складаються з матриці поруватого кремнію та різних наповнювачів, стали об'єктом зростаючого інтересу завдяки їхнім унікальними фізичним та хімічним властивостям. Враховуючи широкий спектр можливих наповнювачів – від наночастинок до нанотрубок – важливо детально вивчити теплотранспортні характеристики кожного компонента для повного розуміння їхнього внеску в теплопередачу та розподіл тепла в нанокompозитних системах. Аналіз окремих компонентів є важливим для розуміння та прогнозування ефективності їхнього комбінування в композиті.

Загалом, розуміння механізмів теплопереносу в цих матеріалах, зокрема, на нанорівні, та визначення їх теплотранспортних характеристик відкриває перспективи для вдосконалення технологій створення сучасних енергоефективних та термостабільних конструкційних матеріалів.

3.1. Експериментальний стенд для дослідження особливостей фотоакустичного перетворення

Для дослідження особливостей фотоакустичного перетворення у зразках на основі наноструктурованих композитних систем використано газомікрофонний метод реєстрації. Важливо, що для газомікрофонної реєстрації побудовано та

апробовано математичні моделі, які на основі амплітуди та фазового зсуву ФА-сигналу дозволяють визначити фізичні характеристики матеріалів [94].

При плануванні експериментів зі збудження ФА-сигналів важливе значення має вибір типу модуляції світлового потоку, який опромінює зразок. В даній роботі використовувалося прямокутно-модульоване лазерне випромінювання в області низьких акустичних частот. Для отримання прямокутного сигналу модуляція світла здійснювалася за рахунок електричного переривання живлення джерела випромінювання (на відміну від механічного переривання, яке забезпечує модуляцію, близьку до трапецієподібної).

На рис. 3.1 наведена блок-схема експериментальної установки для дослідження фотоакустичного перетворення з газомікрофонною реєстрацією. Експериментальний стенд складається з таких елементів: джерела випромінювання (1), пристрою переривання струму (TTL) (2), нановольтметра (Unipan 232B) (3), осцилографа (Tektronix MSO2024B) (4), підсилювача (5) та ФА комірки (6).

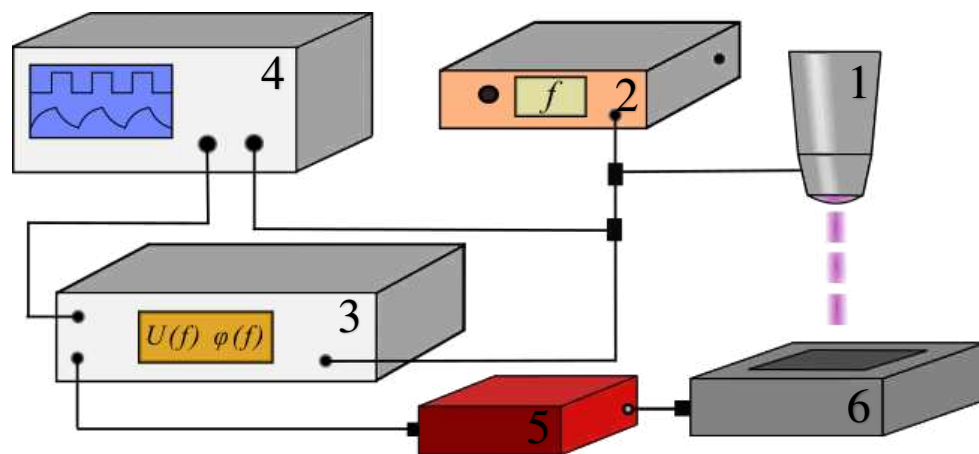


Рис. 3.1. Схематична конфігурація вимірювальної установки

Для мультишарових зразків серії А (див. п.2.2) як джерела випромінювання використовували лазер довжиною хвилі $\lambda=532$ нм (зелений) та потужністю

500 мВт, а також лазерні діоди з довжинами хвиль $\lambda=430$ нм (фіолетовий), $\lambda=680$ нм (червоний) потужності 100 мВт. Вихідну потужність зеленого лазера зменшували до значення потужності лазерних діодів за допомогою світлофільтрів. Отримані значення потужності перевіряли за допомогою вимірювача потужності. Для зразків серії Б як джерело світла використовувався ультрафіолетовий лазер з довжиною хвилі $\lambda=405$ нм та вихідною оптичною потужністю 80 мВт.

Потік світла було рівномірно розподілено по поверхні зразків за допомогою оптичної системи, частота модуляції контролювалася частотоміром. Фотоакустичний відгук, який реєструвався за допомогою електретного мікрофону, передавався на синхронний нановольтметр та порівнювався з опорним сигналом від генератора.

При опроміненні модульованим лазерним світлом через оптично прозоре вікно зразок нагрівався і одночасно нагрівався газ всередині ФА комірки (рис. 3.2). В данній роботі ФА-відгук реєструвався за допомогою мікрофона Panasonic WM-61A та порівнювався з еталонним модульованим сигналом від УФ-лазерного TTL-модулятора за допомогою нановольтметра Unipan 232B. Форма сигналу візуалізувалась за допомогою осцилографа фірми Tektronix. Амплітудно-частотні характеристики (АЧХ) ФА сигналу реєструвалися в діапазоні низьких частот 20-1200 Гц.

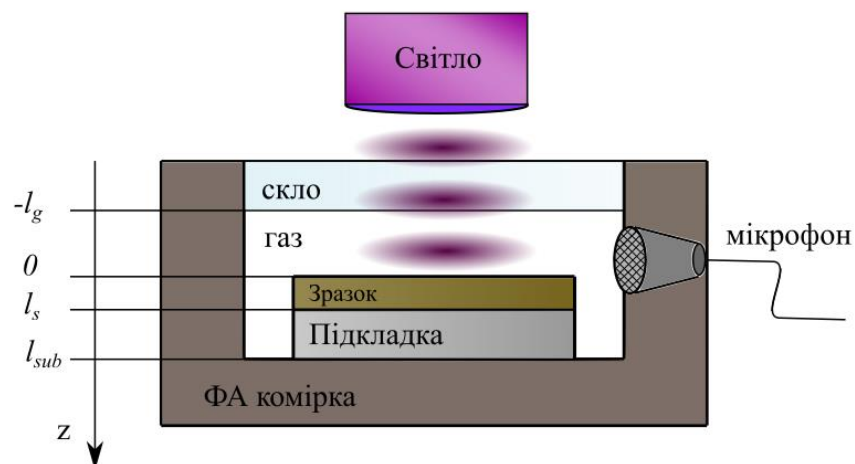


Рис. 3.2. Конфігурація газомікрофонної комірки для фотоакустичних вимірювань

Слід зазначити, що з метою зменшення експериментальних похибок, пов'язаних з інструментальним фактором, перед основними вимірюваннями ФА-комірка була відкалібрована на тестових зразках на основі сажі з сильним поверхневим поглинанням світла (рис. 3.3.). Цей підхід дозволяє забезпечити достатню точність та достовірність отриманих результатів, сприяючи надійній інтерпретації даних експерименту.

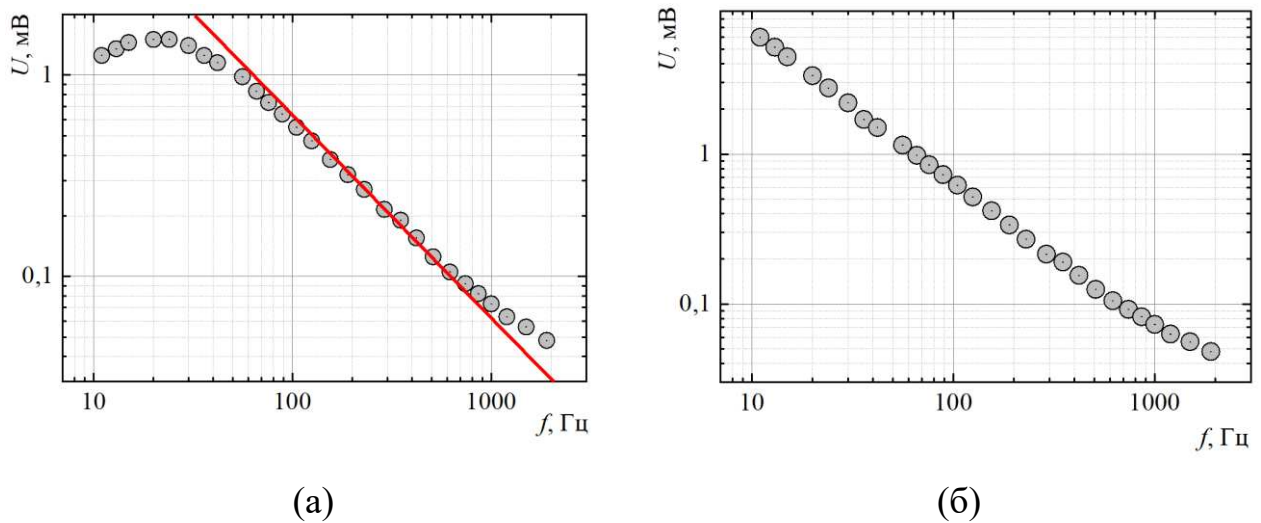


Рис. 3.3. Калібрувальні дані: АЧХ-сажі перед калібруванням (а) та після (б)

3.2. Моделювання фотоакустичного відгуку в мультишаровій структурі

Першим кроком для моделювання фотоакустичного відгуку є визначення комплексної діелектричної проникності кожного пористого шару. Для цього використано наближення Бруггемана [95,96], в якому зв'язок між поруватістю та діелектричною проникністю описується рівнянням:

$$p \frac{1 - \varepsilon_{PS}}{1 + 2\varepsilon_{PS}} + (1 - p) \frac{\varepsilon - \varepsilon_{PS}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{PS}} = 0 \quad (3.1)$$

де p – поруватість, ε – комплексна діелектрична проникність монокристалічного кремнію, ε_{PS} – комплексна діелектрична проникність поруватого кремнію.

Рівняння (3.1) дозволяє за відомими значеннями дійсної (ε') та уявної (ε'') частин діелектричної проникності монокристалічного кремнію обчислити відповідні параметри діелектричної проникності поруватого кремнію (ε'_{PS} , ε''_{PS}). Це актуально для структур з відомим відсотковим значення поруватості за певної довжини хвилі опромінення [74]. На рис. 3.4 наведені результати розрахунків величин ε'_{PS} , ε''_{PS} залежно від поруватості кремнію з використанням рівняння (3.1) для трьох довжин хвиль збуджуючого світла.

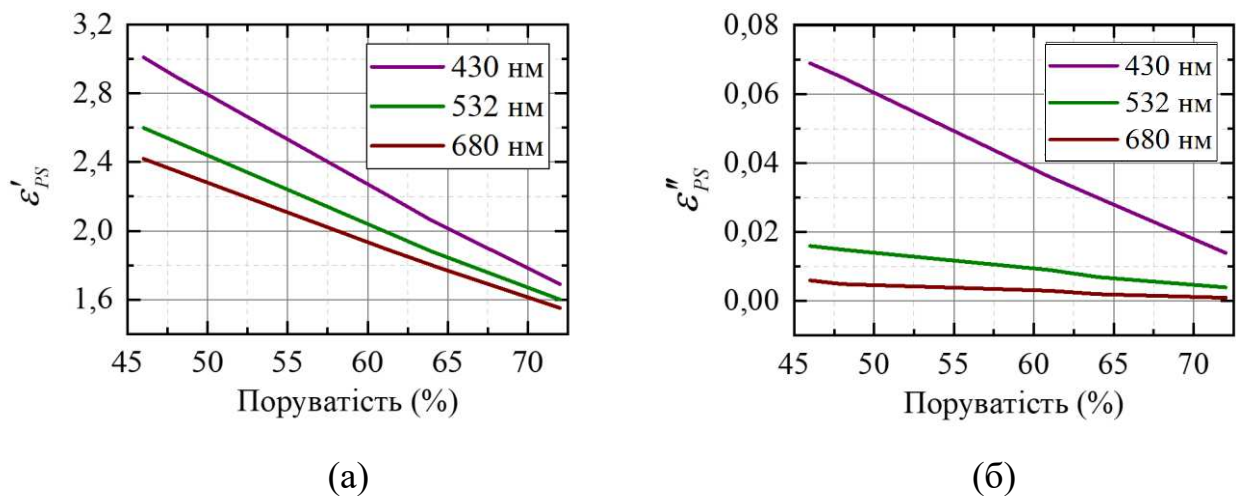


Рис. 3.4. Залежність дійсної (а) та уявної (б) частини комплексної діелектричної проникності мультишарового поруватого кремнію від поруватості для

довжин хвиль: 430 нм, 532 нм, 680 нм, що використовуються в експерименті

Для визначення ефективної теплопровідності поруватих та поруватих інкорпорованих рідиною зразків використано одновимірну модель фотоакустичного перетворення в двошаровій структурі:

$$\frac{d^2\theta}{dz^2} - \frac{i\omega c_s \rho_s \theta}{\chi_s} = -\frac{I\alpha_s}{\chi_s} e^{-\alpha_s z}, \quad 0 < z < l_s, \quad (3.2)$$

$$\frac{d^2\theta}{dz^2} - \frac{i\omega c_{sub} \rho_{sub} \theta}{\chi_{sub}} = 0, \quad l_s < z < l_{sub}, \quad (3.3)$$

де $\omega = 2\pi f$ – кутова частота; f – частота модуляції світла, c_s , ρ_s , χ_s – питома теплоємність, густина, теплопровідність поруватого мультишарового шару, відповідно; I – інтенсивність поглинутого випромінювання; α – коефіцієнт оптичного поглинання, c_{sub} , ρ_{sub} , χ_{sub} – питома теплоємність, густина, теплопровідність монокристалічної підкладки, l_s – товщина пористого шару, l_{sub} – товщина всієї структури.

У цій моделі просторовий розподіл змінного компонента температури $\theta(z)$, викликаний періодичним нагріванням структури при світловому опроміненні, описується рівняннями теплопровідності з відповідними граничними умовами:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\theta}{\partial z}\Big|_{z=0} &= 0 \\ \theta|_{z=l_s-0} &= \theta|_{z=l_s+0} \quad , \\ \chi_s \frac{\partial\theta}{\partial z}\Big|_{z=l_s-0} &= \chi_s \frac{\partial\theta}{\partial z}\Big|_{z=l_s+0} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial z} \right|_{z=l_{sub}} = 0,$$

Розв'язок рівнянь (3.2 – 3.4) можна записати у вигляді:

$$\theta = \begin{cases} Ae^{-\sigma_s z} + Be^{\sigma_s z} - \frac{I\alpha_s e^{-\alpha_s z}}{\chi_s(\alpha_s^2 - \sigma_s^2)}, & 0 < z < l_s, \\ Ce^{-\sigma_i z} + De^{+\sigma_i z}, & l_s < z < l_a, \end{cases} \quad (3.5)$$

$$\sigma_{s,sub} = \sqrt{\frac{i\omega c_{s,sub} \rho_{s,sub}}{\chi_{s,sub}}}, \quad (3.6)$$

Комплексні константи A , B , C і D можна визначити із граничних умов (3.4).

Експериментальні дані обробляли за допомогою підходу, запропонованого А. Розенцвейгом та А. Гершо [1]. Було прийнято, що цей підхід заснований на розгляді одновимірної моделі в напрямку вздовж поперечного перерізу зразка на основі рішення рівнянь теплопровідності, які можуть бути застосовані при аналізі явища нагрівання, яке викликає генерацію акустичного сигналу всередині ФА комірки [95]:

$$P(\omega) = \int_0^\infty \theta(z, \omega) dz = -\theta(0) \sqrt{\frac{\chi_g}{i\omega c_g \rho_g}}, \quad (3.7)$$

3.3. Моделювання джерел тепловиділення

Проаналізуємо просторовий розподіл джерел тепловиділення, який було отримано як результат розв'язку системи рівнянь Максвелла методом кінцевих елементів. Зокрема, рівняння Максвелла, які описують розповсюдження

електромагнітної хвилі в речовині з провідністю σ , діелектричною та магнітною проникностями ε та μ , набувають вигляду [97,98]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \sigma \vec{E} + i\omega \varepsilon \vec{E}, \quad (3.10)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -i\omega \mu \vec{H}, \quad (3.11)$$

де ω - кутова частота світла, $i = \sqrt{-1}$.

Діелектрична проникність ε включає в себе дійсну частину ε' , яка характеризує поляризацію середовища в зовнішньому електричному полі та енергію хвилі в матеріалі, а також уявну частину ε'' - коефіцієнт діелектричних втрат, що характеризує поглинання електромагнітної хвилі в матеріалі, $\varepsilon'' = \sigma / \varepsilon_0 \omega$:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (3.10)$$

Густина струму в матеріалі при розповсюдженні в ньому електромагнітної хвилі:

$$\vec{J} = (\sigma + \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \omega) \vec{E} + j \varepsilon_0 \varepsilon_r' \omega \vec{E}, \quad (3.11)$$

де \vec{J} - щільність струму.

Складова діелектричних втрат:

$$\vec{J} = \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \omega \vec{E}, \quad (3.12)$$

Відношення коефіцієнта діелектричних втрат до діелектричної проникності ($\varepsilon_r' / \varepsilon_r''$) називається тангенсом кута діелектричних втрат $tg\delta = \sigma / (\varepsilon_0 \varepsilon' \omega)$ або коефіцієнтом розсіювання, параметром, який, зокрема, характеризує генерацію тепла в матеріалі при проходженні електромагнітної хвилі. Тоді, потужність тепловиділення в одиниці об'єму матеріалу (P_V) за рахунок діелектричних втрат визначається степеневим рівнянням [97] :

$$P_V = \varepsilon_0 \varepsilon_r' tg\delta \omega E^2 = \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \omega E^2, \quad (3.15)$$

У наведених вище рівняннях E , ω – параметри зовнішньої електромагнітної хвилі, тоді як величини ε_r' , ε_r'' , $tg\delta$ визначаються фізичними властивостями матеріалів, що досліджуються. Як приклад, на рис. 3.5 наведено типовий вигляд розподілу тепла в мультишаровій структурі серії А при збудженні світлом з довжиною хвилі 532 нм.

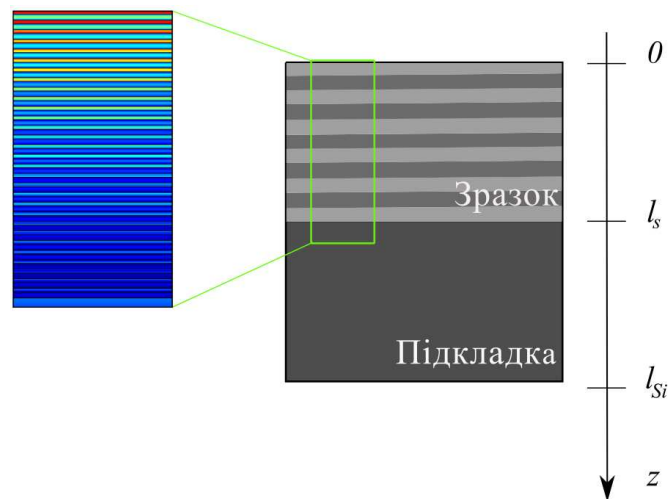


Рис. 3.5. Мультишарова конструкція та розподіл тепла в ній. Перехід від червоного до синього кольору шарів відображує пониження температури

Просторовий розподіл джерел тепла, які виникають при опроміненні світлом при довжинах хвилях 430, 532, 680 нм для зразка №1А зображено на рис. 3.6. Як видно з рисунка, глибина генерації теплових джерел суттєво зростає зі збільшенням довжини збуджуючого світла. Отже, запропонований метод дозволяє визначити густину потужності теповиділення як функцію глибини та довжина світла.

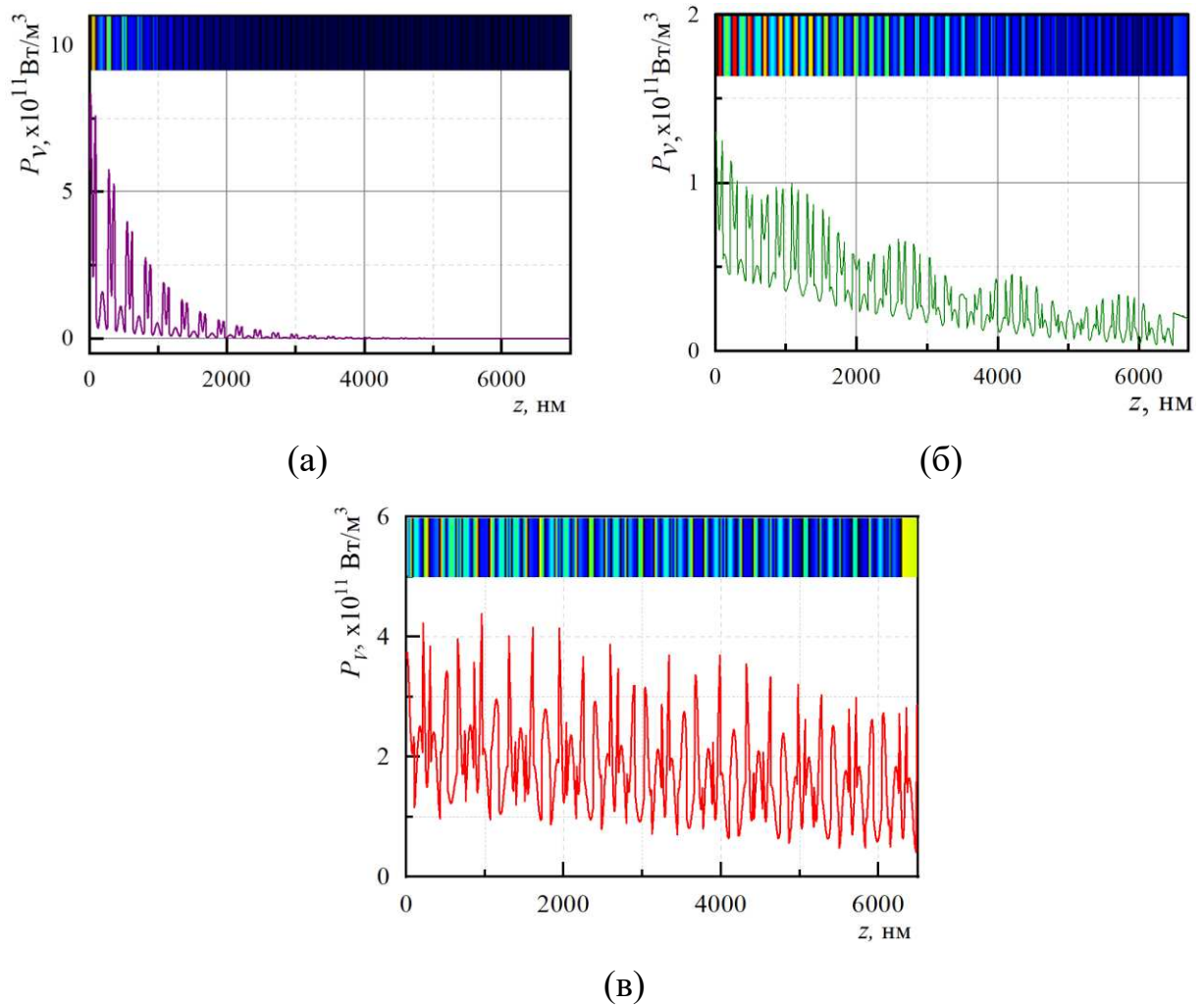


Рис. 3.6. Просторовий розподіл джерел тепловиділення довжиною хвилі: 430 нм (а), 532 нм (б) та 680 нм (в) для зразка №1

Для порівняння з фотоакустичними експериментами також розглядалося нагрівання зразка з використанням періодичного джерела тепла. У цьому випадку рівняння енергетичного балансу для матеріалу набуває вигляду:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\chi \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) - c\rho i\omega\theta = P_v, \quad (3.14)$$

тут θ – температура, χ – теплопровідність, c – теплоємність, ρ – щільність, ω – кутова частота. Просторовий розподіл теплопровідності розглядався наступним чином:

$$\chi = \begin{cases} \chi_{eff}, & 0 < z < l_{Psi} \\ \chi_{Si}, & l_{Psi} < z < l_{Si} \end{cases}, \quad (3.17)$$

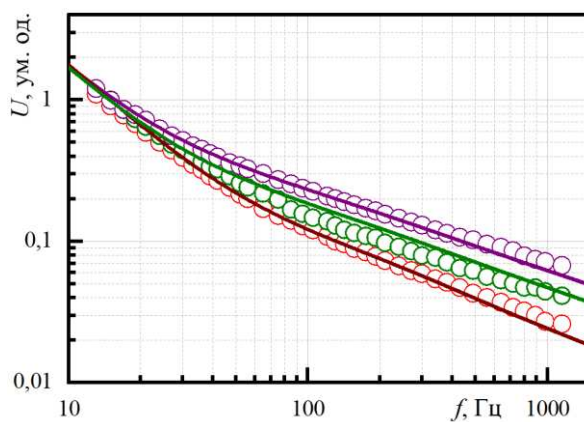
де χ_{eff} – ефективна теплопровідність досліджуваної багатошарової системи, а $\chi_{Si} = 110$ Вт/(м·К) – коефіцієнт теплопровідності високолегованої підкладки кристалічного кремнію [99], l_{Si} - це загальна товщина системи. Рівняння (3.14) було доповнено граничними умовами, які фіксують відсутність відтоку тепла від верхньої та нижньої поверхонь зразка. Зразок нагрівався в результаті появи об'ємного джерела (права частина рівняння (3.14)), об'ємна потужність якого була розрахована за рівнянням (3.13). Тоді напруга U , що реєструється мікрофоном, згідно з моделлю Розенцвейга-Гершо [73,74] пропорційна тиску p «газового поршня» у фотоакустичній комірці (див. п.п. 1.1.2):

$$U_{sim}(\omega) \sim p \sim \int_0^{-\infty} \theta(0) e^{\mu_g z} dz = \theta(0) / \sqrt{\frac{\chi_g}{i\omega c_g \rho_g}}, \quad (3.18)$$

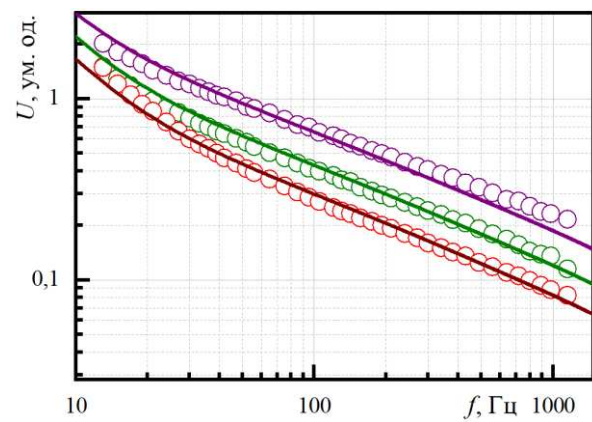
тут $\theta(0)$ – температура на поверхні зразка, c_g , ρ_g і χ_g відповідно питома теплоємність, густина і теплопровідність газу в фотоакустичній комірці.

Для визначення ефективного коефіцієнта теплопровідності поруватих структур залежно від параметрів їх виготовлення експериментально визначалися АЧХ ФА відгуку зразків 1А, 2А, 3А (див. п.п. 2.2) в діапазоні частот 20-1100 Гц (рис.3.7). Отримані АЧХ були апроксимовані залежностями, отриманими в результаті модельних розрахунків. Максимальне наближення форми теоретичного ФА сигналу до експериментальних значень формувалося шляхом варіювання величини ефективної теплопровідності при заданій густині та довжині поруватої мультишарової структури, а також густини потужності тепловиділення P_V при опроміненні зразка світлом з різними довжинами хвиль. Моделювання ФА відгуку виконувалось з використанням рівняння (3.16).

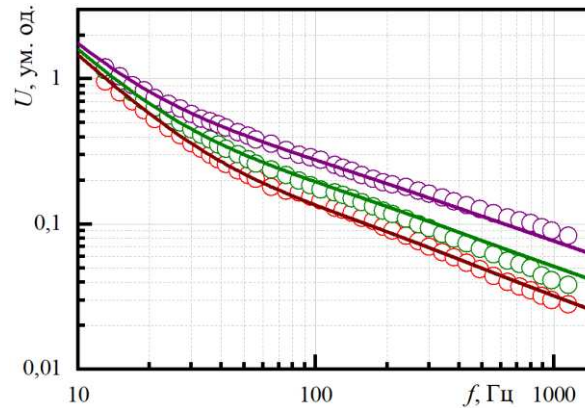
Експериментально отримані та змодельовані амплітудно-частотні залежності ФА відгуку для різних значень коефіцієнту теплопровідності зразків 1А, 2А, 3А наведені на рис. 3.7. У таблиці 3.1 наведено значення товщини мультишарової структури, її ефективну густину та коефіцієнт теплопровідності.



(a)



(б)



(в)

Рис. 3.7. Експериментальні амплітудно-частотні характеристики фотоакустичного сигналу зразків 1А (а), 2А (б), 3А (в), виміряні в традиційній газомікрофонній конфігурації при лазерному збудженні на різних спектральних довжинах хвиль: фіолетовий – 430 нм; зелений – 532 нм; червоний – 680 нм. Кола позначають вимірювання, суцільні лінії — симуляцію. У таблиці 3.1. наведено довжину мультишарової структури, ефективну густину та коефіцієнт теплопровідності

Для визначення густини поруватого шару було використано формулу [100]:

$$\rho = (1 - p)\rho_{SI}, \quad (3.17)$$

де p – коефіцієнт поруватості, ρ_{SI} – густина кремнію.

Таблиця 3.1.

Значення довжини мультишарової структури, ефективна густина та коефіцієнт теплопровідності.

Зразок	L , мкм	ρ_{eff} , кг/м ³	χ_{eff} Вт/(м·К)
1	6,480	1071,24	0,8
2	7,980	881,66	0,4
3	6,540	1013,21	0,65

Тоді ефективна густина мультишарового композита визначається ефективною густиною пари сусідніх шарів з різною поруватістю:

$$\langle \rho_{ef} \rangle = \frac{\rho_1 l_1 + \rho_2 l_2}{l_1 + l_2}, \quad (3.18)$$

де ρ_1 – густина поруватого першого шару, ρ_2 - другого іншого шару, l_1 - довжина першого шару, l_2 - довжина другого шару.

Змодельовані амплітудно-частотні залежності ФА відгуку зразка 1А для різних значень теплопровідності наведено на рис. 3.8. Оптичні параметри зразка №1 відповідають збуджуючому світлу з довжиною хвилі 532 нм. Як видно, варіювання коефіцієнту теплопровідності мультишарової системи суттєво впливає на вигляд АЧХ, що відкриває можливість експериментального визначення ефективної теплопровідності.

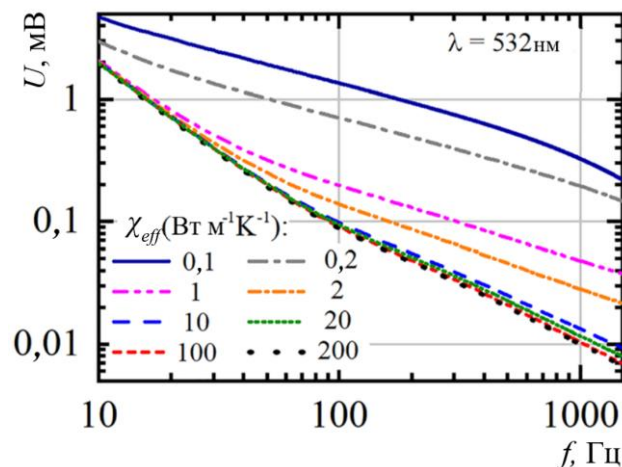


Рис. 3.8. Амплітудно-частотні залежності для різних значень теплопровідності

Введемо параметр G як відношення амплітуди ФА сигналу до амплітуди лазерного збудження :

$$G(\chi_{eff}, \lambda_i, f) = \frac{U(\chi_{eff}, \lambda_i, f)}{U(\chi_{eff}, \lambda_g, f)}, \quad (3.19)$$

де $U(\chi_{eff}, \lambda_i, f)$ – амплітудно-частотна залежність фотоакустичного відгуку, збудженого світлом на довжині хвилі λ_i , χ_{eff} – теплопровідність багатошарової структури на основі пористого кремнію.

Переваги використання збуджуючого випромінення декількох довжин хвиль для визначення теплопровідності мультишарових систем можна бачити, враховуючи зміни параметра G як функції частоти (рис. 3.9).

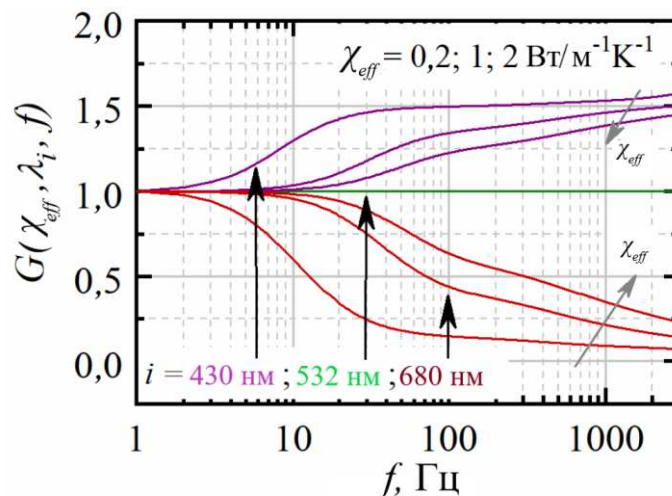


Рис. 3.9. Параметр $G(\chi_{eff}, \lambda_i, f)$ для різних коефіцієнтів теплопровідності та для кількох довжин хвиль збудження ($\lambda = 430, 532, 680$ нм), зразок 1А

Як видно, використання різних довжин хвиль дає додатковий ступінь вільності для підвищення точності оцінки теплопровідності. Змодельовані амплітудно-частотні залежності для джерел збудження з довжинами хвиль від 300 нм до 1000 нм представлені на рис. 3.10.

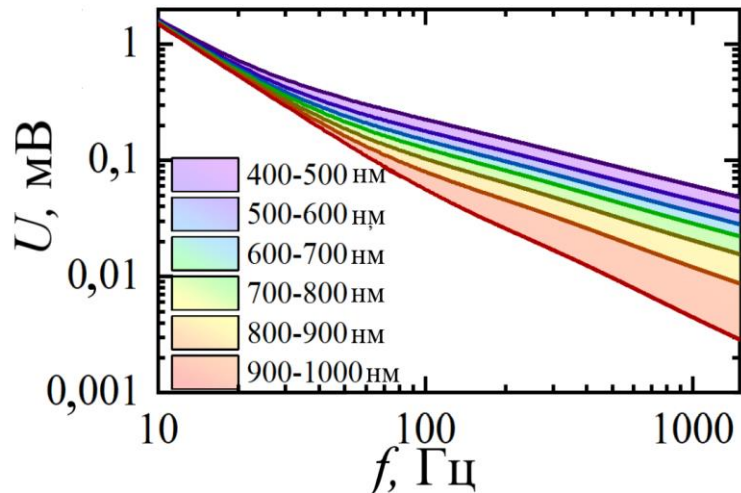


Рис. 3.10. Змодельовані амплітудно-частотні залежності фотоакустичного сигналу (зразок 1А) при збудженні лазерними джерелами з різними спектральними довжинами хвиль (400 – 1000 нм)

Залежності розраховувалися для однакової поглиненої енергії, що дозволяє продемонструвати зміну загальної форми кривої, а не величини сигналу, яку часто дуже важко контролювати в реальних експериментальних умовах.

Амплітуда ФА сигналу, змодельована за допомогою рівняння 3.16 для заданої довжини хвилі збудження, розглядалася далі як функція ефективної теплопровідності досліджуваної багат шарової структури. Розбіжність результатів експерименту та моделювання визначалася сумою квадратів різниць амплітуд сигналів:

$$F(\chi_{eff}) = \sum_{i=1}^N (U_{sim}(\omega_i, \chi_{eff}) - U_{sim}(\omega_i))^2, \quad (3.20)$$

де $\{\omega_i\}$ - частоти світла, на яких виміряно амплітудно-частотні залежності ФА сигналу. Мінімізація нев'язок виконувалася одночасно для трьох довжин світла

$$\frac{\delta(F_g + F_r + F_b)}{\delta\chi_{eff}} = 0, \quad (3.21)$$

де F_g , F_r і F_b є сумами найменших квадратів для зеленого, червоного та синього лазерних джерел відповідно відповідно до рівняння. 3.20.

За допомогою описаної вище методики було визначено ефективну теплопровідність багатошарової пористої системи. Отримані у такий спосіб значення теплопровідності представлені в таблиці 3.2. для кожного зразка. Важливо порівняти ці значення з теплопровідністю мультишарового матеріалу, визначеною за електротермічною аналогією, за якою тепловий опір при послідовному розташуванні шарів є сумою теплових опорів окремих шарів [95] :

$$\frac{l_1 + l_2}{\chi} = \frac{l_1}{\chi_1} + \frac{l_2}{\chi_2}, \quad (3.22)$$

де l_1 , l_2 – товщини першого і другого пористого шару двошарової системи, а χ_1 і χ_2 – коефіцієнт теплопровідності таких шарів.

Виходячи з відомих значень теплопровідності шарів пористого кремнію, які складають для пористостей $p_1 = 44\%$, $p_2 = 64\%$ відповідно $\chi_1 = 2,5$ Вт/(м·К) та $\chi_2 = 1,35$ Вт/(м·К) [74,101], згідно з рівнянням (3.22) можна було очікувати, що коефіцієнт теплопровідності досліджених мультишарових систем має складати

від 1,46 до 1,73 Вт/(м·К). Проте експериментально оцінені значення χ_{eff} (див. табл. 3.2) виявилися у 2 - 4 рази меншими (див. табл. 3.2). Передбачається, що походження таких розбіжностей пов'язане з наявністю міжфазного теплового опору. Отриманий внутрішній міжфазний опір можна оцінити на основі наступного рівняння

Таблиця 3.2.

Ефективна теплопровідність багат шарових структур пористого кремнію та міжфазний термічний опір між пористими шарами

№	χ , рівн. (3.22), Вт/(м·К)	χ_{eff} , Вт/(м·К)	R , 10^{-7} м ² ·К/Вт
1	1,73	0,8±0,1	0,73±0,08
2	1,63	0,40±0,08	1,0±0,10
3	1,46	0,65±0,05	2,66±0,12

3.4. Фотоакустична характеристика мультишарових структур на основі пористого кремнію без наповнювача

Для мультишарових зразків 1 та 2 серії Б, як і для зразків серії А, було виконано розрахунки розподілів джерел тепла, індукованого електромагнітним випроміненням для довжини хвилі 405 нм (метод кінцевих елементів, п.3.3). На рис. 3.11 наведено отриману залежність $P_V(z)$ для зразка 1Б.

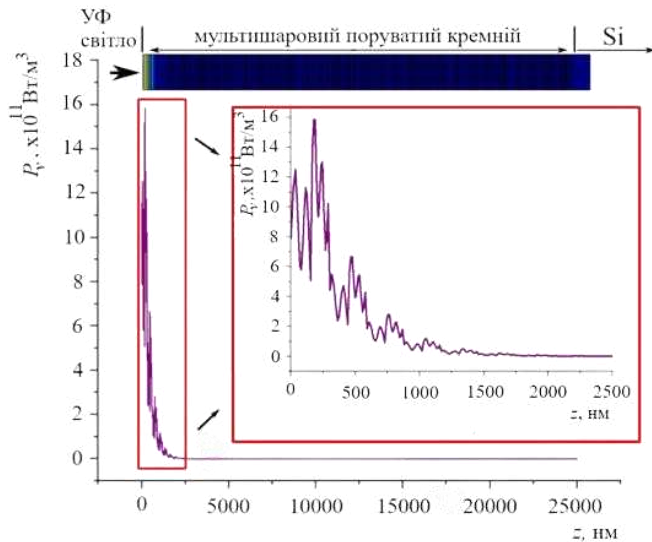


Рис. 3.11. Просторовий розподіл джерел тепла, індукованого світлом з довжиною хвилі 405 нм (зразок 1Б)

Для мультишарових систем, які розглядаються у даній роботі, розв'язки рівнянь (3.2-3.4) передбачають сильне поглинання УФ-світла у верхньому пористому шарі розглянутої структури. Зокрема, для зразка 1Б світло майже повністю поглинається навіть у межах перших пористих шарів мультишарової системи, що дозволяє не враховувати відбиття світла на межі між шарами пористої системи. В той же час, як видно з рис. 3.11, генерація тепла залишається помітною до глибини ≈ 1000 нм, що складає 6 – 8 шарів поруватого кремнію.

Як і для зразків серії А, теплопровідність мультишарових систем серії Б використовувалася як параметр, що варіюється для досягнення найкращого узгодження між експериментальними та теоретично розрахованими амплітудно-частотними характеристиками зразків. Отримані в такий спосіб частотні залежності амплітуди ФА сигналу, які найкраще наближені до експериментальних значень амплітуди, представлені на рис. 3.12 суцільними лініями.

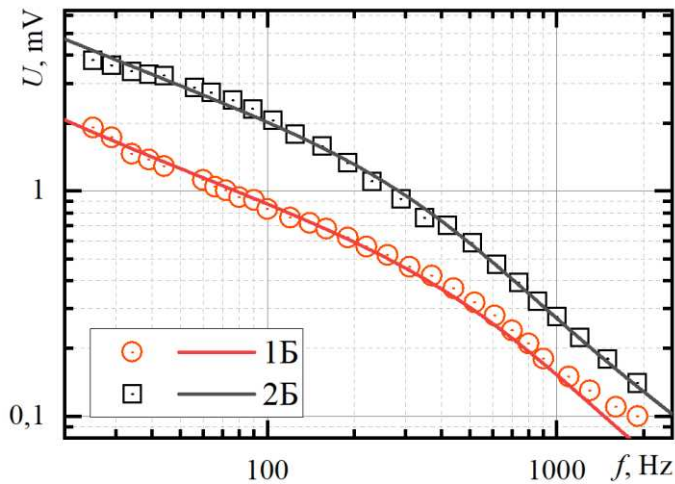


Рис. 3.12. Експериментальні амплітудно-частотні залежності сигналу ΦA для зразків з 83 періодами мультишарових структур. Суцільні лінії відповідають розрахованій АЧХ, отриманій з моделювання розподілу температури для зразків 1Б та 2Б

Отримане значення теплопровідності для зразка 1Б складає $\chi=0,75\pm 0,10$ Вт/(м·К), а для зразка 2Б $\chi=0,50\pm 0,05$ Вт/(м·К). Як і для зразків серії А, такі значення теплопровідності суттєво менші, ніж для моношарів пористого кремнію (для $p_1 = 50\%$, $p_2 = 60\%$ відповідно $\chi_1=1,95$ Вт/(м·К) та $\chi_2=1,4$ Вт/(м·К) [74,101]). Це свідчить про наявність теплового опору на межах розділу між шарами пористого кремнію з різною пористістю в багатошаровій структурі.

Як зазначалося в п.2.2, зразок 2Б, на відміну від зразка 1Б, виготовлявся без перемішування електроліту. Відсутність перемішування в процесі травлення істотно впливає на морфологічні особливості зразків і, як наслідок, на їх теплофізичні властивості. Зокрема, встановлено, що відсутність процесу перемішування електроліту біля поверхні кремнію під час його виготовлення збільшує його пористість і товщину порівняно зі зразками в тих самих умовах, але з перемішуванням електроліту. В результаті фотоакустичний метод показав, що зразки 2Б мають дещо нижчі значення теплопровідності, ніж 1Б.

Такі зміни морфології можна пояснити тим, що утворення пористих шарів за відсутності змішувача ускладнює рух реагентів і продуктів реакції разом із накопиченням на поверхні пористого шару досить великих бульбашок водню. Ці

негативні фактори призводять до перерозподілу струму на поверхні кремнію і локального збіднення іонів фтору під час травлення, тощо. Процес стає більш стохастичним, а тому призводить до генерації градієнтів пористості та нерівномірності пористих шарів як на поверхні, так і в глибині, що потребує подальшого детального аналізу. Крім того, можна припустити, що ці процеси призводять до більшої ймовірності порушення цілісності системи, утворення дефектів і часткової втрати теплового контакту між пористими шарами під час їх висихання.

3.5. Фотоакустична характеристика мультишарових структур на основі пористого кремнію з наповнювачем

Фотоакустичний метод був застосований для визначення теплопровідності мультишарових структур "мПК/рідина" на основі пористого кремнію з рідинним наповнювачем (технічне масло). На рис. 3.13 представлено експериментальні амплітудно-частотні залежності ФА сигналу, а також результати моделювання АЧХ для зразка 1Б, теоретично визначені за методикою, викладеною у п. 3.4. Одержані значення теплопровідності мультишарових композитів наведені в таблиці 3.3. Як видно з таблиці, значення коефіцієнту теплопровідності композитів з рідинним наповнювачем на 40 – 45% вище, ніж для таких же композитів без наповнювача. Крім того, різниця теплопровідностей «мПК/рідина» та мПК дещо перевищує власне коефіцієнта теплопровідності технічного масла МБП-12 ($\chi = 0,15 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) і збільшується зі збільшенням пористості зразків.

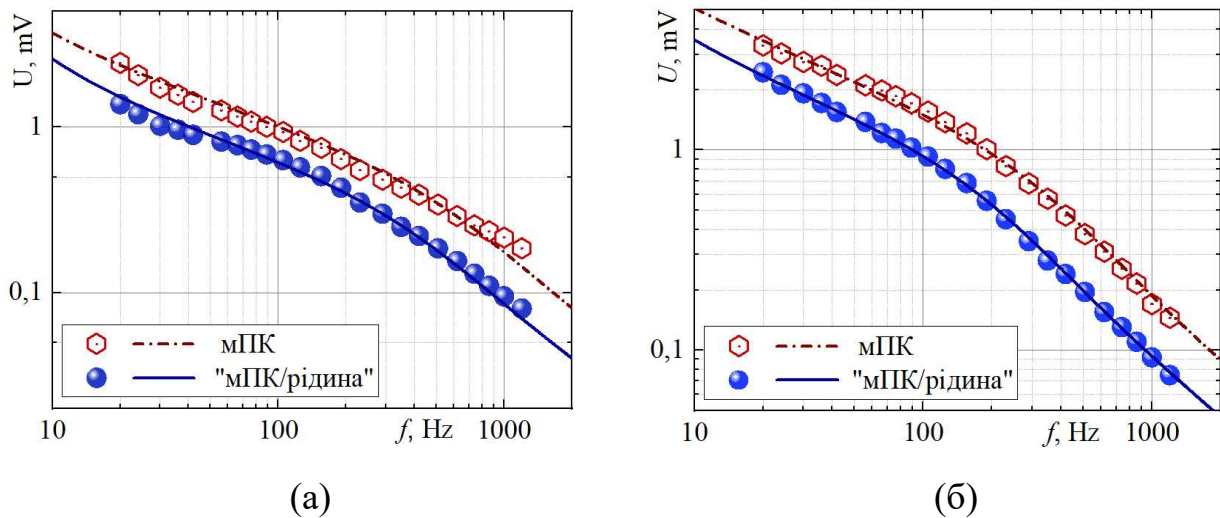


Рис. 3.13. Експериментальні амплітудно-частотні залежності сигналу РА для зразків мПК та композитних систем «мПК/рідина» (порожні та зафарбовані точки відповідно), зразок 1Б. Суцільні лінії відповідають розрахованим АЧХ, отриманим із моделювання розподілу температури в структурах

Таблиця 3.3.

Визначений коефіцієнт теплопровідності зразків мПК та "мПК/рідина"

Зразок	Поруватість, %	χ , Вт/(м·К)	
		мПК	" мПК/рідина"
1Б	~60	0,38±0,03	0,55±0,03
2Б	~50	0,7±0,1	1,00±0,05

Отриманий результат можна пояснити покращеним тепловим контактом між кристалітами кремнію та введеною рідиною, про що повідомлялося раніше [74]. При цьому слід враховувати, що значення теплопровідності таких структур залишаються значно нижчими від отриманих за електротермічною аналогією навіть після заповнення системи рідиною. Таким чином, вони здатні зберегти свою властивість бути ефективним теплоізоляційним матеріалом.

Висновки до 3 розділу

1. Запропоновано модель фототермічного перетворення в мультишарових кремнієвих композитах, яка дозволяє визначити просторовий розподіл джерел тепловиділення та температури при поглинанні прямокутно модульованого світла з різними довжинами хвиль мультишаровою структурою з періодичним чергуванням шарів кремнію різної поруватості. Встановлено, що глибина генерації джерел залежить від поруватості та діелектричних характеристик окремих шарів кремнію, а також від довжини хвилі, обмежуючись 6 – 10 шарами кремнію для світла з довжиною хвилі 430 нм та досягаючи 40 – 60 шарів для довжини хвилі 680 нм.
2. На основі отриманих просторових температурних розподілів виконано моделювання фотоакустичного відгуку в мультишаровому кремнієвому композиті, що дозволило визначати параметри амплітудно-частотних характеристик фотоакустичного сигналу залежно від товщини та поруватості окремих шарів, їх діелектричних характеристик, довжини хвилі збуджуючого світла та ефективної теплопровідності мультишарового композита.
3. Експериментально визначено амплітудно-частотні характеристики фотоакустичного сигналу газомікрофонним методом у зразках мультишарових композитів поруватого кремнію, які містять 30 та 83 пари шарів з різною поруватістю та різними співвідношеннями товщин. Для визначення ефективної теплопровідності мультишарового композита запропонована процедура мінімізації відхилень експериментальних та розрахованих значень амплітуди фотоакустичного сигналу в усьому

експериментальному діапазоні частот сигналу через варіацію ефективної теплопровідності як змінного параметра теоретичної моделі.

4. Встановлено, що коефіцієнт теплопровідності мультишарових композитів у 2 – 4 рази менша за коефіцієнт теплопровідності, визначену як суму теплових опорів окремих компонентів (електротермічна аналогія). Отриманий результат свідчить про виникнення значного додаткового теплового опору, який суттєво змінює теплові характеристики композиту. Такий опір визначається станом теплового контакту поверхонь сусідніх шарів кремнію з різною поруватістю та особливостями структури кожного поруватого шару, від яких залежить термічний опір між окремими нанокристалітами матриці кремнію.
5. Показано, що при заповненні мультишарових композитів рідиною технічним маслом коефіцієнт теплопровідності таких гібридних систем зростає на 40 – 45% порівняно з незаповненими композитами. Зростання теплопровідності зумовлене додатковою теплопровідністю рідини при заповненні пор та покращенням теплового контакту між рідиною та нанокристалітами в об'ємі поруватих шарів.
6. Отримані результати свідчать, що теплопровідність кремнієвих композитів можна суттєво змінювати варіюванням як кількості, розмірів та поруватості окремих кремнієвих шарів, так і використанням рідинних наповнювачів з заданими теплофізичними характеристиками. Крім того, фотоакустичний метод є чутливим для реєстрації змін теплофізичних характеристик кремнієвих композитів при їх використанні як рідинних сенсорів.

РОЗДІЛ 4

ТЕПЛОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ З ІОННИМИ РІДИНАМИ

В даному розділі представлено результати дослідження процесів теплопереносу в нанокompозитних системах, що складаються з пористої кремнієвої матриці (поруватість 65%), заповненої іонними рідинами. Теплопровідність двох імідазолієвих і однієї амонійної іонних рідин визначалася фотоакустичним методом з п'єзоелектричною реєстрацією, а їх теплоємність – методом диференціальної сканувальної калориметрії (див. п.п. 2.4.2.). Теплотранспортні властивості композитної системи «іонна рідина всередині пористої кремнієвої матриці» досліджувалися фотоакустичним методом з газомікрофонною реєстрацією.

4.1. Фотоакустична комірка для п'єзоелектричної реєстрації сигналів

Для дослідження теплових характеристик іонних рідин було обрано фотоакустичний п'єзоелектричний метод як ефективний та неруйнівний засіб для визначення теплових характеристик матеріалів [102,103]. Основою цього методу є фотоакустичний ефект, який виникає внаслідок генерації звукових хвиль у матеріалі при дії модульованого оптичного випромінювання (див. п.п. 1.1.1)

У конфігурації, яка використана в експерименті, фотоакустична комірка опромінювалася модульованим лазерним випроміненням з довжиною хвилі 405 нм (рис. 4.1). Комірка являє собою багатошарову структуру з наступними товщинами шарів: $l_s = 100$ мкм (рідина), $l_a = 900$ мкм (алюміній), $l_b = 1000$ мкм

(буфер), $l_{str} = 700$ мкм (п'єзоелектричний перетворювач). Випромінення поглиналося в абсорбуючому шарі, а тепла енергія, що в ньому виділялася, передавалася через рідину до металевої пластини, виробленої з алюмінію. При цьому пластина підтримувала щільний контакт з п'єзоелектричним перетворювачем. Часова затримка між початком процесу нагрівання і деформацією п'єзоперетворювача безпосередньо пов'язана з теплопровідністю рідини. Тому для визначення цієї величини можна використовувати часові та частотні залежності напруги на електродах п'єзоперетворювача. У цілому фотоакустичний стенд представлено в п. 3.1.

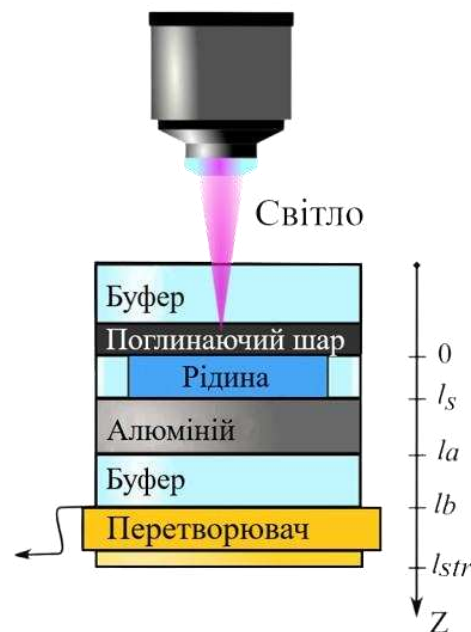


Рис. 4.1. ФА комірка з п'єзоелектричною реєстрацією

4.2. Моделювання фотоакустичного сигналу п'єзоелектричним методом для рідин

Розглянемо формування ФА сигналу в наведеній вище п'єзоелектричній комірці. Якщо силу, прикладену до однорідної пружної пластини в точці s на осі z , представити дельта-функцією $A\delta(z-s)$ (A - розмірна стала), то в пластині

виникає відносна деформація, просторовий розподіл якої задається лінійною функцією координати [104]:

$$\varepsilon = a + bz, \quad (4.1)$$

де a і b – константи, що залежать від пружних властивостей і геометричних розмірів системи. Важливо, що розподіл (4.1), отриманий для однорідної пластини [105], може бути застосований і до гетерогенної системи. В цьому випадку у квазістаціонарному наближенні розподіл пружних напруг (σ) вздовж осі z можна представити у вигляді [100]:

$$\sigma(z)dz = \frac{E(z)}{1 - \nu(z)} (a + bz) - A\delta(z - s), \quad (4.2)$$

де $E(z)$ та $\nu(z)$ — просторові розподіли модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона відповідно. Умови рівноваги для сил та моментів сил мають вигляд:

$$\int_0^l \sigma(z)dz = 0; \quad \int_0^l \sigma(z)zdz = 0, \quad (4.3)$$

де l – товщина всієї системи.

З умов (4.3) можна визначити невідомі параметри a і b :

$$a = A \frac{m_2 - sm_1}{m_0m_2 - m_1^2}; \quad b = A \frac{sm_0 - m_1}{m_0m_2 - m_1^2}, \quad (4.4)$$

$$m_i = \int_0^l \frac{E(z)}{1 - \nu(z)} z^i dz, \quad (4.5)$$

Загалом, просторовий розподіл пружних напруг $\sigma(z)$ в досліджуваній системі при довільному розподілі напруг джерела $\sigma_s(z)$, локалізованого в такій системі, має вигляд [23]

$$\sigma(z) = \frac{E(z)}{1 - \nu(z)} \int_0^{l_{str}} G(z, s) \sigma_s(s) ds, \quad (4.6)$$

$$G(z, s) = \frac{\varepsilon(z, s)}{A} = \frac{m_2 - zm_1 - s(m_1 - zm_0)}{m_0 m_2 - m_1^2}, \quad (4.7)$$

де l_{str} – товщина досліджуваної конструкції.

Важливо, що при формування фотоакустичного сигналу п'єзоелектричним методом джерело $\sigma_s(z)$ можна представити як термопружну силу:

$$\sigma_s(s, \omega) = \frac{\alpha_T(s) E(s) \theta(s, \omega)}{1 - \nu(s)}, \quad (4.8)$$

де α_T – коефіцієнт теплового розширення досліджуваного матеріалу, $\theta(s, \omega)$ – розподіл температури при частоті світла ω . Вираз для θ відомий в літературі як для однорідних [106], так і для неоднорідних [13,107,108] структур. У даній роботі ми використовуємо ці вирази за умови сильного поглинання світла та відсутності відтоку тепла від поверхонь конструкції ($z = 0, l_{str}$).

Об'єднуючи рівняння (4.6) та (4.8), можна записати вираз для напруги, яка створюється на електродах п'єзоелектричного перетворювача [103]:

$$U(\omega) \sim \int_{l_b}^{l_{str}} \sigma(z) dz = \int_{l_b}^{l_{str}} \frac{E(z)}{1 - \nu(z)} \int_{l_s}^{l_a} \frac{\alpha_T E \theta(s, \omega)}{1 - \nu(s)} G(z, s) ds dz \quad (4.9)$$

де l_b – координата верхньої поверхні п'єзоелектричного перетворювача ($l_{str} - l_b$ – товщина перетворювача). При цьому покладається відсутність термопружного джерела як в буферному шарі, так і в п'єзоелектричному перетворювачі. Така умова може бути реалізована при використанні для буферного шару матеріалу з низькими значеннями теплопровідності та коефіцієнта теплового розширення, наприклад, пластини зі склокераміки.

4.3. Теплофізичні характеристики іонних рідин при п'єзоелектричній реєстрації фотоакустичних сигналів

В роботі для ряду рідин, як стандартних (тестові зразки), так і іонних, було визначено амплітудно-частотні характеристики ФА сигналу при п'єзоелектричній реєстрації в діапазоні частот 5 – 18 Гц. Експериментальні амплітудно-частотні залежності моделювалися на основі рівняння (4.9), при цьому змінним параметром для досягнення найкращого збігу розрахованих АЧХ з експериментальними були значення теплопровідності рідин. На рис. 4.2. представлено типові амплітудно-частотні залежності ФА сигналу для тестових рідин – води та ПЕГ400, а в таблиці 4.1 – визначені значення їх теплопровідності. Необхідно відзначити, що ці значення добре узгоджуються з літературними даними, що свідчить про ефективність і точність запропонованої ФА методики визначення теплопровідності рідин.

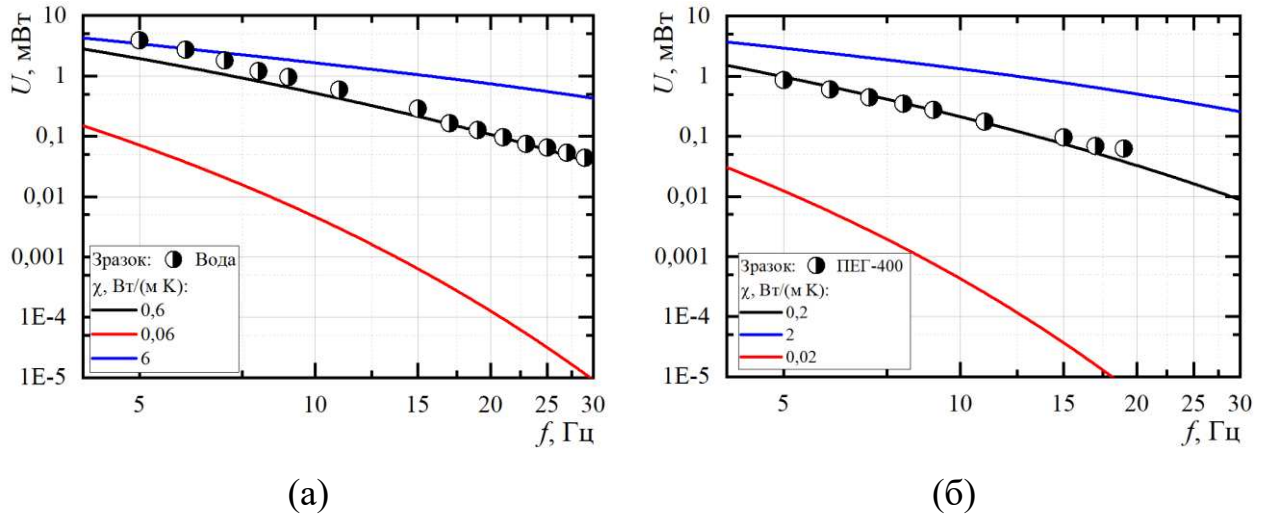


Рис. 4.2. Амплітудно-частотні характеристики ФА сигналу тестових рідин при п'єзоелектричній реєстрації: вода (а) та ПЕГ 400 (б). Кружки – експериментальні дані, лінії – моделювання ФА сигналу при різних значеннях теплопровідності рідини

Таблица 4.1.

Значення коефіцієнта теплопровідності тестових та іонних рідин

Рідина	Вода	ПЕГ-400	[BMIm][TFSI]	[TEA][TFSI]	[Im][BENP]
χ , Вт/(м·К)	$0,6 \pm 0,01$ $0,6$ [109]	$0,2 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$

В подальшому було експериментально отримано АЧХ іонних рідин та виконано їх моделювання (4.9) зі змінними значеннями теплопровідності (рис. 4.3). Встановлено, що значення теплопровідності використаних іонних рідин знаходяться в діапазоні $0,12 - 0,15$ Вт/(м·К) (див. табл. 4.1), що характерно для цих речовин [92,93].

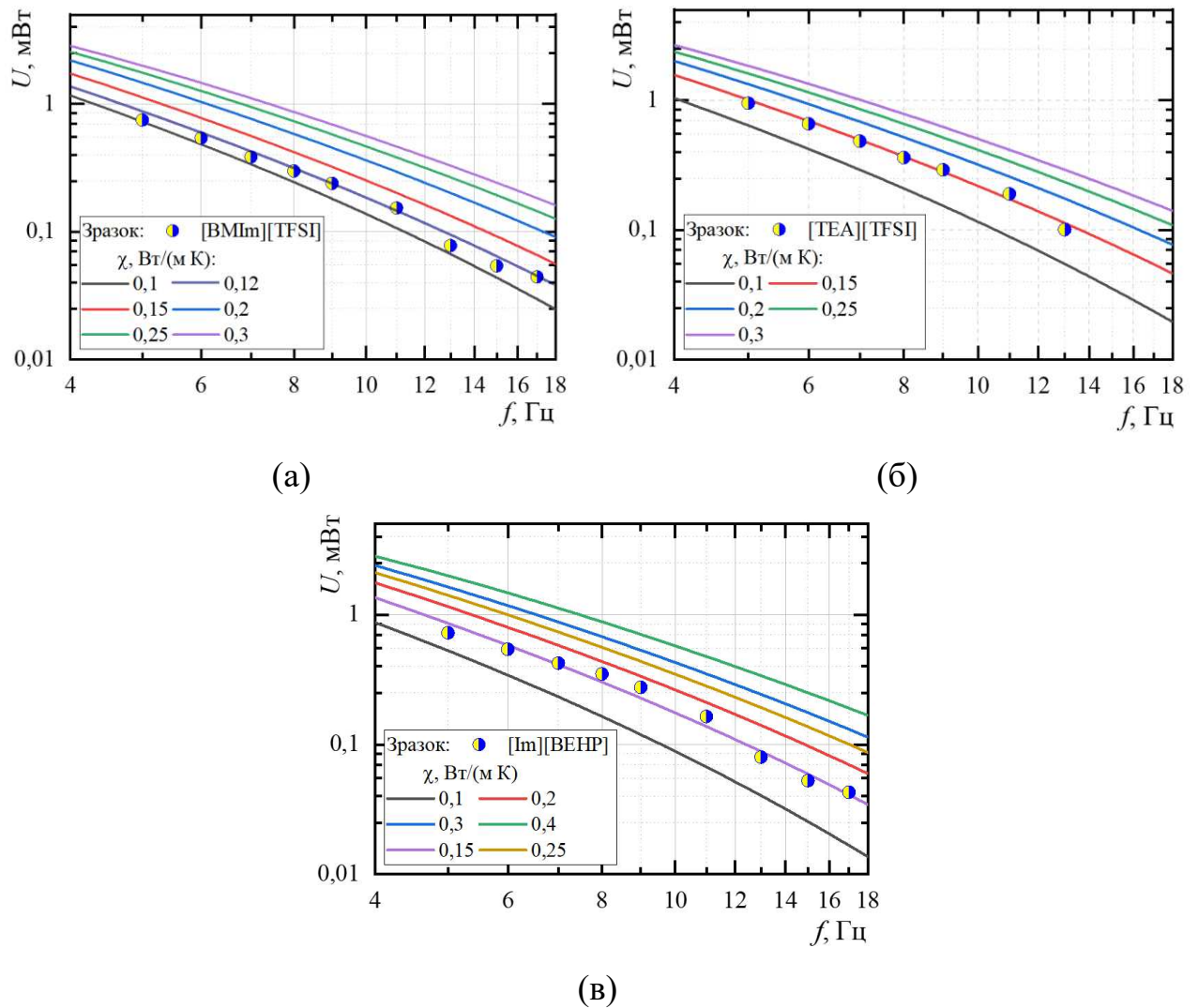


Рис.4.3. Амплітудно-частотні характеристики багатошарової системи з ІР: [Im][BENP] (а), [BMIm][TFSI] (б) та [TEA][TFSI] (в). Кружки – експериментальні дані, лінії – моделювання ФА сигналу при різних значеннях теплопровідності рідини

Розглянутий вище метод визначення теплопровідності шляхом варіювання цього параметра для забезпечення найкращого збігу експериментальних АЧХ з теоретично розрахованими (4.9) може бути застосований і для визначення інших фізичних характеристик матеріалу, що досліджується. Наприклад, покладаючи відомим значення коефіцієнту теплопровідності, можна виконати варіювання теплоємності зразка. На рис. 4.4 представлено результат розрахунків АЧХ рідини [TEA][TFSI] при різних значеннях її теплоємності та вже визначеному значенні

коефіцієнта теплопровідності ($\chi = 0,15 \pm 0,02$) Вт/(м·К). Як видно з рисунка, найкраще узгодження розрахованих амплітудно-частотних залежностей з експериментальними точками досягається при $c = 1380$ Дж/(кг·К), що добре узгоджується зі значенням $c = 1343$ Дж/(кг·К), яке раніше було отримано при вимірюванні методом диференціальної калориметрії (п.п. 2.4.1).

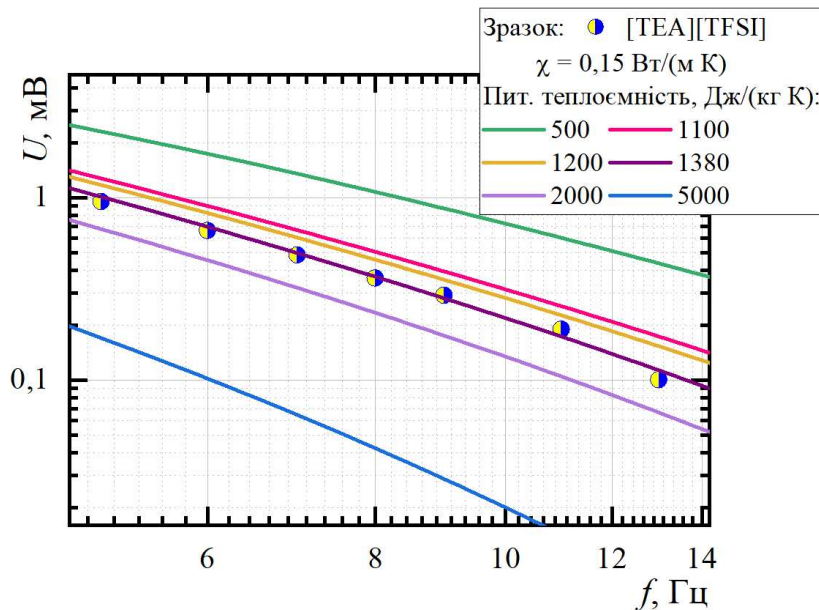


Рис. 4.4. Амплітудно-частотні характеристика при різних значень теплоємності для зразка [TEA][TFSI]

4.4. Теплопровідність композитних систем «поруватий кремній – іонна рідина»

Для вимірювання теплопровідності композитних систем «поруватий кремній – іонна рідина» було використано ФА метод з газомікрофонною реєстрацією (див. п. 3.1). Амплітудно-частотні залежності ФА сигналу досліджувалися в діапазоні частот 40 – 1000 Гц, що відповідає робочому діапазону частот реєстрації ФА відгуку газомікрофонним методом у нерезонансному режимі. Отримані залежності було проаналізовано методом

"критичної частоти" [74]. Даний метод моделює теплові збурення, що виникли внаслідок опромінення зразка модульованим світлом, і які породжують швидко згасаючі теплові хвилі. Важливими характеристиками процесу розповсюдження теплових хвиль є довжина теплової дифузії у зразку (λ_T) та коефіцієнт теплопровідності зразка (D_T) [74]:

$$\lambda_T = \sqrt{D_T / (\pi f)}, \quad (4.10)$$

де f – частота модуляції світла.

Необхідно відзначити, що кремнієвий композит являє собою структуру, що складається з двох шарів: верхній шар – пористий кремній з порожніми порами або порами, заповненими IP, нижній шар – монокристалічний кремній (підкладка). На АЧХ композита при певній частоті (критична частота) спостерігається зміна куту нахилу амплітудно-частотної залежності. Така частота відповідає ситуації, коли довжина теплової дифузії збігається з товщиною верхнього шару ($\lambda_T = l$), розділяючи АЧХ на дві характерні частотні області. У цьому випадку теплопровідність верхнього шару можна визначити, враховуючи відомий вираз для коефіцієнта теплопровідності [74]:

$$D_T = \frac{\chi}{c\rho}, \quad (4.11)$$

та умову $\lambda_T = l$, за якої згідно (4.10):

$$D_T = \pi f_c l^2, \quad (4.12)$$

де f_c – критична частота, χ , c , ρ – теплопровідність, питома теплоємність і густина зразка. Отже,

$$\chi = \pi c \rho f_c l^2, \quad (4.13)$$

При визначенні теплоємностей вихідного поруватого кремнію, поруватого кремнію, заповненого іонною рідиною та монокристалічного кремнію об'ємна теплоємність ($c\rho = cm/V = C/V$) зразків визначалась за наступною формулою [100]:

$$c\rho = c_{Si}\rho_{Si}(1 - p), \quad (4.14)$$

$$c_{PS/IL}\rho_{PS/IL} = c_{Si}\rho_{Si}(1 - p) + c_{IL}\rho_{IL}p\xi, \quad (4.15)$$

де $c\rho$, $c_{PS/IL}\rho_{PS/IL}$ – об'ємна теплоємність вихідного та заповненого рідиною поруватого шару відповідно, $c_{Si}\rho_{Si}$ - теплоємність монокристалічного кремнію, $c_{IL}\rho_{IL}$ - теплоємність рідини, p – поруватість, ξ – ступінь заповнення пор рідиною.

Амплітудно-частотні залежності сигналу ФА для композитів ПК та «ПК/ІР», представлено на рис. 4.5. Необхідно відзначити, що на всіх наведених залежностях спостерігаються точки перегину, яким відповідають критичні частоти. Для композитів ПК та «ПК/ІР» джерело світла використовувався ультрафіолетовий лазер з довжиною хвилі $\lambda=405$ нм та вихідною оптичною потужністю 80 мВт.

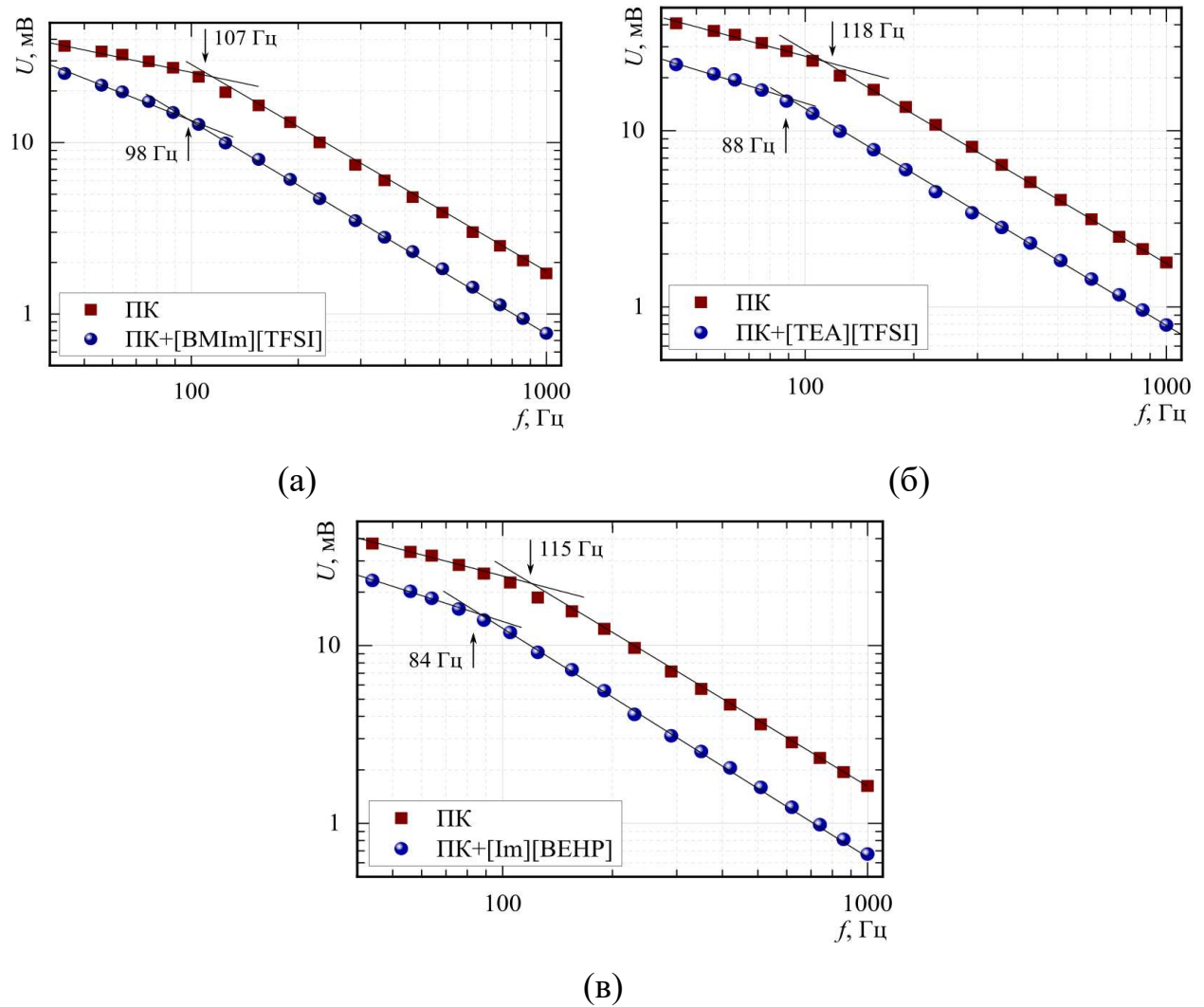


Рис. 4.5 Амплітудно-частотні характеристики ПК та «ПК/IP» композитні системи з IP: [BMIm][TFSI] (а), [TEA][TFSI] (б), [Im][BEHP] (в). Стрілки вказують частоту вигину та значення критичної частоти

При низьких частотах довжина теплової дифузії (4.10) перевищує товщину шару матеріалу, який у цьому випадку розглядається як термічно "тонкий". За такої умови тепла хвиля досягає підкладки і заходить в неї. Зі збільшенням частоти модуляції світла довжина теплової дифузії зменшується. На частотах, що перевищують критичне значення частоти, тепла хвиля розсіюється вже всередині пористого шару, що призводить до того, що шар стає термічно

"товстим". Критичні значення частоти для зразків з незаповненими порами (ПК) та композитами, у яких пори заповнено іонними рідинами («ПК/ІР»), помітно відрізняються, оскільки присутність ІР змінює ефективну теплопровідність зразка. Важливо відзначити, що у всіх випадках критична частота для композитів «ПК/ІР» має менші значення, ніж для пористого кремнію з порожніми порами ПК, оскільки його теплопровідність нижча, ніж у композитів «ПК/ІР за рахунок суттєвого зменшення об'ємної теплоємності у порівнянні з композитами «ПК/ІР».

Усереднені значення теплопровідності досліджених іонних рідин, вихідних зразків ПК та відповідних нанокомпозитних систем «ПК/ІР», визначені методом критичної частоти, представлені на рис. 4.6. Встановлено, що теплопровідність композитних систем «ПК/ІР» збільшується у 2,4–2,7 рази порівняно з вихідними зразками ПК. Цю різницю можна пояснити покращенням теплового контакту між кристалітами Si та іонною рідиною як наповнювачем та структуруванням рідинного шару поблизу межі розділу пористої матриці. Важливо відзначити, що ефект такого зростання теплопровідності композитів, наповнених іонною рідиною, відображує появу в порах на поверхні кремнію тонкого приповерхневого шару «поруватий кремній – структурована іонна рідина» з теплопровідністю більшою, ніж теплопровідність окремо поруватого кремнію та іонних рідин.

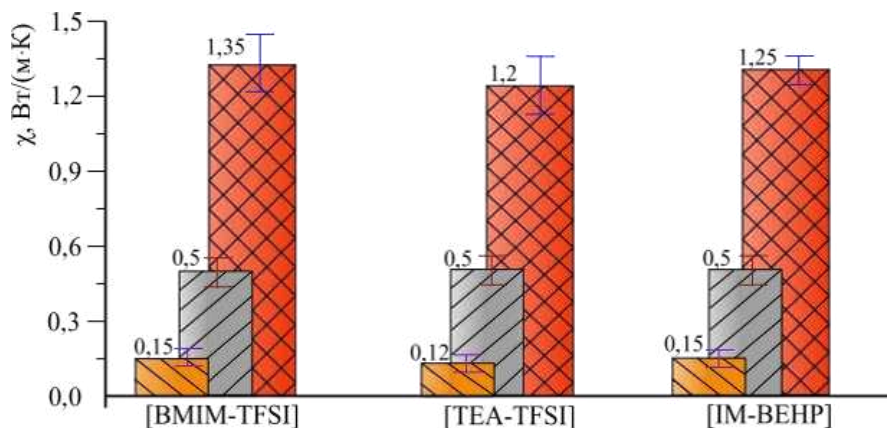


Рис. 4.6. Коефіцієнт теплопровідності іонних рідин (\\-лінії, заштриховані стовпці), ПК (///-лінії, заштриховані стовпці), композитна система «ПК/ІР» (#-лінії, заштриховані стовпці)

Для оцінки впливу вказаних факторів на результуючу теплопровідність кремнієвих композитів, заповнених іонними рідинами, було виконано моделювання теплового транспорту в композитах з використанням методу кінцевих елементів. 3D-модель реконструювала морфологічні особливості пористої матриці до і після заповнення іонною рідиною. Як вихідні параметри для моделювання структури ПК використовувався середній розмір нанокристалів кремнію, з'єднаних вузькими перемичками, які спостерігалися на SEM-зображеннях (див. рис. 4.7 (А)), а також поруватість системи. Для оцінки ефективної теплопровідності було згенеровано градієнт температури всередині композита, задаючи різницю температур між верхньою та нижньою границею модельного зразка; у бічних напрямках накладалися періодичні граничні умови. На рис. 4.7 (Б) показано, що в поруватому кремнії з незаповненими порами тепловий потік в основному проходить уздовж поверхні кристалітів, здебільшого локалізуючись на шийках, що з'єднують сусідні кристаліти. Такий характер теплового потоку визначає зниження теплопровідності в пористому кремнії порівняно з монокристалічним кремнієм [74,110,111].

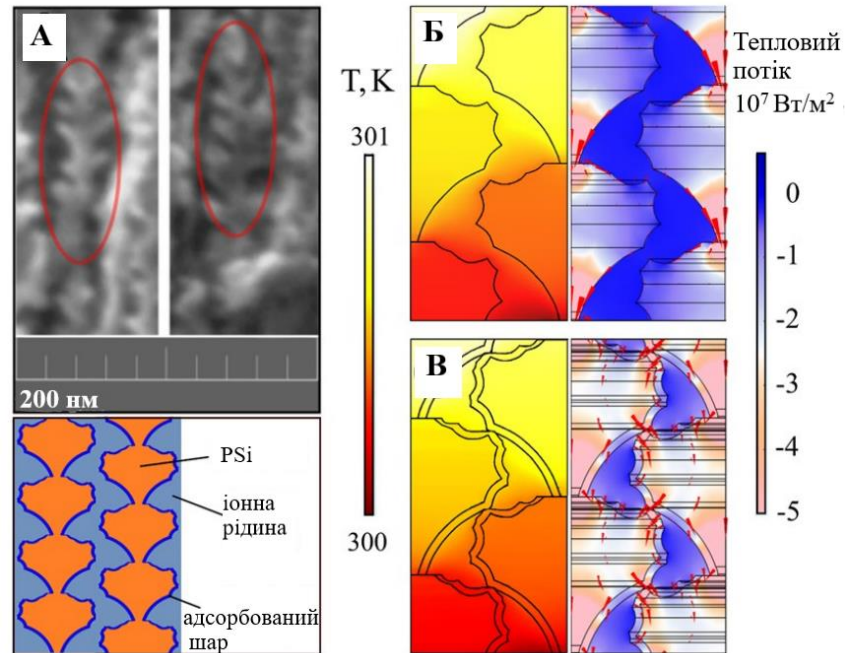


Рис. 4.7. СЕМ зображення поперечного перерізу ПК: на виділених ділянках – особливості морфології пористої структури кремнію, внизу – схематичний вигляд усередненого за розміром нанокристалу Si зі структурованим шаром IP навколо нього (А); схематичний вигляд розподілу температури (ліва половина рисунку) та загального теплового потоку (права половина) в поперечній площині у вихідному ПК (Б); такі ж розподіли у «ПК/IP ([BMIm][TFSI])» (В). Червоні стрілки показують напрямки теплових з'єднань

Однак, у композитах з порами, заповненими іонною рідиною зі структурованим шаром, що примикає до поверхні кремнію, виникають додаткові канали переносу тепла. Наприклад, перенос тепла додатково створюється між кремнієвими кристалітами з сусідніх ланцюгів (рис. 4.7 (В)), що призводить до збільшення теплової енергії системи. Водночас, значну роль у суттєвому підвищенні теплопровідності композитів відіграє шар структурованої іонної рідини.

При моделюванні композиту розглядалася структура з відомими теплофізичними властивостями компонентів, якими є наноструктурований кремній з повітрям або іонною рідиною. Ефективна теплопровідність всієї системи оцінювалася за наступним рівнянням:

$$\chi_{eff} = \frac{q \cdot l_z}{\Delta T}, \quad (4.16)$$

де χ_{eff} – ефективна теплопровідність матеріалу, q - об'ємна густина теплового потоку, що вводиться в систему, ΔT – різниця температур між верхньою та нижньою частинами системи вздовж напрямку [100], l_z – товщина структури. Оцінка теплопровідності нанокристалітів Si як твердої фази в модельному матеріалі виконувалась відповідно до моделі Мінніха та Чена [40]

$$\chi_{\text{нано-Si}} = \frac{\chi_{Si}}{1 + S \cdot \lambda_{ph}/4}, \quad (4.17)$$

тут χ_{Si} — теплопровідність високолегованого монокристалічного кремнію, S — питома площа поверхні [112,113], $\lambda_{ph} = 1/\sqrt[3]{N}$ довжина вільного пробігу лінійного фонону, N — концентрація домішок бору в структура кремнію ($N=(4 - 9,5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Розраховані за формулою (4.17) значення теплопровідності наноструктурованого кремнію були використані для моделювання теплопровідності поруватого кремнію (4.16). Важливо, що при моделюванні композитної системи «ПК/ІР» треба обов'язково враховувати, що її теплопровідність залежить від теплового контактного опору на поверхні розділу «тверда речовина – рідина». Для узгодження ефективної теплопровідності композиту з отриманими експериментальними даними (рис. 4.6) ефект

структурування рідини враховувався наступним чином: теплопровідність рідини варіювалася в межах тонкого граничного прошарку товщиною 1,5 нм, в якому передбачається адсорбована поверхнею Si рідина з більшою густиною [114,115]. При цьому коефіцієнт теплопровідності структурованого шару змінювалася в діапазоні від 0,5 Вт/(м·К) до 1,5 Вт/(м·К), що у 5 – 11 разів вище за експериментально визначену об'ємну теплопровідність іонних рідин. За умови ідеального контакту між кристалітами кремнію та іонною рідиною контактний тепловий опір прошарку «кремній – іонна рідина» складав $R = (1-3) \text{ м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}$.

Висновки до 4 розділу

1. Виконано характеристизацію двох імідазолієвих та однієї амонійної іонних рідин з використанням методу диференціальної сканувальної калориметрії та фотоакустичного методу з п'єзоелектричною реєстрацією. Отримані значення густини, теплоємності та теплопровідності вказаних рідин добре узгоджуються з такими характеристиками інших іонних рідин, що свідчить про достовірність даних характеристизацій.
2. Експериментально отримано амплітудно-частотні характеристики фотоакустичного сигналу (газомікрофонна реєстрація) в композитах на основі поруватого кремнію, заповненого імідазолієвими та амонійною іонних рідинами. Методом критичної частоти визначено коефіцієнт теплопровідності таких композитів, а також коефіцієнт теплопровідності поруватого кремнію без наповнювачів.
3. Встановлено, що коефіцієнт теплопровідності композитних систем «поруватий кремній – іонна рідина» зростає у 2,4 – 2,7 рази порівняно зі

зразками поруватого кремнію без наповнювачів та у 8 – 10 разів порівняно з коефіцієнтом теплопровідності іонних рідин. Ефект зумовлений покращенням теплового контакту між кристалітами Si та іонною рідиною, а також структуруванням рідинного шару поблизу межі розділу пористої матриці. Формування тонкого прошарку структурованої рідини на поверхні кремнієвих пор суттєво змінює характер теплопереносу в композитах, збільшуючи тепловий транспорт вздовж межі «тверде тіло – рідина».

4. Виконано чисельне моделювання теплового транспорту в системі «поруватий кремній – іонна рідина» методом кінцевих елементів. Показано, що в композиті з порами, заповненими іонною рідиною, виникають додаткові канали переносу тепла, зумовлені тепловим контактом в тонкому шарі «тверде тіло – рідина». Для узгодження ефективної теплопровідності системи з експериментальними значеннями ефект структурування іонної рідини розглядався як утворення на поверхні кремнію тонкого ($\sim 1,5$ нм) адсорбованого шару рідини з більшою густиною та теплопровідністю, яка може перевищувати об'ємну теплопровідність іонних рідин в 4 – 12 разів.
5. Отримані результати можуть бути використані для покращення теплотранспортних властивостей нанокompозитних систем на основі кремнію та іонних рідин у різних застосуваннях, пов'язаних із виробництвом, зберіганням та перетворенням енергії.

РОЗДІЛ 5

ОСОБЛИВОСТІ ТЕПЛОВОГО ТРАНСПОРТУ В МАСИВАХ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК РІЗНОЇ МОРФОЛОГІЇ

Метод комбінаційного розсіювання світла (раманівської спектроскопії) надає можливість неруйнівної оцінки теплопровідності наноматеріалів. У даній роботі розглядається використання такого методу для дослідження анізотропії теплового транспорту кремнієвих наносистемах - в масивах кремнієвих нанониток. Отримані результати свідчать про важливу роль морфології та анізотропії зразків у визначенні теплопровідності, що робить їх перспективними для практичного застосування.

5.1. Визначення теплових характеристик масивів кремнієвих нанониток методом комбінаційного розсіяння світла

При використанні методу комбінаційного (раманівського) розсіювання світла здійснювалося збудження кремнієвих наноструктур з використанням світла з довжиною хвилі 532 нм. Для отримання необхідної потужності світлового потоку використовувалися високоефективні світлофільтри. Відфільтроване світло подавалося на оптичну систему експериментального стенду (рис. 5.1). Оптична система забезпечувала точне фокусування світлового пучка на поверхні кремнієвих наноструктур. Важливим елементом системи була спеціальна лінза, яка забезпечувала круглу форму лазерного плями на поверхні зразка діаметром 10,5 мкм. Це дозволило суттєво підвищити роздільну здатність експерименту. На рис. 5.2 наведено зображення поверхні зразка та вигляд плями світлового пучка, сфокусованого на поверхні.

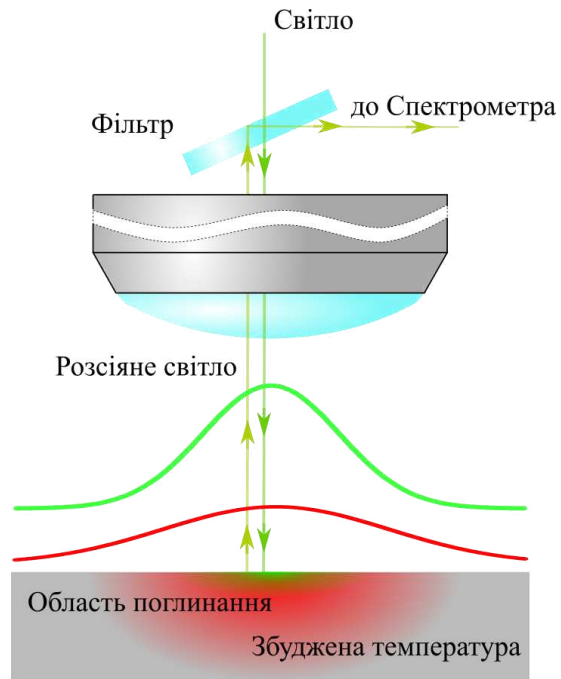


Рис. 5.1. Схема проходження та фокусування світла на поверхні зразка

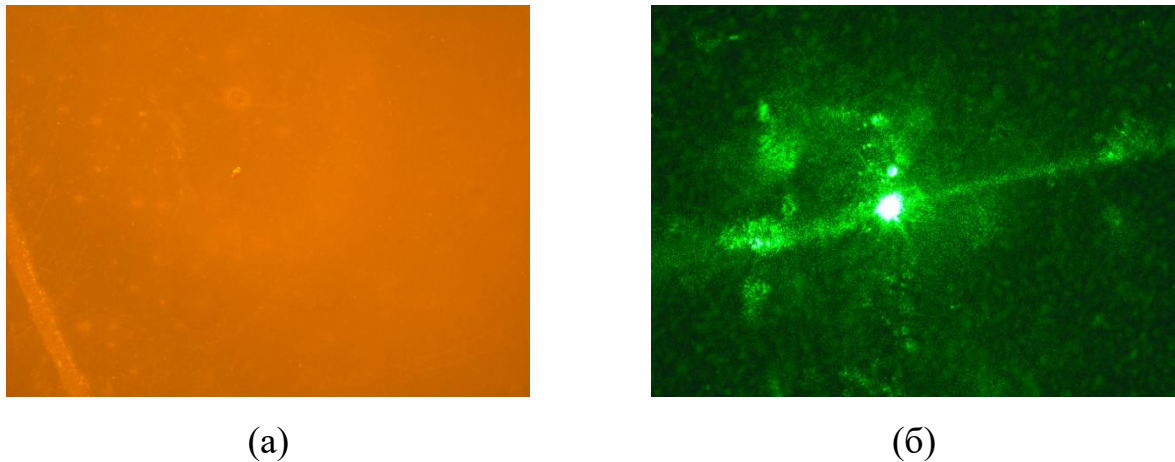


Рис. 5.2. Вигляд поверхні зразка (а) та плями лазерного пучка, сфокусованого на поверхні (б) (довжина світлової хвилі 532 нм)

Для визначення впливу потужності лазера на положення максимуму спектральної лінії ($f = 521 \text{ см}^{-1}$ для кремнію [116]) проводились вимірювання в широкому діапазоні потужностей від 10 до 200 мВт (рис. 5.3), які встановили залежність між потужністю лазера та положенням піку комбінаційного

розсіювання світла. Додатково для забезпечення високої точності та достовірності отриманих результатів вимірювання проводилися в трьох різних точках на поверхні зразка. В кожній з них змінювалася потужність лазера, починаючи від великого значення до мінімуму і зворотно. Такий підхід дозволяє отримати більш повну картину змін у спектрах при різних умовах збудження.

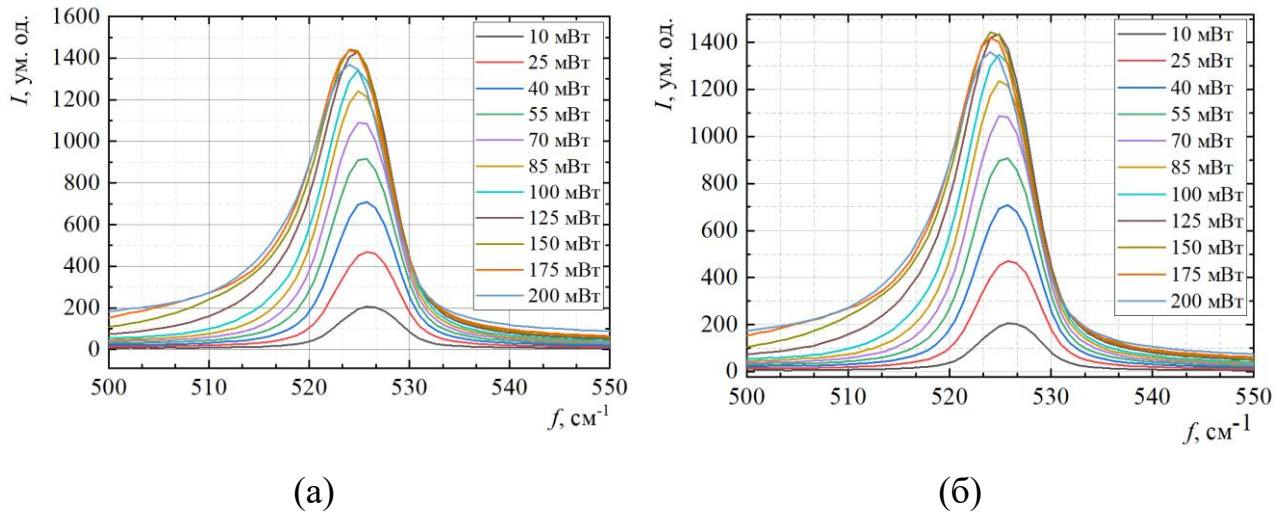


Рис. 5.3. Спектри комбінаційного розсіювання зразка КН товщиною 5 мкм: а) від більшого значення потужності до меншого; б) від меншої потужності до більшого в одній точці поверхні. Радіус лазерного променя 10,5 мкм

Кожен спектральний контур було апроксимовано функцією Гаусса, що дозволило визначити параметри піка, зокрема, його хвильове число, інтенсивність та ширину. В результаті проведених вимірювань отримано залежності зсуву максимуму піка комбінаційного розсіювання від потужності лазера для кожного зі зразків, що досліджуються (рис. 5.4). Залежності були лінійно апроксимовані. В подальшому вони використовувалися для аналізу теплового опору наноструктурованих зразків кремнію.

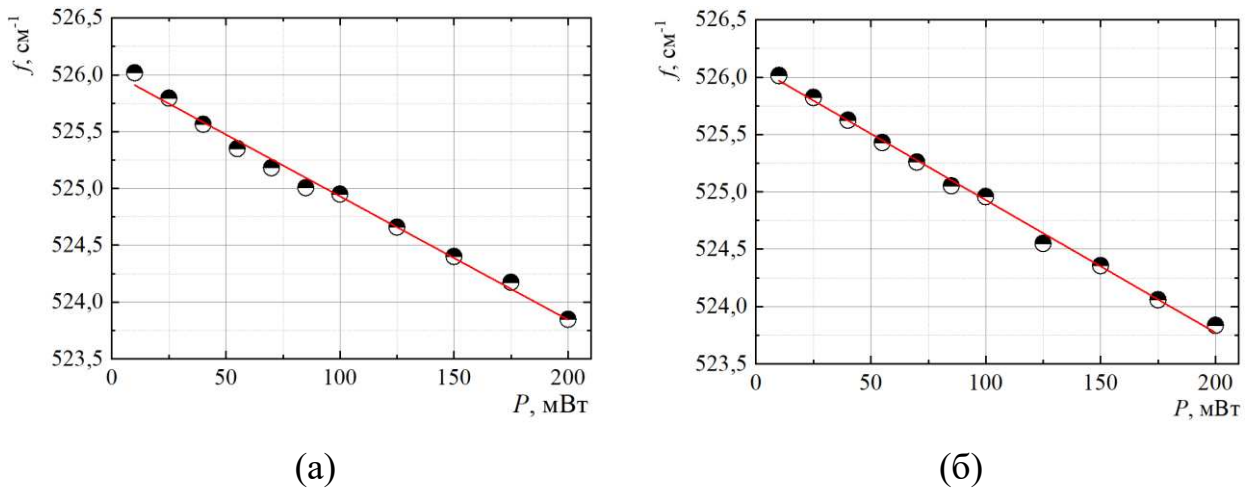


Рис. 5.4. Залежність положення максимуму піку комбінаційного розсіювання світла від потужності лазера для зразка КН товщиною 5 мкм: а) від більшого значення потужності до меншого, ($\gamma = -0,01086 \pm 0,0003 \text{ cm}^{-1}/\text{mW}$); б) від меншого до більшого ($\gamma = -0,01156 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}/\text{mW}$)

Для оцінки підвищення температури використовувався лінійний коефіцієнт залежності положення максимуму піка комбінаційного розсіювання від температури, який для кремнію складає $\beta = -0,023 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ [117]. Визначені у такий спосіб значення температури у різних точках зразка разом з залежностями $f(P)$ дозволили визначити тепловий опір для кожного зразка, надаючи важливий інструмент аналізу теплопередачі у масивах кремнієвих нанониток.

$$R = \theta/P, \quad (5.1)$$

де θ - підвищення температури, а P - потужність лазера.

5.2. Оптичні властивості масивів кремнієвих нанониток

Для аналізу оптичних властивостей матеріалів, зокрема, кремнієвих нанониток, може бути використано метод інтегруючої сфери [118-120]. Інтегруюча сфера являє собою сферичну порожнисту камеру, всередині покриту матеріалом з високим коефіцієнтом відбивання світла, що забезпечує розсіювання всього вхідного світла всередині камери. Схема установки по з використанням інтегруючої сфери наведена на рис. 5.5.

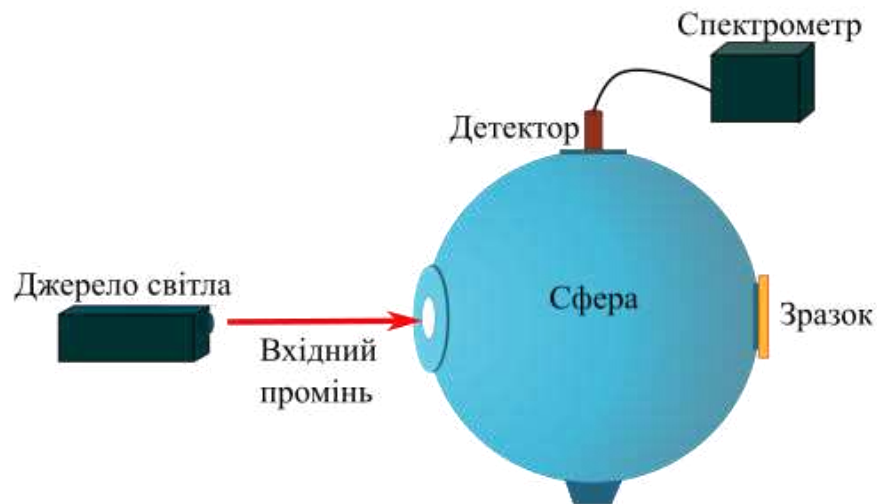


Рис. 5.5. Схема установки з інтегруючою сферою в режимі вимірювання повного відбиття

Випромінення, потрапляючи в інтегруючу сферу, опромінює зразок і після відбивання від нього піддається численним дифузним відбиванням від внутрішньої поверхні сфери. Завдяки цьому випромінення рівномірно розподіляється по всій внутрішній поверхні сфери. Результуюча інтенсивність розсіяного світла залежить від інтенсивності вхідного потоку і може бути виміряна за допомогою введеного в сферу детектора. У даній роботі було використано експериментальну установку інтегруючої сфери UPG-150-ART діаметром 15 см, що всередині покрита золотом. Для детектування світла використовувався охолоджуваний рідким азотом HgCdTe детектор FTIR-22-1.00,

як спектрометр було застосовано прилад VERTEX 80v FT-IR. Для масивів КН, які досліджуються в роботі, було визначено коефіцієнти відбивання світла на довжині хвилі 532 нм, значення яких наведено у табл. 5.1.

Таблиця 5.1.

Коефіцієнти дифузного відбивання світла для різних зразків КН

Зразок №	1	2	3	4	5	6
Коефіцієнт відбиття	0,1345	0,1073	0,1040	0,1602	0,1288	0,1062

5.3. Моделювання теплопереносу в масивах кремнієвих нанониток

Для визначення коефіцієнтів теплопровідності масивів кремнієвих нанониток за даними експериментів з раманівського розсіювання світла була використана теоретична модель, в рамках якої розглядалася двошарова кремнієва структура «кремнієві нанонитки – підкладка». Збільшення температури, викликане лазерним випромінюванням, шукалося як розв'язок стаціонарного рівняння теплопровідності. Розгляд проводився в циліндричній системі координат, що дозволяло ефективно аналізувати теплопередачу в системі вертикальних кремнієвих нанониток.

Стаціонарне рівняння теплопровідності записувалося у вигляді [117]:

$$\vec{\nabla}(\hat{\chi}\vec{\nabla}\theta) + s(\vec{r}) = 0, \quad (5.2)$$

де $\hat{\chi}$ – матриця коефіцієнтів теплопровідності, $s(\vec{r})$ – теплова потужність джерела нагріву.

Рівняння (5.2) дозволяє обчислити теплові потоки та розподіл температури в системі залежно від властивостей матеріалу, що досліджується, та енергії

лазерного випромінення. Матриця коефіцієнтів теплопровідностей поруватої матриці у декартовій системі координат може бути представлена у вигляді:

$$\hat{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{in-p} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{in-p} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{cr-p} \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

де χ_{cr-p} і χ_{in-p} – коефіцієнти теплопровідності, які характеризують поширення тепла вздовж осі Z і в перпендикулярному напрямку (вздовж \vec{r}).

Припускалося, що тепло не відводиться від верхньої поверхні, а нижня поверхня підтримується при сталій температурі:

$$\begin{cases} (\hat{\chi} \vec{\nabla} \theta, \vec{n})|_{z=0} = 0, \\ \theta|_{z=d} = 0 \end{cases}, \quad (5.4)$$

де \vec{n} – одиничний вектор нормалі до поверхні зразка, d – товщина зразка.

Оскільки розглядається точкове джерело тепла, то для ефективного опису теплопереносу використовувалася циліндрична система координат з початком на поверхні зразка в центрі круга лазерного випромінення. Враховуючи форму операторів градієнта та дивергенції у вибраній циліндричній системі координат, стаціонарне рівняння теплопровідності записується наступним чином:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \chi_{in-p} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\chi_{cr-p} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + s(\vec{r}) = 0, \quad (5.5)$$

У розглянутому випадку об'ємне джерело тепла можна виразити так [117]:

$$s(\vec{r}) = \frac{2P_0}{\pi b^2} \alpha e^{-\alpha z} e^{-2\rho^2/b^2}, \quad (5.6)$$

де P_0 – потужність лазерного випромінювання, b – радіус лазерного пучка, α – коефіцієнт оптичного поглинання.

Враховуючи рівняння (5.6) та (5.5), стаціонарне рівняння теплопровідності для опису кремнієвої нанонитки (циліндрична симетрія) набуває вигляду:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \chi_{in-p} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\chi_{cr-p} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \frac{2P_0}{\pi b^2} \alpha e^{-\alpha z} e^{-2\rho^2/b^2} = 0, \quad (5.7)$$

Граничні умови (5.4) було доповнено вимогою відсутності температурних збурень на значній відстані (R) від центру лазерного джерела:

$$\theta(\rho = R, z) = 0, R \gg b, \quad (5.8)$$

5.4. Теплові параметри масивів кремнієвих нанониток

Розв'язок рівняння (5.7) дозволяє визначити розподіли температури у зразках масивів кремнієвих нанониток $\theta(\rho, z)$ при різних потужностях світла лазерного джерела. Зокрема, на рис. 5.6 наведено розраховані розподіли температури зразків 1 – 6 у радіальному напрямку (рис. 5.6а) та за глибиною (рис. 5.6 б) при потужності випромінення $P = 10$ мВт та довжині хвилі світла 532 нм. Такі розподіли було використано для обчислення середньої температури на поверхні зразка з граничною умовою (5.8)

$$\langle \theta \rangle = \frac{\int \theta(0, \rho) \cdot \exp\left(-2\frac{\rho^2}{b^2}\right) \rho d\rho}{\int \exp\left(-2\frac{\rho^2}{b^2}\right) \rho d\rho}, \quad (5.9)$$

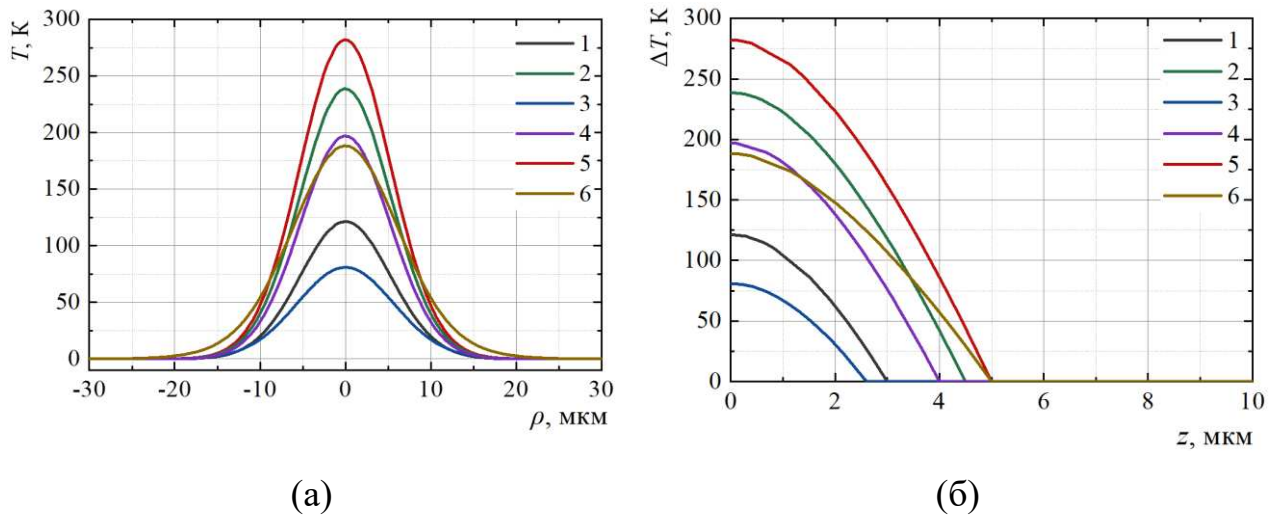


Рис. 5.6. Температурні профілі: а) на поверхні зразків КН; б) вглибину зразків КН

Для різних потужностей світлового пучка було обчислено середню температуру (5.9) для анізотропного ($\chi_{in-p} \neq \chi_{cr-p}$) та ізотропного ($\chi_{in-p} = \chi_{cr-p}$) наближень з використанням методу кінцевих елементів. Це дозволило для кожного зразка КН відомої товщини (див. табл. 2.1) розрахувати залежність теплового опору від коефіцієнтів теплопровідності $R = l / \chi$ (рис. 5.7.). Було використано: радіус лазерного пучка 10,5 мкм, коефіцієнт оптичного поглинання для масиву КН визначався за рівнянням $\alpha = \alpha_{Si} (1 - p)$, де p – поруватість зразка, а $\alpha_{Si} = 7,85 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ – коефіцієнт оптичного поглинання кристалічного кремнію.

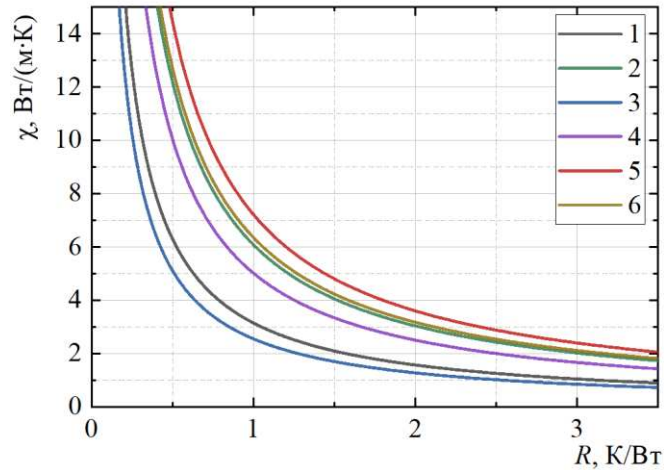


Рис. 5.7. Залежності теплового опору зразків КН від їх теплопровідності

Значення коефіцієнтів теплопровідності зразків визначалися за експериментально отриманими тепловими опорами (5.1) як безпосередньо $\chi_{\text{exp}} = l / R_{\text{exp}}$, так і за визначеними за модельними розрахунками (рис. 5.7). Визначені експериментальні значення коефіцієнтів теплопровідностей залучалися до корегування вихідних параметрів модельних розрахунків. Отримано наступні значення коефіцієнтів теплопровідностей зразків 1 – 6 масивів кремнієвих нанониток (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Експериментальні значення коефіцієнтів теплопровідності зразків масивів КН

№	l , мкм	χ , Вт/(м·К)
1	~ 3	$0,88 \pm 0,08$
2	~ 4,5	$4,18 \pm 0,63$
3	~ 2,6	$2,06 \pm 0,64$
4	~ 4	$7,5 \pm 1,58$
5	~ 5	$8,1 \pm 1,8$
6	~ 5	$2,14 \pm 0,41$

Як видно з табл. 5.2, найвищі значення коефіцієнтів теплопровідності спостерігаються в зразках 2, 4, 5, які мають найбільш досконалу будову масивів кремнієвих нанониток (див. рис. 2.2, СЕМ-зображення 2а,б; 4а,б; 5а,б). Для цих масивів характерна суттєва анізотропія просторової структури між радіальним та полярним напрямками, отже, і анізотропія коефіцієнтів теплопровідності $\chi_{cr-p} > \chi_{in-p}$, яка закладалася в розрахунок (5.7) (рис. 5.7). Для зразків 3 та 6 значення коефіцієнтів теплопровідності у 2 – 4 рази менші, ніж для зразків 2, 4, 5. СЕМ-зображення цих зразків (3а,б; 6а,б) демонструють помітно гіршу якість їх будови і зменшення відмінностей між радіальним та полярним напрямками. Зокрема, зразок 6 при розрахунках покладалася ізотропним $\chi_{cr-p} = \chi_{in-p}$, що дозволило наблизити значення його розрахованого коефіцієнта теплопровідності до експериментально визначеного. Нарешті, у зразку 1 виявилася найменша теплопровідність. СЕМ-зображення цього зразка (1а,б) свідчать про відмінність його морфології від будови інших зразків – кремнієві нанонитки виглядають більш тонкими і розташовуються на підкладці суттєво щільніше у порівнянні з іншими зразками. Крім того, на поверхні масиву помітно утворення досить крупних областей злиття нанониток. Важко оцінити й ступінь анізотропії зразка, тобто відмінність коефіцієнтів χ_{cr-p} та χ_{in-p} . Звертає на себе увагу і те, що зразок має аномально низький питомий електричний опір (у $5 - 10^3$ разів) пластини кремнію, з якої він виготовлявся, порівняно з іншими зразками. Тому масиви кремнієвих нанониток, такі, як зразок 1, потребують подальших досліджень морфології та теплових характеристик.

Висновки до розділу 5

1. Метод комбінаційного розсіювання світла застосовано для визначення теплофізичних параметрів масивів кремнієвих нанониток. Встановлено зв'язок

між спектральним положенням лінії D кремнію ($f = 521 \text{ см}^{-1}$), зміною температури зразка та потужністю пучка збуджуючого лазерного випромінення. Показана можливість достовірного визначення теплового опору та коефіцієнтів теплопровідності масивів кремнієвих нанониток методом КРС.

2. Запропоновано модель теплопереносу в масиві кремнієвих нанониток на монокристалічній кремнієвій підкладці. Чисельний розв'язок стаціонарного рівняння теплопровідності з граничними умовами, які визначаються геометрією масиву, було отримано методом кінцевих елементів як в ізотропному ($\chi_\rho = \chi_z$), так і анізотропному ($\chi_\rho \neq \chi_z$) наближеннях розподілу значень радіальних та полярних коефіцієнтів теплопровідностей. Для кожного зі зразків отримано радіальний та полярний розподіли температури відносно центру плями лазерного пучка на поверхні, розраховано залежності теплового опору від коефіцієнтів теплопровідності, які залучено для аналізу експериментальних результатів.
3. Методом комбінаційного розсіювання світла експериментально визначено тепловий опір та коефіцієнти теплопровідності масивів кремнієвих нанониток з різними фізичними характеристиками – морфологією масиву кремнієвих нанониток, кристалографічною орієнтацією поверхні кремнієвої пластини, типом легування та електричним опором пластини. Отримані експериментальні значення коефіцієнтів теплопровідності залучалися до корегування вихідних параметрів модельних розрахунків при порівнянні експериментальних та теоретичних значень коефіцієнтів теплопровідності.
4. Встановлено, що зразки з більш досконалою будовою (розвиненою структурою масивів паралельних кремнієвих нанониток без помітних дефектів

та спотворень) мають найбільші значення коефіцієнтів теплопровідності і відповідають модельним розрахункам з анізотропією коефіцієнтів теплопровідності. У зразках з помітними спотвореннями масивів кремнієвих нанониток коефіцієнти теплопровідності в 2 – 4 рази менші і більшою мірою відповідають розрахункам з ізотропним розподілом коефіцієнтів теплопровідності.

5. Виявлена чутливість значень коефіцієнтів теплопровідності масивів кремнієвих нанониток до їх структурної досконалості та анізотропії теплових параметрів відкриває додаткову можливість діагностики теплофізичних характеристик масивів кремнієвих нанониток методом комбінаційного розсіювання світла.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано модель фототермічного перетворення в мультишарових кремнієвих композитах, яка дозволяє визначити просторовий розподіл джерел тепловиділення та температури при поглинанні прямокутно модульованого світла з різними довжинами хвиль мультишаровою структурою з періодичним чергуванням шарів кремнію різної поруватості. Встановлено, що глибина генерації джерел залежить від поруватості та діелектричних характеристик окремих шарів кремнію, а також від довжини хвилі світла, обмежуючись 6 – 10 шарами кремнію для світла з довжиною хвилі 430 нм та досягаючи 40 – 60 шарів для довжини хвилі 680 нм.
2. Виконано експериментальне дослідження та моделювання процесів теплопереносу в мультишарових композитах поруватого кремнію. Експериментально визначено амплітудно-частотні характеристики при різних довжинах хвиль фотоакустичного сигналу газомікрофонним методом у зразках, які містять 30 та 83 пари шарів з різною поруватістю та різними співвідношеннями товщин. Встановлено, що коефіцієнт теплопровідності мультишарових композитів кремнію у 2 – 4 рази менший за коефіцієнт теплопровідності, визначену як сума теплових опорів окремих компонентів, що свідчить про виникнення значного додаткового теплового опору, який визначається станом теплового контакту поверхонь сусідніх шарів кремнію з різною поруватістю.
3. Показано, що при заповненні мультишарових композитів рідиною (технічне масло) коефіцієнт теплопровідності гібридних систем зростає на 40 – 45% порівняно з незаповненими композитами. Зростання теплопровідності

зумовлене додатковою теплопровідністю рідини при заповненні пор та покращенням теплового контакту між рідиною та нанокристалітів кремнію в об'ємі поруватих шарів.

4. Експериментально досліджено тепловий транспорт в композитних системах «поруватий кремній – іонна рідина», заповнених імідазолієвими та амонійною іонними рідинами. За амплітудно-частотними характеристиками фотоакустичного сигналу встановлено, що коефіцієнт теплопровідності композитних систем «поруватий кремній – іонна рідина» зростає у 2,4 – 2,7 рази порівняно зі зразками поруватого кремнію без наповнювачів та у 8 – 10 разів порівняно з коефіцієнтами теплопровідності іонних рідин. Ефект зумовлений покращенням теплового контакту між кристалітами Si та іонною рідиною, а також структуруванням рідинного шару на межі розділу пористої матриці.
5. Виконано чисельне моделювання теплового транспорту в системі «поруватий кремній – іонна рідина» методом кінцевих елементів. Показано, що в композиті з порами, заповненими іонною рідиною, виникають додаткові канали переносу тепла, зумовлені тепловим контактом в тонкому шарі «тверде тіло – рідина». Ефект структурування іонної рідини розглядався як утворення на поверхні кремнію тонкого (~1,5 нм) адсорбованого шару рідини з більшою густиною та теплопровідністю, яка може перевищувати об'ємну теплопровідність іонних рідин в 4 – 12 разів. Формування тонкого прошарку структурованої рідини на поверхні кремнієвих пор суттєво змінює характер теплопереносу в композитах, збільшуючи тепловий транспорт вздовж межі «тверде тіло – рідина».

6. Запропоновано модель теплопереносу в масивах кремнієвих нанониток на монокристалічній кремнієвій підкладці. Чисельний розв'язок стаціонарного рівняння теплопровідності отримано методом кінцевих елементів як в ізотропному ($\chi_\rho = \chi_z$), так і анізотропному ($\chi_\rho \neq \chi_z$) наближеннях. Для кожного зі зразків обчислено розподіли температури, як радіальні, так і від поверхні за глибиною, розраховано залежності теплового опору від коефіцієнтів теплопровідності, які залучено для аналізу експериментальних результатів.
7. Методом комбінаційного розсіювання світла експериментально визначено тепловий опір та коефіцієнти теплопровідності масивів кремнієвих нанониток з різними структурно-фізичними характеристиками. Із залученням запропонованої моделі встановлено, що зразки з більш досконалою будовою (розвиненою структурою масивів паралельних кремнієвих нанониток без помітних дефектів та спотворень) мають найбільші значення коефіцієнтів теплопровідності і відповідають модельним розрахункам з анізотропією коефіцієнтів теплопровідності. У зразках з помітними спотвореннями масивів кремнієвих нанониток коефіцієнти теплопровідності в 2 – 4 рази менші і більшою мірою відповідають розрахункам з ізотропним розподілом коефіцієнтів теплопровідності.
8. Отримані результати свідчать, що теплопровідність кремнієвих композитів можна суттєво змінювати варіюванням як кількості, розмірів та поруватості окремих кремнієвих шарів, так і використанням рідинних наповнювачів з заданими теплофізичними характеристиками. Чутливість значень коефіцієнтів теплопровідності композитів, зокрема, масивів кремнієвих нанониток, до структурної досконалості та анізотропії теплових параметрів

відкриває додаткову можливість діагностики їх теплофізичних характеристик. Отримані результати можуть бути використані для покращення теплотранспортних властивостей нанокompозитних систем на основі кремнію та іонних рідин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Rosencwaig, A., & Gersho, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(1), 64–69. doi:10.1063/1.322296
- [2] Bennett, C. A., & Patty, R. R. Thermal wave interferometry: a potential application of the photoacoustic effect. *Applied Optics*, 1982, 21(1), 49. doi:10.1364/ao.21.000049
- [3] Wang, X., Hu, H., & Xu, X. Photo-Acoustic Measurement of Thermal Conductivity of Thin Films and Bulk Materials. *Journal of Heat Transfer*, 2001, 123(1), 138. doi:10.1115/1.1337652
- [4] Xu, S., & Wang, X. Across-plane thermal characterization of films based on amplitude-frequency profile in photothermal technique. *AIP Advances*, 2014, 4(10), 107122. doi:10.1063/1.4898330
- [5] Guo, J., Wang, X., Geohegan, D. B., Eres, G., & Vincent, C. Development of pulsed laser-assisted thermal relaxation technique for thermal characterization of microscale wires. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(11), 113505. doi:10.1063/1.2936873
- [6] H. Lin, R. Wang, H. Zobeiri, and T. Wang, “The in-plane structure domain size of nm-thick MoSe₂ uncovered by low-momentum phonon scattering,” pp. 7723–7734, 2021, doi: 10.1039/d0nr09099a.
- [7] Roegerer, J., Brinkmann, R., & Lin, C. P. Pump-probe detection of laser-induced microbubble formation in retinal pigment epithelium cells. *Journal of Biomedical Optics*, 2004, 9(2), 367. doi:10.1117/1.1646413
- [8] Li, L., Hsu, H., Verkhusha, V. V., Wang, L. V., & Shcherbakova, D. M. Multiscale Photoacoustic Tomography of a Genetically Encoded Near-Infrared FRET Biosensor. *Advanced Science*, 2021, 2102474. doi:10.1002/advs.202102474

- [9] Quek, S., Almond, D., Nelson, L., & Barden, T. A novel and robust thermal wave signal reconstruction technique for defect detection in lock-in thermography. *Measurement Science and Technology*, 2005, 16(5), 1223–1233. doi:10.1088/0957-0233/16/5/024
- [10] Krzempek. A Review of Photothermal Detection Techniques for Gas Sensing Applications. *Applied Sciences*, 2019, 9(14), 2826. doi:10.3390/app9142826
- [11] J. Liu, M. Han, R. Wang, S. Xu, and X. Wang. “Photothermal phenomenon : Extended ideas for thermophysical properties characterization,” 2022, 131, 065107 doi: 10.1063/5.0082014.
- [12] Hu, H., Wang, X., & Xu, X. Generalized theory of the photoacoustic effect in a multilayer material. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(7), 3953–3958. doi:10.1063/1.371313
- [13] Ferneliuss, N. C. Extension of the Rosencwaig-Gersho photoacoustic spectroscopy theory to include effects of a sample coating. *Journal of Applied Physics*, 1980, 51(1), 650–654. doi:10.1063/1.327320
- [14] Fujii, T., Kumosaki, K., & Inoue, M. Analysis of dynamic diffuse wall based on two-dimensional twist wall. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(3), 2350–2352. doi:10.1063/1.328927
- [15] Baumann, J., & Tilgner, R. Determining photothermally the thickness of a buried layer. *Journal of Applied Physics*, 1985, 58(5), 1982–1985. doi:10.1063/1.336006
- [16] Wang, X., Zhong, Z., & Xu, J. Noncontact thermal characterization of multiwall carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(6), 064302. doi:10.1063/1.1854725
- [17] Lee, J.-H., Galli, G. A., & Grossman, J. C. Nanoporous Si as an Efficient Thermoelectric Material. *Nano Letters*, 2008, 8(11), 3750–3754. doi:10.1021/nl802045f

- [18] Wang, T., Wang, X., Zhang, Y., Liu, L., Xu, L., Liu, Y., Cen, K. (). Effect of zirconium(IV) propoxide concentration on the thermophysical properties of hybrid organic-inorganic films. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(1), 013528. doi:10.1063/1.2951961
- [19] Blonskij, I. V., Tkhoryk, V. A., & Shendeleva, M. L. Thermal diffusivity of solids determination by photoacoustic piezoelectric technique. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(7), 3512–3516. doi:10.1063/1.361401
- [20] Maradudin, A. A. *Condensed Matter. Science*, 1995267(5198), 713. doi:10.1126/science.267.5198.713
- [21] Maliński, M. Application of the temperature distribution formula for the photoacoustic investigations of layer systems. *The European Physical Journal Special Topics*, 2008, 153(1), 291–293. doi:10.1140/epjst/e2008-00448-x
- [22] Zakrzewski, J., Maliński, M., & Strzałkowski, K. Temperature Distributions in Piezoelectric Photothermal Spectroscopy. *International Journal of Thermophysics*, 2012, 34(4), 725–735. doi:10.1007/s10765-012-1281-2
- [23] Andrusenko, D. A., & Kucherov, I. Y. Photothermoacoustic effect in solids with piezoelectric detection. *Technical Physics*, 1999, 44(12), 1397–1401. doi:10.1134/1.1259558
- [24] Sun, Q., Gao, C., Zhao, B., & Bi, Y. A Modified Photoacoustic Piezoelectric Model for Thermal Diffusivity Determination of Solids. *International Journal of Thermophysics*, 2010, 31(6), 1157–1164. doi:10.1007/s10765-010-0769-x
- [25] Yan, L., Gao, C., Zhao, B., Ma, X., Zhuang, N., & Duan, H. Non-destructive Imaging of Standard Cracks of Railway by Photoacoustic Piezoelectric Technology. *International Journal of Thermophysics*, 2012, 33(10-11), 2001–2005. doi:10.1007/s10765-012-1253-6
- [26] Sun, Q.-M., Gao, C.-M., Zhao, B.-X., & Rao, H.-B. Thermal diffusivity of light-emitting diode packaging material determined by photoacoustic piezoelectric

- technique. *Chinese Physics B*, 2010, 19(11), 118103. doi:10.1088/1674-1056/19/11/118103
- [27] Zhao, B., Wang, Y., Gao, C., Liu, T., & Sun, Q. Thermal Properties of Porcine Tissues Determined by Modified Photoacoustic Piezoelectric Technique. *International Journal of Thermophysics*, 2012, 34(8-9), 1513–1518. doi:10.1007/s10765-012-1327-5
- [28] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, and V. K. Valev, “Raman Techniques : Fundamentals and Frontiers,” 2019, Vol.14, 231.
- [29] Das, R. S., & Agrawal, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, 2011, 57(2), 163–176. doi:10.1016/j.vibspec.2011.08.003
- [30] Kuball, M., & Pomeroy, J. W. A Review of Raman Thermography for Electronic and Opto-Electronic Device Measurement With Submicron Spatial and Nanosecond Temporal Resolution. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2016, 16(4), 667–684. doi:10.1109/tdmr.2016.2617458
- [31] Sen, M. Nanocomposite Materials. *Nanotechnology and the Environment*. 2020, doi:10.5772/intechopen.93047
- [32] Chandra, S. Recent Trends in High Efficiency Photo-Electrochemical Solar Cell Using Dye-Sensitised Photo-Electrodes and Ionic Liquid Based Redox Electrolytes. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, 2012, 82(1), 5–19. doi:10.1007/s40010-012-0001-4
- [33] Pelster, R. Dielectric spectroscopy of confinement effects in polar materials. *Physical Review B*, 1999, 59(14), 9214–9228. doi:10.1103/physrevb.59.9214
- [34] Singh, M. P., Singh, R. K., & Chandra, S. Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications. *Progress in Materials Science*, 2014, 64, 73–120. doi:10.1016/j.pmatsci.2014.03.00

- [35] Granitzer, P., & Rumpf, K. Porous Silicon—A Versatile Host Material. *Materials*, 2010, 3(2), 943–998. doi:10.3390/ma3020943
- [36] J. M. Lauerhaas and M. J. Sailor, “Chemical Modification of the Photoluminescence Quenching of Porous Silicon Author (s): Jeffrey M . Lauerhaas and Michael J . Sailor Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/2881975> Acces,” vol. 261, no. 5128, pp. 1567–1568, 2016.
- [37] Anglin, E., Cheng, L., Freeman, W., & Sailor, M. Porous silicon in drug delivery devices and materials☆. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2008, 60(11), 1266–1277. doi:10.1016/j.addr.2008.03.017
- [38] Canham, L. T., Stewart, M. P., Buriak, J. M., Reeves, C. L., Anderson, M., Squire, E. K., Snow, P. A. Derivatized Porous Silicon Mirrors: Implantable Optical Components with Slow Resorbability. *Physica Status Solidi (a)*, 2000, 182(1), 521–525. doi:10.1002/1521-396x(200011)182:1<521::aid-pssa521>3.0.co;2-7
- [39] Canham, L. T. Nanoscale semiconducting silicon as a nutritional food additive. *Nanotechnology*, 2007, 18(18), 185704. doi:10.1088/0957-4484/18/18/185704
- [40] Huang, Y. M. Photoluminescence of copper-doped porous silicon. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(19), 2855–2857. doi:10.1063/1.117341
- [41] Zacharatos, F., & Nassiopoulou, A. G. Copper-filled macroporous Si and cavity underneath for microchannel heat sink technology. *Physica Status Solidi (a)*, 2008, 205(11), 2513–2517. doi:10.1002/pssa.200780161
- [42] Granitzer, P., Rumpf, K., Pölt, P., Šimič, S., & Krenn, H. Three-dimensional quasi-regular arrays of Ni nanostructures grown within the pores of a porous silicon layer - magnetic characteristics. *Physica Status Solidi (c)*, 2008, 5(12), 3580–3583. doi:10.1002/pssc.200780133

- [43] Föll, H., Christophersen, M., Carstensen, J., & Hasse, G. Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, 39(4), 93–141. doi:10.1016/s0927-796x(02)00090-6
- [44] Tsu, R. Porous Silicon. *Superlattice to Nanoelectronics*, 2011, 267–276. doi:10.1016/b978-0-08-096813-1.00009-6
- [45] Halimaoui, A. Porous silicon: material processing, properties and applications. *Porous Silicon Science and Technology*, 1995, 33–52. doi:10.1007/978-3-662-03120-9_3
- [46] Lehmann, V. The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, 140(10), 2836. doi:10.1149/1.2220919
- [47] Lehmann, V., & Grüning, U. The limits of macropore array fabrication. *Thin Solid Films*, 1997, 297(1-2), 13–17. doi:10.1016/s0040-6090(96)09478-3
- [48] Lehmann, V. Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990, 137(2), 653. doi:10.1149/1.2086525
- [49] Ouyang, H., Christophersen, M., & Fauchet, P. M. Enhanced control of porous silicon morphology from macropore to mesopore formation. *Physica Status Solidi (a)*, 2005, 202(8), 1396–1401. doi:10.1002/pssa.200461112
- [50] Parkhutik, V. Porous silicon—mechanisms of growth and applications. *Solid-State Electronics*, 1999, 43(6), 1121–1141. doi:10.1016/s0038-1101(99)00036-2
- [51] Kang, Y. Morphological Stability Analysis of Porous Silicon Formation. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, 140(8), 2258. doi:10.1149/1.2220805
- [52] Beale M.I.J., Benjamin J.D., Uren M.J., Chew N.G., Cullis A.G. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. *J Cryst Growth*. 1985, 73(3), 622–636
doi: 10.1016/0022-0248(85)90029-6

- [53] Zhang, X. G. Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(1), C69. doi:10.1149/1.1632477
- [54] Lehmann, V., & Gösele, U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 1991, 58(8), 856–858. doi:10.1063/1.104512
- [55] Makushok, Y. E., Parkhutik, V. P., Martinez-Duart, J. M., & Albella, J. M. Morphology of passive films formed during electrochemical anodization of materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1994, 27(3), 661–669. doi:10.1088/0022-3727/27/3/036
- [56] Smith, R. L., Chuang, S.-F., & Collins, S. D. A theoretical model of the formation morphologies of porous silicon. *Journal of Electronic Materials*, 1988, 17(6), 533–541. doi:10.1007/bf02652104
- [57] Wagner, R. S., & Ellis, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 1964, 4(5), 89–90. doi:10.1063/1.1753975
- [58] Schmidt, V., Wittemann, J. V., Senz, S., & Gösele, U. Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties. *Advanced Materials*, 2009, 21(25-26), 2681–2702. doi:10.1002/adma.200803754
- [59] Kolasinski, K. Catalytic growth of nanowires: Vapor–liquid–solid, vapor–solid–solid, solution–liquid–solid and solid–liquid–solid growth. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2006, 10(3-4), 182–191. doi:10.1016/j.cossms.2007.03.002
- [60] Minassian, S., Weng, X., & Redwing, J. Vapor-Liquid-Solid Growth of Si. 2010, 33(6), 699-706 doi:10.1149/1.3487600
- [61] Kashyap, V., Chaudhary, N., Goyal, N., & Saxena, K. Fabrication and characterization of silicon nanowires with MACE method to influence the optical properties. *Materials Today: Proceedings*. 2021, doi:10.1016/j.matpr.2021.02.814

- [62] Han, H., Huang, Z., & Lee, W. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications. *Nano Today*, 2014, 9(3), 271–304. doi:10.1016/j.nantod.2014.04.013
- [63] Bozorgan, N., & Shafahi, M. Performance evaluation of nanofluids in solar energy: a review of the recent literature. *Micro and Nano Systems Letters*, 2015, 3(1). doi:10.1186/s40486-015-0014-2
- [64] Taylor, R., Coulombe, S., Otanicar, T., Phelan, P., Gunawan, A., Lv, W., Tyagi, H. Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(1), 011301. doi:10.1063/1.4754271
- [65] A. E. Choi S., et al. “Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles.” International mechanical engineering congress and exhibition, San Francisco, CA (United States). 1995.
- [66] Assael, M. J., Metaxa, I. N., Kakosimos, K., & Constantinou, D. Thermal Conductivity of Nanofluids – Experimental and Theoretical. *International Journal of Thermophysics*, 2006, 27(4), 999–1017. doi:10.1007/s10765-006-0078-6
- [67] Hwang, Y. J., Ahn, Y. C., Shin, H. S., Lee, C. G., Kim, G. T., Park, H. S., & Lee, J. K. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids. *Current Applied Physics*, 2006, 6(6), 1068–1071. doi:10.1016/j.cap.2005.07.021
- [68] Oh, D.-W., Jain, A., Eaton, J. K., Goodson, K. E., & Lee, J. S. Thermal conductivity measurement and sedimentation detection of aluminum oxide nanofluids by using the 3ω method. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2008, 29(5), 1456–1461. doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2008.04.007
- [69] Cardellini, A., Fasano, M., Bozorg Bigdeli, M., Chiavazzo, E., & Asinari, P. Thermal transport phenomena in nanoparticle suspensions. *Journal of Physics:*

- Condensed Matter, 2016, 28(48), 483003. doi:10.1088/0953-8984/28/48/483003
- [70] Paul, G., Chopkar, M., Manna, I., & Das, P. K. Techniques for measuring the thermal conductivity of nanofluids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(7), 1913–1924. doi:10.1016/j.rser.2010.03.017
- [71] Bhattacharya, P., Saha, S. K., Yadav, A., Phelan, P. E., & Prasher, R. S. Brownian dynamics simulation to determine the effective thermal conductivity of nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(11), 6492–6494. doi:10.1063/1.1736319
- [72] Vadasz, P. Heat Conduction in Nanofluid Suspensions. *Journal of Heat Transfer*, 2006, 128(5), 465. doi:10.1115/1.2175149
- [73] Lishchuk, P., Isaiev, M., Osminkina, L., Burbelo, R., Nychyporuk, T., & Timoshenko, V. Photoacoustic characterization of nanowire arrays formed by metal-assisted chemical etching of crystalline silicon substrates with different doping level. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2018, Vol. 107, P.131-136 doi:10.1016/j.physe.2018.11.016
- [74] Lishchuk, P., Andrusenko, D., Isaiev, M., Lysenko, V., & Burbelo, R. Investigation of Thermal Transport Properties of Porous Silicon by Photoacoustic Technique. *International Journal of Thermophysics*, 2015, 36(9), 2428–2433. doi:10.1007/s10765-015-1849-8
- [75] Périchon, S., Lysenko, V., Remaki, B., Barbier, D., & Champagnon, B. Measurement of porous silicon thermal conductivity by micro-Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(8), 4700–4702. doi:10.1063/1.371424
- [76] Gupta, R., Xiong, Q., Adu, C. K., Kim, U. J., & Eklund, P. C. Laser-Induced Fano Resonance Scattering in Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 2003, 3(5), 627–631. doi:10.1021/nl0341133

- [77] Su, Z., Sha, J., Pan, G., Liu, J., Yang, D., Dickinson, C., & Zhou, W. (). Temperature-Dependent Raman Scattering of Silicon Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(3), 1229–1234. doi:10.1021/jp055869o
- [78] Doerk, G. S., Carraro, C., & Maboudian, R. Temperature dependence of Raman spectra for individual silicon nanowires. *Physical Review B*, 2009, 80(7). doi:10.1103/physrevb.80.073306
- [79] Piscanec, S., Cantoro, M., Ferrari, A. C., Zapien, J. A., Lifshitz, Y., Lee, S. T., Robertson, J. (). Raman spectroscopy of silicon nanowires. *Physical Review B*, 2003, 68(24). doi:10.1103/physrevb.68.241312
- [80] Niu, J., Sha, J., & Yang, D. Temperature dependence of the first-order Raman scattering in silicon nanowires. *Scripta Materialia*, 2006, 55(2), 183–186. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.03
- [81] Scheel, H., Reich, S., Ferrari, A. C., Cantoro, M., Colli, A., & Thomsen, C. Raman scattering on silicon nanowires: The thermal conductivity of the environment determines the optical phonon frequency. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(23), 233114. doi:10.1063/1.2210292
- [82] Papadimitriou, D., Raptis, Y. S., Nassiopoulou, A. G., & Kaltsas, G. Porous Silicon of Variable Porosity under High Hydrostatic Pressure: Raman and Photoluminescence Studies. *Physica Status Solidi (a)*, 1998, 165(1), 43–48. doi:10.1002/(sici)1521-396x(199801)165:1<43::aid-pssa43>3.0.co;2-k
- [83] Newby, P. J., Canut, B., Bluet, J.-M., Gomès, S., Isaiev, M., Burbelo, R., Lysenko, V. Amorphization and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(1), 014903. doi:10.1063/1.4812280
- [84] Orosco, M. M., Pacholski, C., & Sailor, M. J. Real-time monitoring of enzyme activity in a mesoporous silicon double layer. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4), 255–258. doi:10.1038/nnano.2009.11

- [85] Lehmann, V., Stengl, R., & Luigart, A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering: B*, 2000, 69-70, 11–22. doi:10.1016/s0921-5107(99)00286-x
- [86] Qian, M., Bao, X. Q., Wang, L. W., Lu, X., Shao, J., & Chen, X. S. Structural tailoring of multilayer porous silicon for photonic crystal application. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 292(2), 347–350. doi:10.1016/j.jcrysgr.2006.04.033
- [87] Ariza-Flores, A. D., Gaggero-Sager, L. M., & Agarwal, V. Effect of interface gradient on the optical properties of multilayered porous silicon photonic structures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(15), 155102. doi:10.1088/0022-3727/44/15/155102
- [88] Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37(1), 123–150. doi:10.1039/b006677j
- [89] Newington, I., Perez-Arlandis, J. M., & Welton, T. Ionic Liquids as Designer Solvents for Nucleophilic Aromatic Substitutions. *Organic Letters*, 2007, 9(25), 5247–5250. doi:10.1021/ol702435f
- [90] Feldmann, C., & Ruck, M. Ionic Liquids - Designer Solvents for the Synthesis of New Compounds and Functional Materials. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2017, 643(1), 2–2. doi:10.1002/zaac.201700001
- [91] Minea, A. A. State of the Art in PEG-Based Heat Transfer Fluids and Their Suspensions with Nanoparticles. *Nanomaterials*, 2021, 11(1), 86. doi:10.3390/nano11010086
- [92] Hamidova, R., Kul, I., Safarov, J., Shahverdiyev, A., & Hassel, E. Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at high temperatures and pressures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(1), 303–316. doi:10.1590/0104-6632.20150321s00003120

- [93] Waliszewski, D., Stępnia, I., Piekarski, H., & Lewandowski, A. Heat capacities of ionic liquids and their heats of solution in molecular liquids. *Thermochimica Acta*, 2005, 433(1-2), 149–152. doi:10.1016/j.tca.2005.03.001
- [94] Benedetto, G., Boarino, L., & Spagnolo, R. Evaluation of thermal conductivity of porous silicon layers by a photoacoustic method. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1997, 64(2), 155–159. doi:10.1007/s003390050457
- [95] Lishchuk, P., Dekret, A., Pastushenko, A., Kuzmich, A., Burbelo, R., Belarouci, A., Isaiev, M. Interfacial thermal resistance between porous layers: Impact on thermal conductivity of a multilayered porous structure. *International Journal of Thermal Sciences*, 2018, 134, 317–320. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2018.08.015
- [96] Stroud, D. The effective medium approximations: Some recent developments. *Superlattices and Microstructures*, 1998, 23(3-4), 567–573. doi:10.1006/spmi.1997.0524
- [97] J. Anto and R. C. Thiagarajan, “Coupled Electromagnetic and Heat Transfer Simulations for RF Applicator Design for Efficient Heating of Materials”.
- [98] Tiwari, G., Wang, S., Tang, J., & Birla, S. L. Computer simulation model development and validation for radio frequency (RF) heating of dry food materials. *Journal of Food Engineering*, 2011, 105(1), 48–55. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.01.016
- [99] Asheghi, M., Kurabayashi, K., Kasnavi, R., & Goodson, K. E. Thermal conduction in doped single-crystal silicon films. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(8), 5079–5088. doi:10.1063/1.1458057
- [100] Isaiev, M., Andrusenko, D., Tytarenko, A., Kuzmich, A., Lysenko, V., & Burbelo, R. Photoacoustic Signal Formation in Heterogeneous Multilayer Systems with Piezoelectric Detection. *International Journal of Thermophysics*, 2014, 35(12), 2341–2351. doi:10.1007/s10765-014-1652-y

- [101] Dubyk, K., Pastushenko, A., Nychporuk, T., Burbelo, R., Isaiev, M., & Lysenko, V. Thermal conductivity of silicon nanomaterials measured using the photoacoustic technique in a piezoelectric configuration. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 126, 267–273. doi:10.1016/j.jpics.2018.12.002
- [102] Isaiev et al., “Application of the Photoacoustic Approach in the Characterization of Nanostructured Materials,” *Nanomaterials* 2022, 12(4), 708; doi:10.3390/nano12040708
- [103] Dubyk, K., Isaiev, M., Alekseev, S., Burbelo, R., & Lysenko, V. Thermal conductivity of nanofluids formed by carbon flurooxide mesoparticles. *SN Applied Sciences*, 2019, 1(11). doi:10.1007/s42452-019-1498-9
- [104] Ісаєв. М.В., Особливості фототермічного та фотоакустичного перетворення в неоднорідних структурах на основі кремнію 01.04.07. 2014.
- [105] Zenkour, A. M., & Alghamdi, N. A. Bending Analysis of Functionally Graded Sandwich Plates Under the Effect of Mechanical and Thermal Loads. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 2010 17(6), 419–432. doi:10.1080/15376494.2010.483323
- [106] S. Soter et al., “Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment Laser-Excited Raman Spectroscopy for Nondestructive Partial Analysis of Individual Phases in Fluid Inclusions in Minerals,” 1975, vol. 190, pp. 556–557
- [107] Andrusenko, D., Isaiev, M., Kuzmich, A., Lysenko, V., & Burbelo, R. Photoacoustic effects in nanocomposite structure “porous silicon-liquid.” *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1), 411. doi:10.1186/1556-276x-7-411
- [108] Andrusenko, D. A., & Kucherov, I. Y. Potential distribution in a bounded piezoelectric in the presence of the photothermoacoustic effect. *Technical Physics*, 1998, 43(1), 67–70. doi:10.1134/1.1258938

- [109] Ramires, M. L. V., Nieto de Castro, C. A., Nagasaka, Y., Nagashima, A., Assael, M. J., & Wakeham, W. A. Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1995, 24(3), 1377–1381. doi:10.1063/1.555963
- [110] Andrusenko, D., Isaiev, M., Tytarenko, A., Lysenko, V., & Burbelo, R. Size evaluation of the fine morphological features of porous nanostructures from the perturbation of heat transfer by a pore filling agent. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 194, 79–82. doi:10.1016/j.micromeso.2014.03.045
- [111] Chantrenne, P., & Lysenko, V. Thermal conductivity of interconnected silicon nanoparticles: Application to porous silicon nanostructures. *Physical Review B*, 2005, 72(3). doi:10.1103/physrevb.72.035318
- [112] N. Akin, “Porous Silicon: Volume-Specific Surface Area Determination from AFM Measurement Data,” 2013, doi: 10.17265/2161-6221/2013.08.006.
- [113] Du Plessis, M. Relationship between specific surface area and pore dimension of high porosity nanoporous silicon - Model and experiment. *Physica Status Solidi (a)*, 2007, 204(7), 2319–2328. doi:10.1002/pssa.200622237
- [114] Ferreira, E. S. C., Pereira, C. M., Cordeiro, M. N. D. S., & dos Santos, D. J. V. A. Molecular Dynamics Study of the Gold/Ionic Liquids Interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(30), 9883–9892. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04505
- [115] Vučemilović-Alagić, N., Banhatti, R. D., Stepić, R., Wick, C. R., Berger, D., Gaimann, M. U., Smith, A.-S. Insights from molecular dynamics simulations on structural organization and diffusive dynamics of an ionic liquid at solid and vacuum interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553, 350–363. doi:10.1016/j.jcis.2019.06.017
- [116] T. Deschaines, J. Hodkiewicz, P. Henson, and T. F. Scientific, “Characterization

- of Amorphous and Microcrystalline Silicon using Raman Spectroscopy”.
- [117] Isaiev, M., Didukh, O., Lysenko, V., & Belarouci, A. Study of Thermal Transport Anisotropy in Porous Silicon Systems by Raman Technique. 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). 2018 doi:10.1109/nap.2018.8915014
- [118] Hanssen, L. Integrating-sphere system and method for absolute measurement of transmittance, reflectance, and absorptance of specular samples. *Applied Optics*, 2001, 40(19), 3196. doi:10.1364/ao.40.003196
- [119] Wang, X. J., Flicker, J. D., Lee, B. J., Ready, W. J., & Zhang, Z. M. Visible and near-infrared radiative properties of vertically aligned multi-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2009, 20(21), 215704. doi:10.1088/0957-4484/20/21/215704
- [120] Liu, C.-W., Cheng, C.-L., Dai, B.-T., Yang, C.-H., & Wang, J.-Y. Fabrication and Photovoltaic Characteristics of Coaxial Silicon Nanowire Solar Cells Prepared by Wet Chemical Etching. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1–8. doi:10.1155/2012/701809