

Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

АНДРУСЕНКО ДМИТРО АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 536.2: 536.41

**ОСОБЛИВОСТІ ФОТОТЕРМОАКУСТИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ В
КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Бурбело Роман Михайлович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
провідний науковий співробітник.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Татаренко Валентин Андрійович,
Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
завідувач відділу теорії твердого тіла,
заступник директора з наукової роботи;

кандидат фізико-математичних наук
Велещук Віталій Петрович,
Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
старший науковий співробітник відділу
проблем дефектоутворення і нерівноважних
процесів у складних напівпровідниках.

Захист відбудеться «30» травня 2016 року о 17⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 03022, м. Київ, пр. Глушкова 4, фізичний факультет, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий « 22 » квітня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23
доктор ф.-м. наук, професор

Семенько М. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Структури на основі наноструктурованих поруватих напівпровідників (ПНП) широко застосовуються в сучасних технологіях. Це пов'язано з тим, що існує ряд різноманітних технологічних підходів до керування властивостями таких структур як модифікуванням самої матриці поруватого матеріалу, так і шляхом інкорпорування в пори різних речовин та нанооб'єктів. Модифікація ПНП шляхом створення композитних систем на їх основі дозволяє керувати широким колом їх фізичних властивостей: оптичних, механічних, теплофізичних, магнітних та інших.

Інтерес до структур з композитними системами на основі ПНП пов'язаний також із фундаментальними проблемами фізики наноструктур. У таких структурах спостерігаються квантоворозмірні ефекти, характерні для речовини в станах з обмеженою геометрією (*confined geometry*). Заповнення пор ПНП речовинами, отримання яких в наноструктурованому вигляді іншими методами є достатньо проблематичним, дозволяє досліджувати широке коло наноструктурованих матеріалів в межах єдиного методологічного підходу.

При створенні нанокомпозитів для експериментальних досліджень як модельний матричний матеріал, зручно використовувати поруватий кремній (ПК). Це обумовлено значним прогресом, що досягнутий за останні десятиріччя в розробці методів отримання ПК, простотою та гнучкістю цих методів, доступністю вихідної сировини, практичним значенням кремнію, як базового матеріалу сучасної електроніки. Відзначимо поширеність в технологіях обробки та модифікації ПК, а також в більшості прикладних застосувань композитних систем типу *ПК-рідина* (ПКР). З точки зору методології фізичного експерименту безумовною перевагою таких систем є можливість цілковитого та багаторазового неруйнівного заповнення пор наповнювачем.

Оскільки фізика нанокомпозитів на основі ПНП знаходиться на початковому етапі свого розвитку, важливе місце в цій галузі займають експериментальні методи. Зауважимо, що класичні експериментальні методи часто не можуть бути застосовані для вивчення наноструктур взагалі, або потребують значних зусиль для відповідної адаптації. Тобто існує проблема пошуку, адаптації та розробки нових ефективних експериментальних методів дослідження вказаних вище фізичних властивостей.

Серед методів, які в останні роки все ширше використовуються для вивчення наноструктурованих матеріалів відзначимо фотоакустичні (ФА) методи. Вони базуються на **ФА ефекті, що полягає у генерації в речовині пружних коливань в результаті поглинання модульованого випромінювання**. ФА методи дозволяють отримувати спектри оптичного поглинання, вивчати процеси теплового транспорту як в ПК, так і в композитах на його основі, контролювати *in situ* процес пороутворення при анодуванні кремнію і т.п. Ці методи відрізняються простотою технічної реалізації та високою чутливістю. В той же час, проблемою, що перешкоджає широкому застосуванню ФА методів для вивчення ПНП є складність та багатостадійність фізичних процесів, що відбуваються при ФА перетворенні.

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

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Наукові результати, отримані в дисертаційній роботі, пов'язані з тематикою наукових досліджень, що виконуються на кафедрі загальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка за комплексною науковою програмою “4. Конденсований стан — фізичні основи новітніх технологій”, а саме з науково-дослідними роботами «Експериментальне та теоретичне дослідження структури та фізичних властивостей низькорозмірних систем на основі напівпровідникових структур, різних модифікацій вуглецю та композитів» № 06БФ051-04 (№ д. р. 0106U006390) та підрозділу 4 “Комплексне дослідження фізичних властивостей напівпровідникових і вуглецевих наноматеріалів та їх композитів різної структури та мірності” д/б теми «Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій» № 11БФ051-01 (№ д. р. 0111U004954).

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

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

- розробити та створити експериментальні стенди для реалізації класичних ФА методів (газомікрофонна та п'єзоелектрична реєстрація) з низькочастотною періодичною модуляцією світлового потоку для дослідження композитних систем на основі ПНП;

- провести вимірювання амплітудо- та фазочастотних характеристик ФА сигналу для однорідних пластин ПК та систем *ПК-рідина*, а також структур з шарами ПК та *ПК-рідина* на монокристалічній підкладці;

- провести експериментальні дослідження ФА ефекту в обмеженому (багатошарової конструкції) п'єзоелектрику та в шаруватій структурі зразок/п'єзоперетворювач зі скінченною товщиною шарів, а також розробити відповідну модель формування ФА відгуку;

- з'ясувати роль внутрішньопорових термоіндукованих тисків рідини в мезопорах ПК та процесів їх релаксації на форму та параметри фотоакустичного відгуку в композитних системах з різними значеннями товщини шарів та пористості матриці для випадків рідин з різною в'язкістю;

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

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

Предмет дослідження – фізичні процеси, що відбуваються при фототермічному та фотоакустичному перетворенні в наноструктурованих

композитних системах на основі поруватого кремнію при опроміненні періодично-модульованим оптичним випромінюванням.

Методи дослідження:

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

Наукова новизна одержаних результатів:

- в процесах фотоакустичного перетворення вперше виявлено значне (до двох порядків величини) збільшення ефективних значень коефіцієнтів теплового розширення композитних систем «поруватий кремній – рідина» на основі мезопористого ПК в порівнянні з їх значеннями в квазістатичних процесах та зі значеннями коефіцієнтів теплового розширення вихідних поруватих матриць;
- вперше експериментально отримано та порівняно між собою значення коефіцієнтів теплопровідності композитних систем «поруватий кремній – рідина» на основі мезопористого кремнію та вихідних пористих матриць, встановлено, що в шарах мезопористого кремнію з поруватістю 65% не менше половини теплового опору формується міжкристалітними тепловими контактами;
- в наближенні жорстких нормалей отримано та експериментально перевірено аналітичні вирази для параметрів сигналу фотоакустичного відгуку від двошарових структур «зразок / п'єзоперетворювач»;
- вперше експериментально встановлено особливості форми часової залежності сигналу прямого фотоакустичного відгуку, що отриманий від шаруватих структур з шарами композитних систем «поруватий кремній – рідина», а саме: сигнал містить послідовність крутого переднього фронту, максимуму та наступного мінімуму з подальшим додатковим збільшенням потенціалу;
- розроблено та експериментально перевірено модель формування прямого фотоакустичного відгуку в шаруватих структурах з шарами композитних систем «поруватий кремній – рідина» на монокристалічній підкладці, що пов'язує часову форму сигналу з теплофізичними, термопружними та морфологічними параметрами поруватого кремнію, геометричними параметрами структури та фізичними параметрами рідини, що заповнює пори;

Практичне значення одержаних результатів. Отриманні в роботі результати сприяють більш глибокому розумінню процесів, які відбуваються при фототермічному та фотоакустичному перетворенні в структурах на основі кремнію, зокрема в структурах нанокompозитних матеріалів з інкорпорованими в пори наповнювачами. Це сприяє розвитку існуючих та розробці нових методів дослідження наноструктурованих поруватих матеріалів, безконтактного та

неруйнівного контролю структур на основі ПК, *in situ* методів контролю процесів пороутворення в методі анодування кремнію, методів вивчення морфології ПК, а також впровадженню нових принципів побудови сенсорних пристроїв.

Особистий внесок здобувача. Формулювання задач та вибір об'єктів дослідження, обговорення одержаних результатів здійснювалось здобувачем разом із науковим керівником Р. М. Бурбело [1-9, 12-21]. Розробка моделей формування прямого ФА відгуку в двошарових структурах з скінченною товщиною шарів була виконана здобувачем разом з І. Я. Кучеровим [10, 11]. Підбір, систематизація та аналіз літературних даних проведено особисто здобувачем. Експериментальне визначення теплофізичних параметрів шарів ПК та *ПК-рідина* проведено разом з О. І. Титаренко [7, 8] та П. О. Ліщуком [9]. Розробка моделі формування ФА відгуку в композитних системах на основі ПК, дослідження параметрів ФА відгуку отриманого від структур «поруватий кремній на монокристалічній підкладці та їх співставлення з результатами моделювання виконано разом з М. В. Ісаєвим [5-9].

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

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* подано загальну характеристику дисертації. Коротко висвітлено актуальність обраної теми та сформульовані мета, об'єкт та предмет дослідження. Викладено методи дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Показано зв'язок роботи з науковими програмами та

темами, представлено дані про апробацію результатів. Описано особистий внесок автора у роботах із співавторами.

У *першому розділі* коротко викладено проблематику фізичного матеріалознавства нанокompозитних систем на основі поруватих напівпровідників, а також розглянуто можливості та перспективи застосування фотоакустичних методів для вивчення властивостей даного сімейства матеріалів. Більшість відомих ФА методів базується на використанні непрямого (газомікрофонного) ефекту та мають обмежений зверху діапазон частот модуляції інтенсивності світлового потоку. В той же час наноструктури здебільшого отримують у вигляді тонких (мікронних та субмікронних) шарів, що потребує більших частот модуляції, ніж доступні для непрямих методів. Таким чином доцільним стає застосування прямих ФА методів, що мають значно ширший частотний діапазон, зокрема це стосується методу п'єзоєстрації. Проте, процеси формування ФА відгуку в багатошарових структурах співмірної товщини шарів в літературі висвітлені вкрай обмежено. Також відсутні роботи по особливостям формування ФА відгуку в нанокompозитах, зокрема в композитних системах «*порувата матриця – рідина*». Здебільшого тут використовують класичні моделі, що не завжди є прийнятним. Вкрай обмежені експериментальні данні по теплофізичним властивостям нанокompозитів на основі ПНП.

У *другому розділі* детально розглянуто фотоакустичні методи вимірювання теплофізичних параметрів матеріалів в складі шаруватих структур, що застосовувались у роботі. Звертається увага на те, що інформація, яку отримують в ході фотоакустичного експерименту суттєвим чином визначається способом формування сигналу фотоакустичного відгуку та геометрією експериментальної структури. Описано конструкцію ФА комірок для реалізації ряду

газомікрофонних та п'єзоелектричного методів формування сигналу ФА відгуку. Так, на рис. 1 та 2 схематично зображено конструкції газомікрофонних комірок для реалізації класичних низькочастотних (частота модуляції до 3кГц) ФА методів вимірювання температуропровідності матеріалів в складі шарів та шаруватих структур: методу критичної частоти та методів проходження періодичного теплового збурення крізь зразок (далі *методи проходження*). Інформацію про теплофізичні властивості та особливості теплового розширення матеріалу зразків отримували із результатів вимірювань газомікрофонними ФА методами шляхом порівняння експериментальних даних із результатами моделювання згідно відомим із літератури моделям. Для моделювання результатів реєстрації прямого ФА

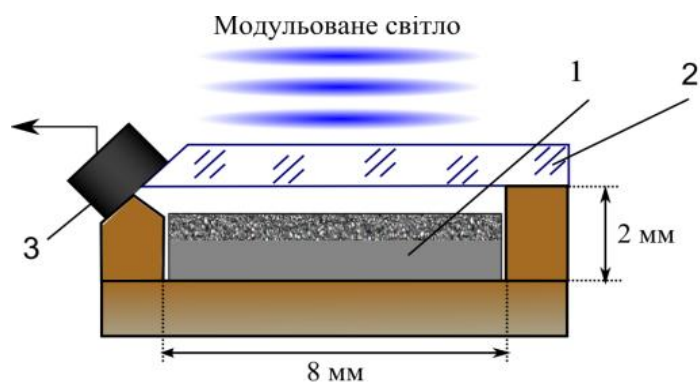


Рис. 1. Газомікрофонна комірка для реалізації класичної (фронтальної) геометрії фотоакустичного експерименту. 1- зразок, 2 – прозоре вікно, 3 – мікрофон.

відгуку використовували моделі, розробку яких проведено в розділі 4 дисертації. В окремих випадках, для якісного аналізу, використовували спрощені класичні моделі п'єзоелектричної реєстрації в квазістатичному наближенні.

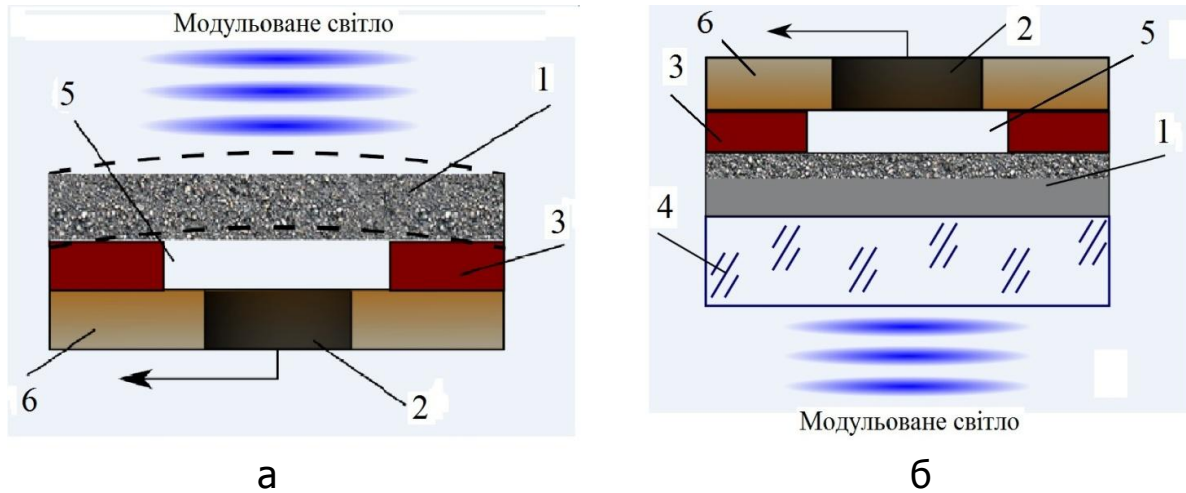


Рис. 2. Газомікрофонні фотоакустичні комірки для реалізації методів проходження: методу відкритого вікна (а) та методу демпфованої пластини (б). 1) Зразки: вільний шар ПК (а) та ПК/с-Si (б); 2) мікрофон; 3) гумове кільце; 4) кварцова пластинка; 5) внутрішній об'єм комірки; 6) алюмінієва основа. Пунктиром показано деформацію зразка внаслідок нагріву.

Наведено опис універсального експериментального стенду для реалізації низькочастотних ФА методів, описано процедуру виготовлення зразків та експериментальних структур, включно з шаруватими структурами зразок / буферний шар / п'єзоперетворювач. Проведено оцінку похибок експерименту.

У *третьому розділі* описано застосування комплексу класичних ФА методів для вивчення процесів теплового транспорту та особливостей теплового розширення композитів ПК-рідина на основі мезо-ПК різної пористості.

Типові фазочастотні залежності сигналу ФА відгуку при застосуванні *методів проходження*

до структур з шарами композитних систем на основі ПК наведено на рис. 3. Наявність мінімуму на залежності 2 пояснюється взаємодією двох компонент ФА відгуку: термохвильовою та термопружною. На рис. 4 наведено амплітудно-

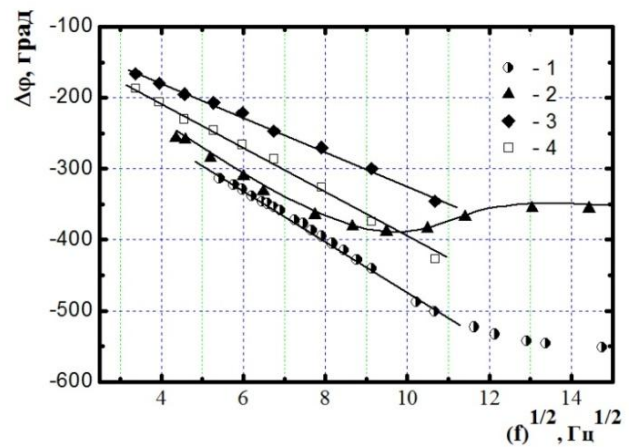


Рис. 3. Частотні залежності фазового зсуву ФА сигналу (методи проходження періодичного теплового збурення крізь зразок). Зразки: вільний (товщина 270мкм) шар ПК (1, 2), шар ПК (3, 4) на підкладці з рідиною (3) та з повітрям (1,2,4) в порах (товщина поруватого шару 240мкм). Суцільні лінії – результати моделювання.

частотні залежності сигналів, що отримували в ФА комірки класичної геометрії (рис. 1) із зразками з поруватим шаром товщиною 50мкм різної пористості.

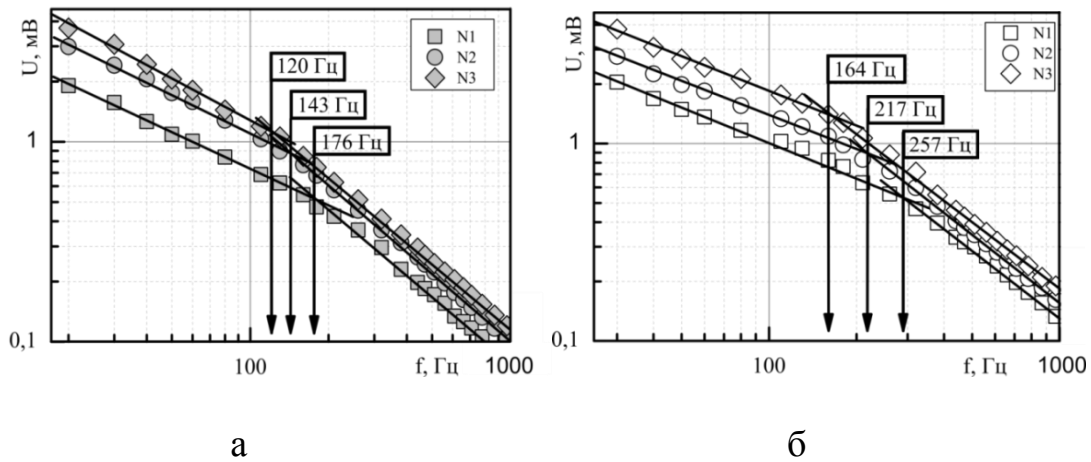


Рис. 4. Амплітудно-частотні залежності ФА відгуку у фронтальній реалізації газомікрофонного методу від шарів ПК товщиною 50мкм різної пористості: N1-48%, N2 – 60%, N3 – 65% на підкладці c-Si товщиною 450мкм. (а) – ПК без наповнювача, (б) – композит ПК/МБП-12. Стрілками відмічено значення критичних частот.

Визначення критичної частоти ($f_k = \frac{D_T}{\pi h^2}$), що відповідає точці зміни нахилу експериментальних залежностей дозволяє розрахувати температуропровідність D_T та теплопровідність $\chi = D_T c \rho$ поруватого та композитного D_{Tc} , χ_c шарів. Як видно з табл.1, заповнення пор рідиною з $\chi = 0,16 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ призводить до збільшення теплопровідності поруватого шару на суттєво більшу величину. Ця величина зростає із ростом пористості (ϕ) та для ПК із $\phi = 65\%$ наближається до значень теплопровідності вихідних матриць без наповнювача. Ґрунтуючись на цих даних, шляхом моделювання на основі термоелектричної аналогії встановлено, що значна частина теплового опору ПК пов'язана з тепловими контактами між окре-

Табл. 1. Деякі розрахункові та експериментально отримані параметри поруватого кремнію різної пористості та композитних систем з маслом МБП-12 в порах.

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

мими кристалітами матриці. Метод *відкритого вікна* використано для порівняння коефіцієнтів теплового розширення α_T ПК та композитів *ПК-рідина*. Запропонований підхід ґрунтується на тому, що в області високих частот модуляції (рис. 5) термохвильова компонента ФА відгуку відсутня, сигнал зумовлений термопружною складовою і його амплітуда пропорційна α_T . Збільшення

ефективної величини α_T пояснено дією термоіндукованих тисків (ТІТ) рідини всередині пор.

Таким чином, вперше експериментально показано, що в процесах ФА перетворення в композитах *ПК-рідина* визначальну роль відіграють ТІТ рідини в порах. Зростання амплітуди ФА відгуку від зразків ПК з $\phi=60\%$ в області високих частот в результаті заповнення пор рідиною майже в 20 разів (рис. 5) відповідає збільшенню ефективного коефіцієнту теплового розширення приблизно в 50 раз. Для визначення α_T композиту ПКР в квазістаціонарних процесах було застосовано метод температурної деформації двошарової пластини. За результатами вимірювання зміни з температурою відхилення положення вільного кінця пластини c-Si/ПК-етанол визначено $\alpha_{ПКР} \approx 1,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, що близько до літературних даних для ПК. Таким чином, в процесах ФА перетворення динамічний ефективний коефіцієнт теплового розширення збільшується майже на 2 порядки в порівнянні із його значеннями в квазістаціонарних процесах.

Прямі ФА методи (зокрема п'єзоелектричний) мають більший потенціал (широкий частотний та температурний діапазони, чутливість до термопружних деформацій) для дослідження процесів утворення, та релаксації ТІТ в порах шарів мезопористого кремнію та впливу цих процесів на формування ФА відгуку. Із застосуванням методу п'єзоелектричної реєстрації зафіксовано збільшення амплітуди ФА відгуку внаслідок заповнення пор рідинами до 10 разів. При використанні як наповнювача рідин низької в'язкості (етанол, ацетон) спостерігались особливості форми часових залежностей сигналу ФА відгуку у вигляді послідовності крутого переднього фронту, максимуму, мінімуму та подальшого, майже лінійного за часом наростання потенціалу.

Експериментальної структура (рис. 6) містить як мінімум чотири шари: двошаровий зразок (1, 2), буферний діелектричний шар (3), п'єзоелектричний шар(4)). Товщиною жодного з цих шарів неможна нехтувати. В літературі аналіз формування ФА відгуку в подібних багатошарових структурах відсутній. Щоб одержати кількісні данні про параметри шарів структури на основі результатів експерименту, постала необхідність розробки моделі формування

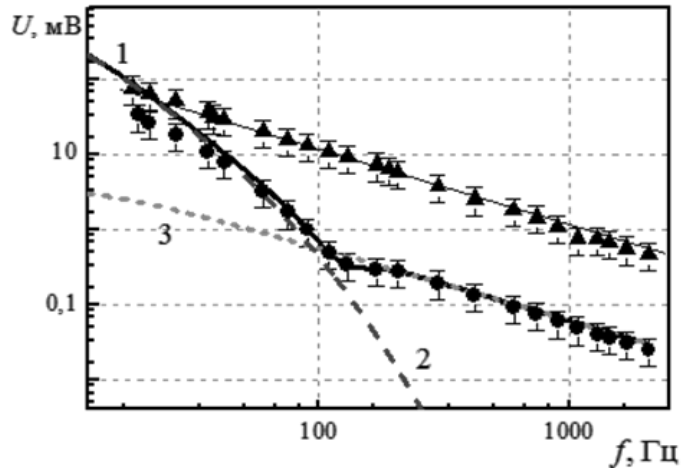


Рис. 5. Експериментальні амплітудно-частотні залежності ФА відгуку, отримані за методом відкритого вікна від зразків ПК $\phi=60\%$ товщиною 270мкм. Крапки – ПК без наповнювача, трикутники – *ПК-рідина* (масло МБП-12). Лініями показано: 1 – сумарний ФА відгук, 2 – термохвильова компонента, 3 – термопружна компонента.

п'єзоелектричного відгуку в багатошарових структурах із скінченними значеннями товщини шарів.

В *четвертому розділі* розроблено та експериментально перевірено моделі формування сигналу ФА відгуку при п'єзоелектричній реєстрації в шаруватих структурах зразок / п'єзоелектрик із співмірними значеннями товщини шарів. В основу розгляду покладено гіпотезу жорстких нормалей, що застосовується в механіці для опису термопружних деформацій тонких оболонок та пластин і має наслідком лінійну залежність деформації ε від координати z в напрямку нормалі до основних поверхонь шарів пластини:

$$\varepsilon(z) = a - bz \quad (1)$$

Розгляд у всіх випадках проводився в квазістатичному наближенні, тобто для частот модуляції набагато нижчих за частоти механічних резонансів структури, та за умови сильного поглинання випромінювання ($\alpha h \gg 1$, де α – коефіцієнт поглинання світла, h – товщина структури). Для отримання аналітичних залежностей розподілу механічних напруг по товщині пластини використано умови рівності нулю сумарних механічних напруг (T) та їх моментів, що діють по поперечному перерізу пластини:

$$\int_0^h T_{11} dz = 0, \quad \int_0^h T_{11} z dz = 0 \quad (2)$$

Вплив теплового розширення на розподіл напруг описується виразом: $T_{11}(z) = \hat{E} \cdot (\varepsilon(z) - \alpha_T \theta)$, де $\hat{E} = E/(1-\nu)$, E – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона. Для температурного розподілу, у відповідних випадках, використовували відомі рішення рівняння теплопровідності Фур'є: для напівпростору, однорідної та двошарової пластин.

Для однорідної п'єзоелектричної пластини отримано аналітичний вираз для розподілу комплексного електричного потенціалу по товщині:

$$U(z) - U(0) : \left[\alpha_T / (\chi \sigma^2) \right] \cdot z / h + 6((ch(\sigma h) - 1) / (\sigma h sh(\sigma h)) - 1 / 2) \times \\ \times (z^2 / h^2 - z / h) + sh(\sigma(h - z)) / sh(\sigma h) - 1 \quad (3)$$

$$\text{де } \sigma = (1 - j) / \mu, \quad \mu = \sqrt{2D_T / \omega}$$

За виразом (3) розраховано залежності амплітуди та фазового зсуву електричного потенціалу (рис. 7).

Розрахунки різниці потенціалів на тонкому шарі п'єзоелектрика від положення по координаті його центра показали складний характер залежностей параметрів

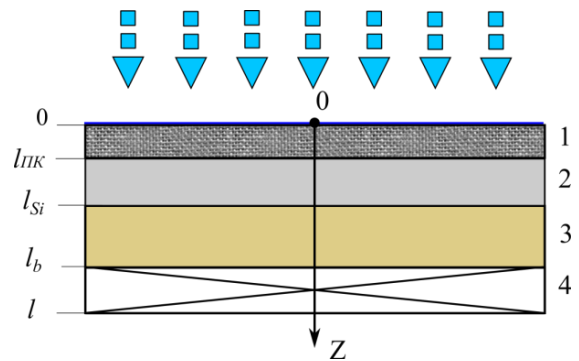


Рис. 6. Експериментальна структура для реалізації методу п'єзоелектричної реєстрації ФА відгуку. Зразок ПК/c-Si.

(амплітуди та фази) від геометрії структури та від розподілу змінної складової температурного поля (від значення μ/h). В результаті було визначено критерії оптимізації геометрії структури зразок / п'єзоперетворювач з метою 1) збільшення амплітуди відгуку, 2) для підсилення залежності фазового зсуву від температуропровідності зразка. Так, для збільшення амплітуди відгуку, за малої залежності пружних властивостей від координати, п'єзоперетворювач повинен мати товщину близько $1/3$ від загальної товщини структури. Для забезпечення максимальної чутливості фазового зсуву відгуку до параметрів зразка ця величина повинна складати приблизно $2/3$.

Експериментальну перевірку аналітичних виразів параметрів ФА сигналу проводили для випадків двошарової структури зразок / п'єзоперетворювач та сигналів, що знімали з електродів двошарового перетворювача рівної товщини шарів. Як зразки використовували пластини різних металів різної товщини. Для прикладу, на рис.8 та рис.9, наведено декілька експериментально отриманих залежностей разом із результатами моделювання. Як видно, модель забезпечує як якісне так і добре кількісне узгодження теоретичних розрахунків з експериментом.

Встановлення аналітичних виразів для частотних залежностей параметрів ФА відгуку від багатошарових структур (зокрема для структури на рис.6) складно та недоцільно через громіздкість розрахунків. Порівняно просто аналітично визначити параметри відгуку від локалізованого по координаті температурного збурення. Застосувавши формалізм функцій впливу та рядів Фур'є, в дисертації чисельно розраховано форму сигналу фотоакустичного відгуку $U(t)$ при прямокутній модуляції збуджуючого випромінення для зразків монокристалів кремнію та ПК на c-Si:

$$U(t) \sim \int_0^{l_{sj}} \alpha_T s \hat{E}(s) \Theta(s,t) g(s) ds \quad \Theta(s,t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f_n \theta_n^F(s) \cdot e^{j\omega_n t}$$

$$g(s) = \int_{l_b}^l \hat{E}(z) G(z,s) dz \sim 1 - M \cdot s$$

де $\theta_n^F(z)$ – просторовий розподіл амплітуд Фур'є-компонент температури, $G(z,s) = a(s) + b(s)z$ (де a та b – константи) за змістом – деформація, що виникає в

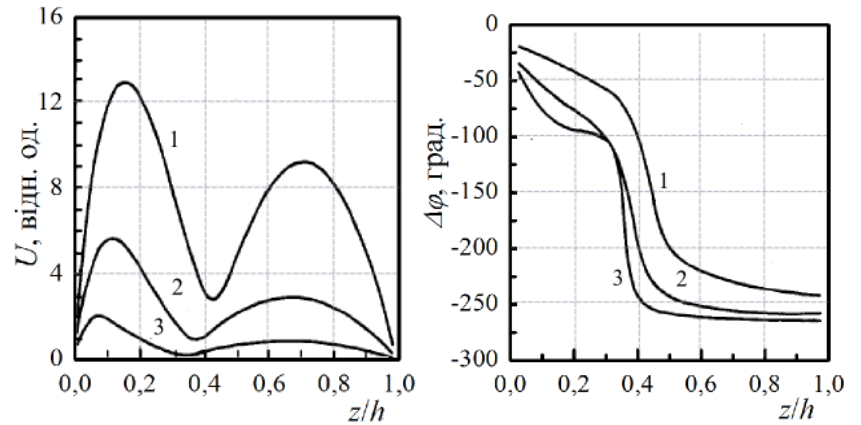


Рис. 7. Залежності амплітуди (а) та фазового зсуву (б) змінної компоненти потенціалу від координати всередині п'єзоелектричного шару за різних значень μ/h : 1 – $1/5$, 2 – $1/10$, 3 – $1/20$.

тонкому шарі перетворювача з координатою z , як наслідок дії термопружних напруг у вигляді дельта-функції, що локалізована у нескінченно тонкому шарі зразка з координатою s :

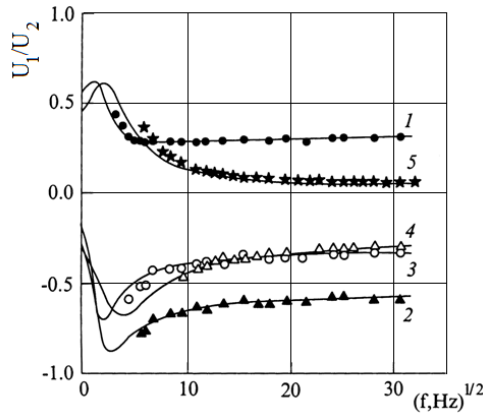


Рис. 8. Залежності відношення амплітуд ФА сигналу, з різних шарів п'єзоперетворювача від частоти (\sqrt{f}) для зразків металів: сталь (1); Рb (2, 3); Zn (4, 5) різної товщини h_1 : 1,46мм (1); 1,51 мм (2); 1,81мм (3); 1,13мм (4); 1,64мм (5).

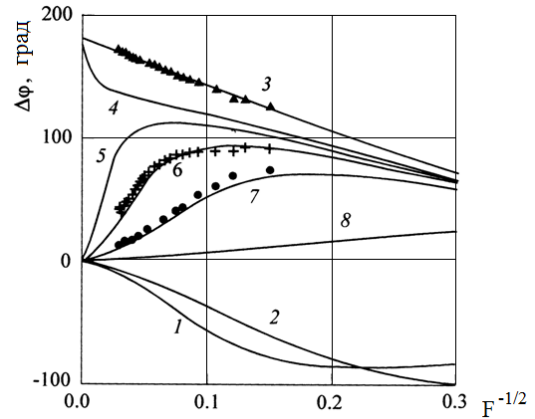


Рис. 9. Розрахункові залежності різниці фаз ФА сигналів, з різних шарів п'єзоперетворювача для зразків цинку різної товщини: 1 – 0,1мм; 2 – 0,3мм; 3 – 0,48мм; 4 – 0,55мм; 5 – 0,56мм; 6 – 0,58мм; 7 – 0,6мм; 8 – 0,7мм від безрозмірної частоти. Значками наведено експериментальні дані.

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

де A – одиниця розмірності тиску.

Результати чисельного моделювання перевірено експериментально. Зокрема, на рис. 10 наведено експериментальні та теоретичні часові залежності потенціалу, що знімали з п'єзоперетворювача за різної товщини буферного шару. Наведені залежності показують відповідність моделювання експерименту, а також демонструє значний вплив буферного шару на форму відгуку.

Розроблені моделі дозволяють визначати щонайменше температуропровідність матеріалу зразка за відомих геометричних та пружних параметрів структури.

П'ятий розділ присвячено розробці та експериментальній перевірці чисельної моделі формування ФА відгуку від зразків з шаром композитної системи ПК-рідина з урахуванням впливу термоіндукованих тисків рідини в порах на процеси формування термопружних деформацій. Основа моделі залишається такою ж, що використовувалась для розрахунків ФА відгуку в четвертому розділі: прямокутна модуляція світла, гіпотеза жорстких нормалей для розрахунку деформацій, формалізм функцій впливу та рядів Фур'є. Відмінності полягають у врахуванні для опису повних механічних напруг дії тисків рідини в порах поруватого шару, для чого застосовано вираз

$$\sigma_T(z, t) = \frac{\alpha_{ТПК} E_{ПК}}{1 - \nu} \Theta(z, t) + \phi P(z, t) + A \cdot P(z, t) \cdot (1 - \phi) , \quad (4)$$

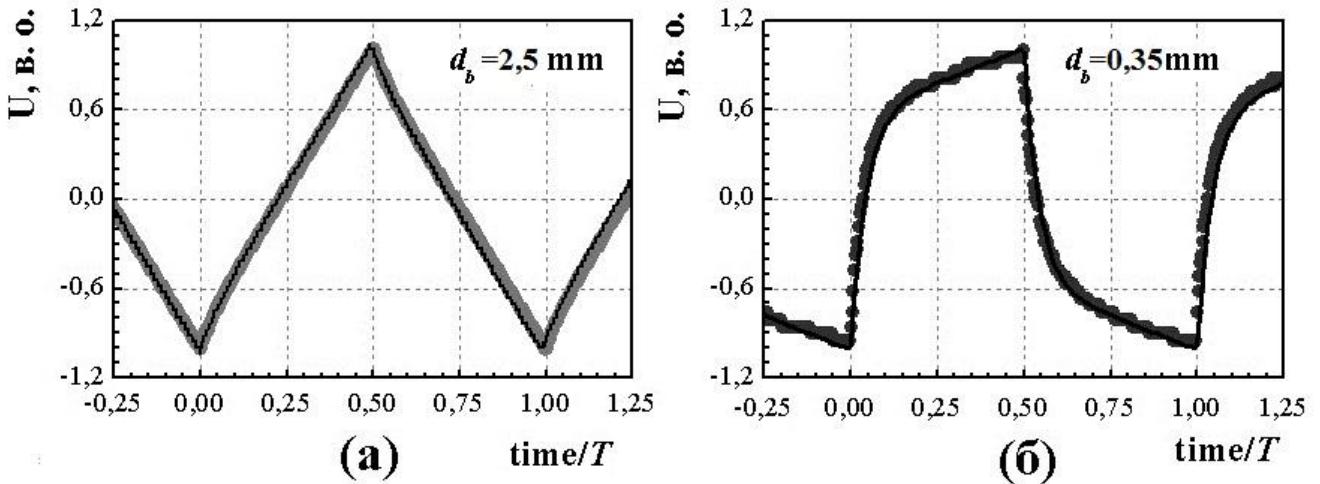


Рис. 10. Експериментально отримані осцилограми ФА відгуку ($U(t)$) для структур зразок / п'єзоперетворювач за різної товщини буферного шару d_b . Частота модуляції $1/T=80$ Гц. Зразок – пластина монокристалічного кремнію з товщиною $0,5$ мм. Тіньовою лінією наведено результати моделювання.

де $P(z,t)$ – розподіл термоіндукованих тисків (ТІТ) в рідині, $A \leq 1$ – безрозмірний коефіцієнт, що залежить від морфології матриці ПК та характеризує частку тиску рідини, що трансформується в механічні напруги в матриці. Крім того, при розрахунку поля температур $\Theta(z,t)$ враховано потоки тепла в шар рідини на поверхні зразка. Вважали, що даний шар має достатню товщину ($l_p \gg \mu_p$), щоб при розрахунку змінної температури враховувати його як півпростір.

Для розрахунку ТІТ застосовано рівняння фільтрації, що при врахуванні стисливості та теплового розширення рідини має вигляд:

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

де: K – проникність поруватої матриці для рідини, η, β – динамічна в'язкість та стисливість рідини, β_T – коефіцієнт її об'ємного теплового розширення.

Граничні умови впливають з рівності тиску атмосферному на поверхні пластини та відсутності руху рідини на границі з підкладкою:

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

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

Із застосуванням стандартних методів знайдено загальне рішення для Фур'є – компонент розподілу ТІТ при опроміненні модульованим світлом.

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

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

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

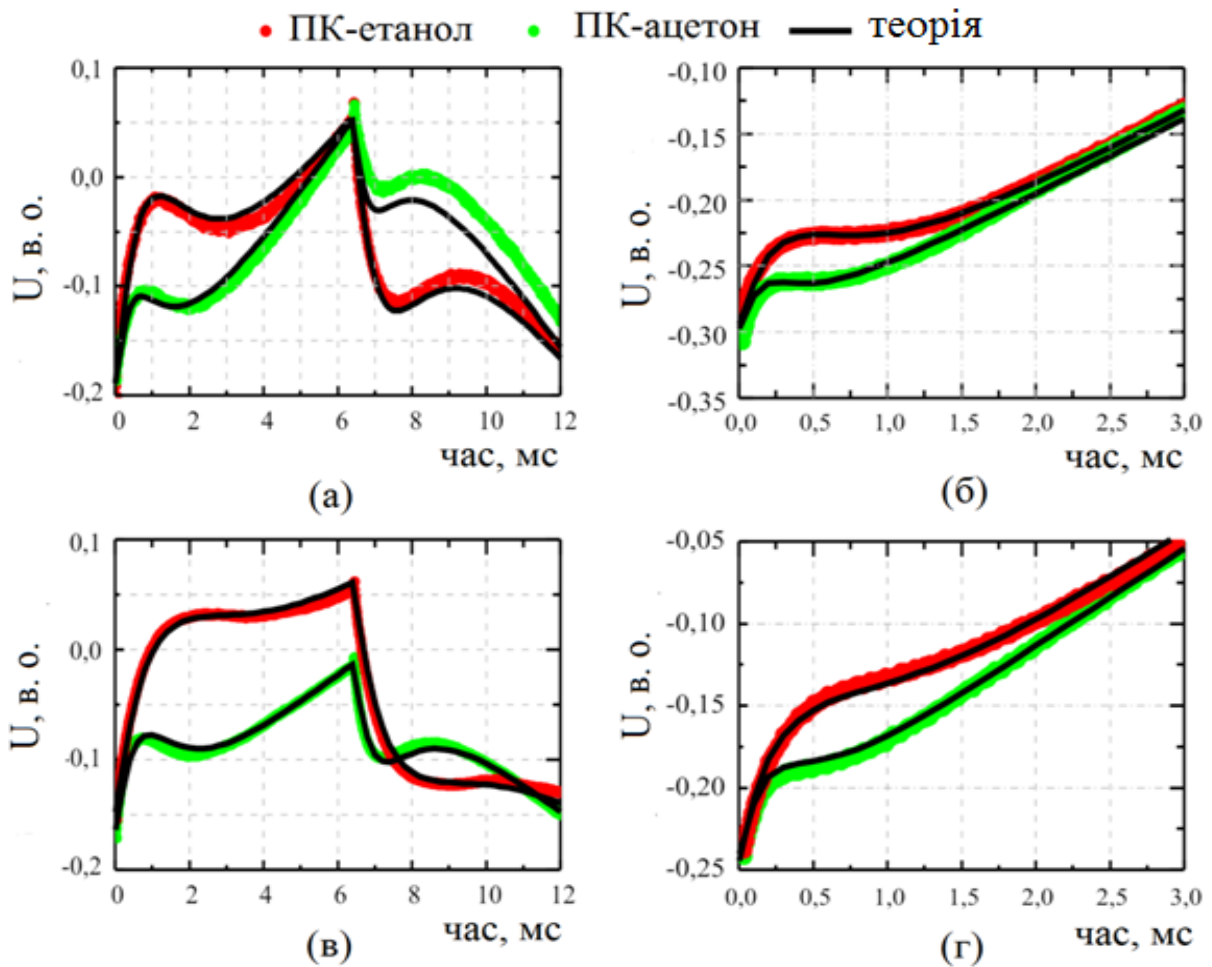


Рис. 11. Форма сигналу фотоакустичного відгуку для зразків з шарами композитних систем *ПК-етанол* (залежності з більшою амплітудою) та *ПК-ацетон* різної пористості ϕ . Суцільними лініями подано результати модельних розрахунків, тінювими – експеримент. $\phi=65\%$ – (а, б), $\phi=60\%$ – (в, г); товщина поруватого шару: 50мкм – (а, в), 30мкм – (б, г).

Дане рішення, разом із рівнянням (4) використано для розрахунку термопружних деформацій та моделювання сигналу п'єзоелектричного

фотоакустичного відгуку, процедура якого повністю аналогічна моделюванню для структур із зразками на основі ПК без рідини в порах.

В результаті моделювання розраховано форму часових залежностей (осцилограм) ФА відгуку, в тому числі і для випадку рідин порівняно малої в'язкості (етанол, ацетон) в порах ПК, коли експериментально спостерігаються процеси релаксації ТІТ. Співставлення результатів моделювання з експериментом подано на рис. 11. Майже повний збіг експериментальних та розрахункових кривих забезпечується підбором параметрів структури, зокрема значень теплопровідності композитного шару та проникності матриці ПК для флюїдів. Апроксимація експериментальних кривих модельними дозволяє оцінити значення даних параметрів.

ВИСНОВКИ

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

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в наукових фахових виданнях

1. Андрусенко Д. А. Фототермоакустическое преобразование в композитных системах “пористая матрица – жидкость” / Д. А. Андрусенко, Р.М. Бурбело, А.Г. Кузьмич // Письма ЖТФ. – 2010. – Vol. 36, № 24. – P. 9–16
2. Burbelo R. Laser photoacoustic diagnostics of advanced materials with different structure and dimensions / R. Burbelo, D. Andrusenko, M. Isaiev, A. Kuzmich // Archives of Metallurgy and Materials. – 2011. – Vol. 56, № 4. – P. 1157–1162
3. Alekseev S. Photoacoustic thermal conductivity determination of layered structures PS-Si: piezoelectric detection / S. Alekseev, D. Andrusenko, R. Burbelo, M. V. Isaiev,

A. G. Kuzmich // Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – Vol. 278, № 1. – P. 012003(1–4)

4. Andrusenko D. A. Photoacoustic transformation in "porous silicon – fluid" composite systems: influence of fluid motion / D. A. Andrusenko, R. M. Burbelo, A. G. Kuzmich, S.A. Alekseev // Photoelectronics. – 2011. – Вып. 20. – С. 29-32

5. Andrusenko D. A. Photoacoustic effects in nano-composite structure “porous silicon – liquid” /D. A. Andrusenko, M.V. Isaiev, A.G. Kuzmich, V. Lysenko, R. M. Burbelo // Nanoscale Research Letters. – 2012, 7:411 – P.1-5. [Электрон. ресурс]. – Режим доступа до журналу: <http://www.nanoscalereslett.com/content/7/1/411>

6. Kuzmich A.G. Thermoelastic stresses study in nanocomposite system “porous silicon – liquid” / A.G. Kuzmich, D.A. Andrusenko, P.A. Tesel’ko, M.V. Isaiev and R.M. Burbelo //Photoelectronics. – 2013. – № 22. – P. 15-19

7. Andrusenko D. Size evaluation of fine morphological features of porous nanostructures from perturbation of heat transfer by pore filling agents /D. Andrusenko, M. Isaiev, A. Tytarenko, V. Lysenko, and R. Burbelo // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – Vol. 194. – P. 79–82

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

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

10. Андрусенко Д.А. Распределение потенциала в ограниченном пьезоэлектрике при фототермоакустическом эффекте / Д. А. Андрусенко, И. Я. Кучеров // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68, № 1. – P. 75–79

11. Андрусенко Д.А. Фототермоакустический эффект в твердых телах при пьезоэлектрической регистрации / Д. А. Андрусенко, И. Я. Кучеров // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69, № 12. – P. 1–5

Статті в реферованих збірниках наукових праць

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

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

14. Kuzmich A.G. Examination of Thermally Induced Deformations of Composite System “Porous Silicon – Liquid” /A.G. Kuzmich, D.A. Andrusenko, P.A. Tesel’ko,

M.V. Isaiev, R.M. Burbelo // Scientific Journal, Nanomaterials: Applications and Properties, Proceedings of the I.C., Alushta. – The Crimea, Ukraine, 2012. – Vol. 1 № 3.– 03PCSI14. – P.1-3

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

Тези наукових доповідей

16. Alekseev S. Photoacoustic characterization thermal diffusivity of PS layer on Si wefer / S. Alekseev, D. Andrusenko, R. Burbelo M. Isaiev, A. Kuzmich // “Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology”, September 6 – 10, 2010, Beregove, The Crimea, Ukraine. – 2010. – P. 2.33

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

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

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

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

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

АНОТАЦІЯ

Андрусенко Д. А. Особливості фототермоакустичного перетворення в композитних системах на основі поруватого кремнію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2015.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню процесів фототермоакустичного перетворення в структурах з шарами нанокompозитних систем на основі поруватого кремнію, зокрема, у вільних шарах мезопористого кремнію, шаруватих структурах «поруватий кремній / монокристалічна підкладка» та в композитах «поруватий кремній – рідина» (ПКР).

Із застосуванням комплексу фотоакустичних методів (газомікрофонних та п'єзоелектричного) проведено вимірювання та порівняння між собою значень коефіцієнтів теплопровідності шарів поруватого кремнію з інкорпорованими в пори рідкими наповнювачами та без них. Величина приросту коефіцієнтів теплопровідності в результаті заповнення пор рідиною вказує на формування значної долі теплового опору мезопористого кремнію міжкристалітними тепловими контактами.

Розроблено моделі формування фотоакустичного відгуку в багатошарових структурах зразок/п'єзоперетворювач: для двошарових структур отримано аналітичні вирази для частотних залежностей параметрів сигналу фотоакустичного відгуку; для багатошарових, включно зі структурами типу ПКР проведено чисельний розрахунок форми сигналу фотоакустичного відгуку. Збільшення величини ефективних коефіцієнтів теплового розширення ПКР до двох порядків та наявність екстремумів у формі сигналу ФА відгуку пов'язано з термоіндукованими тисками рідини в порах та процесами їх релаксації.

Ключові слова: фотоакустичний ефект, фототермоакустичне перетворення, поруватий кремній, мезопористий кремній, мезопоруватий кремній, нанокompозитні матеріали, шаруваті структури, процеси теплопереносу, теплове розширення, термопружні напруги.

АНОТАЦІЯ

Андрусенко Д. А. Особенности фототермоакустического преобразования в композитных системах на основе пористого кремния. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, МОН Украины, Киев, 2015.

Диссертационная работа посвящена исследованию процессов фототермоакустического преобразования в структурах со слоями нанокompозитных систем на основе пористого кремния (ПК), в частности, в свободных слоях мезопористого кремния, слоистых структурах «пористый кремний / монокристаллическая подложка» и в композитах с жидкостями, инкорпорируемыми в кремниевую пористую матрицу.

С применением комплекса фотоакустических (ФА) методов (газомикрофонных и пьезоэлектрических) проведены измерения коэффициентов теплопроводности слоев пористого кремния разной пористости с жидкими наполнителями в порах и без них, а также выполнено сравнение полученных значений между собой. Существенное увеличение теплопроводности композита с жидкостью в порах по сравнению как с теплопроводностью исходной матрицы ПК, так и с теплопроводностью жидкости (в случае ПК с пористостью 65% в 2 и в 5 раз соответственно) указывает на то, что значительная доля теплового сопротивления мезопористого кремния формируется межкристаллитными тепловыми контактами. Данный вывод подтвержден моделированием теплопроводностей ПК и композита на основе термоэлектрической аналогии.

Экспериментальными исследованиями с использованием ФА методов (газомикрофонных и пьезоэлектрического) показано, что при фототермоакустическом преобразовании в композитах «пористый кремний (ПК) - жидкость» в процессах формирования термоупругой составляющей отклика значительная роль принадлежит термоиндуцированным давлениям (ГИД) жидкости в порах, а также процессам их релаксации. В случае ФА преобразования в мезопористом кремнии с вязкой жидкостью в порах действие ГИД приводит к возрастанию эффективных значений коэффициентов теплового расширения композита (по сравнению с исходным ПК) до двух порядков величины. Путем регистрации вынужденных квазистатических механических колебаний в системе слоистый образец / пьезопреобразователь со слоями композитов «ПК - жидкость» под действием периодического нагрева оптическим излучением обнаружены особенности формы сигнала ФА отклика. В частности, для жидкостей малой вязкости (ацетон, этанол) в форме сигнала наблюдали характерную последовательность: крутой передний фронт, максимум, минимум и дополнительный линейный рост потенциала на электродах пьезопреобразователя в конце полупериода нагрева.

На основе квазистатической теории термоупругих напряжений в тонких пластинах разработаны модели формирования фотоакустического отклика в многослойных структурах образец / пьезопреобразователь с конечными значениями толщин слоев. Для двухслойных структур получены аналитические выражения частотных зависимостей параметров сигнала отклика (амплитуды и фазы). Для многослойных структур (в том числе, для структур на основе композитных систем с жидкостями в порах) предложен подход, основанный на использовании формализма функций влияния и рядов Фурье, использование которого позволило выполнить численный расчет формы сигнала фотоакустического отклика при прямоугольной модуляции возбуждающего излучения. Расчетные зависимости электрического потенциала на электродах пьезопреобразователя от времени для структур со слоями композитов «ПК – жидкость» соответствуют экспериментально полученным формам сигналов ФА отклика.

Результаты, полученные в диссертации, способствуют лучшему пониманию процессов фототермоакустического преобразования, могут быть использованы для

оптимизации экспериментальных структур при реализации ФА методов, для экспериментального определения ряда физических параметров наноструктурированных пористых материалов (в частности, тепло- и температуропроводность, коэффициенты теплового расширения, проницаемость для жидкостей) а также при разработке сенсорных и актуаторных устройств.

Ключевые слова: фотоакустический эффект, фототермоакустическое преобразование, пористый кремний, мезопористый кремний, нанокompозитные материалы, слоистые структуры, процессы теплопереноса, тепловое расширение, термоупругие напряжения.

SUMMARY

Andrusenko D. A. Features photothermoacoustic conversion in composite systems based on porous silicon. - Manuscript.

Thesis for the Doctor of Philosophy degree (Candidate of science in Physics and Mathematics) by specialty 01.04.07 – solid state physics. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, MES of Ukraine, Kyiv, 2015.

This dissertation focuses on the study of photothermoacoustic conversion processes in structures containing nanocomposite layers based on porous silicon; in particular, in free layers of mesoporous silicon, in «porous silicon / monocrystalline substrate» layered structures, and in «porous silicon – liquid» (PSL) composites.

Using a set of photoacoustic techniques, including gas microphone and piezoelectric ones, the values of thermal conductivity in porous silicon layers with and without liquid fillers embedded in the pores were measured and compared. The magnitude of increase in the value of thermal conductivity as a result of filling the pores with liquid suggests that inter-crystallite thermal contacts play a significant role in the formation of thermal resistance in mesoporous silicon.

Models were developed for the photoacoustic response formation in multilayered structures consisting of the test sample and the attached piezoelectric sensor. For double layered structures, analytical expressions for frequency dependencies of the photoacoustic response parameters were obtained; for multilayered structures, including those of the PSL type, numerical simulations of the photoacoustic response waveform were conducted. The up to two orders of magnitude increase in the values of effective thermal conductivity in PSL composites and the presence of extremes in the photoacoustic response waveforms were related to the thermally induced liquid pressure in the pores and to its relaxation processes.

Keywords: photoacoustic effect photothermoacoustic conversion, porous silicon, mesoporous silicon, nanocomposite materials, layered structures, heat transport, thermal expansion, thermoelastic stresses, semiconductor structures.