

## Особливості формування фотоакустичного відгуку в системах з інтерфейсом «наноструктуроване тверде тіло/рідина»

К.В. Дубик, Р.М. Бурбело, М.В. Ісаєв

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

(Одержано 18.08.2018, у відредагованій формі – 20.10.2018, опубліковано online 29.10.2018)

В роботі представлено результати дослідження особливостей формування фотоакустичного відгуку в наноструктурованих системах на основі кремнію з розвинутою поверхнею. Зокрема, проведено вивчення впливу наявності інтерфейсу «наноструктуроване тверде тіло / рідина» на особливості енергоперетворення «електромагнітне випромінювання – звук». Для збудження інформативного відгуку використовувалося прямокутно-модульоване неперервне лазерне випромінювання з довжиною хвилі 532 нм. Реєстрація фотоакустичного сигналу відбувалася у п'єзоелектричній конфігурації. Експериментально отримано параметри фотоакустичного відгуку у випадках наявності та відсутності поверхневого шару рідини у контакті з наноструктурованою поверхнею. Встановлено та пояснено модифікацію форми такого відгуку при створенні інтерфейсу «наноструктуроване тверде тіло / рідина».

**Ключові слова:** Фотоефект, П'єзоелектрична реєстрація, Масиви кремнієвих нанониток, Інтерфейс «тверде тіло/рідина».

DOI: [10.21272/jnep.10\(5\).05007](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05007)

PACS numbers: 44.10. + i, 65.40.Ba, 81.70.Cv

### 1. ВСТУП

Одним з пріоритетних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є наносистеми – наноматеріали, що проявляють якісно нові фізико-хімічні властивості, функціональні і експлуатаційні параметри [1-3]. На сьогоднішній день наноструктуровані матеріали з розвинутою поверхнею є перспективними для їх прикладного застосування в різноманітних областях нано-, оптоелектроніки, біології та медицини. Перспективним є використання наноматеріалів як компонентів різноманітних композитних систем із створенням інтерфейсів з рідинами для модифікації їх властивостей [4-6]. Саме тому важливим є вивчення процесів, що протікають на межі поділу фаз «наноструктуроване тверде тіло/рідина» у випадку ліофільної та ліофобної поверхонь матеріалу [7-9]. Такі процеси в багатьох випадках грають визначальну роль при функціоналізації поверхні наносистем для їх практичного застосування [10-12], зокрема в біосенсоріці [13].

Фототермічні та фотоакустичні методика є ефективним інструментом для дослідження матеріалів різної структури та морфології [14-16]. Основною перевагою таких методів є те, що вони здебільшого неруйнівні та не потребують спеціальної підготовки досліджуваних зразків, оскільки збудження інформативного відгуку є безконтактним. Крім того, оскільки параметри фотоакустичного сигналу залежать лише від частки поглиненої енергії, такий метод ефективний при вивченні систем з розвинутою поверхневою.

Основними механізмами фотоакустичного ефекту є фототермічне та фотоакустичне перетворення. При поглинанні опромінення в матеріалі формується нерівноважний температурний розподіл, який, в свою чергу, за рахунок термопружного механізму, індукує пружні деформації матеріалу. На сьогоднішній день існує цілий ряд експериментальних конфігурацій для реалізації фотоакустичних та фототе-

рмічних методів (газомікрофонний, п'єзоелектричний, рефлекційний, дефлекційний, тощо). Загалом, коректність та оптимальність застосування тієї чи іншої методики обумовлюють параметри структури досліджуваних наносистем. Зрозуміло, що для успішного застосування експериментальних методів необхідним є вивчення особливостей процесів, які мають місце при фотоакустичному та фототермічному перетвореннях в тій чи іншій конфігурації. Тому, встановлення фізичних закономірностей формування інформативного відгуку, зокрема в наноструктурованих матеріалах та композитах на їх основі, залишається актуальною задачею.

В роботі проведено дослідження формування фотоакустичного відгуку в системах з інтерфейсом «наноструктуроване тверде тіло/рідина». Для наноструктурування поверхні кремнію було проведено металіндуковане хімічне травлення (МАСЕ) для виготовлення масивів кремнієвих нанониток (SiNWs). З огляду на широкий спектр прикладних застосувань [17-21] SiNWs важливим є дослідження фізичних властивостей таких систем.

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТ

#### 2.1 Виготовлення зразків

Зразки масивів кремнієвих нанониток були виготовлені методом металіндуковане хімічного травлення (МАСЕ) монокристалічної підкладки кремнію р-типу, легованої бором (питомий опір – 0,04-0,05 Ом см). Початкова товщина кремнієвої пластини дорівнювала 300 мкм. Схематичне зображення етапів процесу метал-стимульованого хімічного травлення масивів кремнієвих нанониток зображено на рис. 1.

Для видалення оксидного шару перед початком травлення підкладки занурюють у 5 % водний розчин плавикової кислоти (HF). Безпосередньо для травлення масиву нанониток підкладки занурюють у розчин 5М плавикової кислоти та 0,02М нітрату срібла

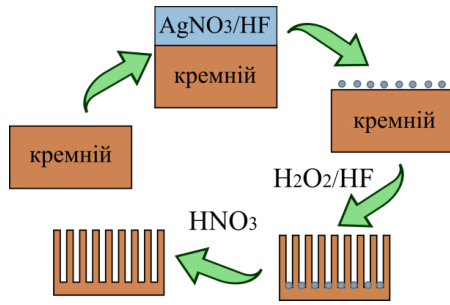


Рис. 1 – Схема травлення кремнієвої пластини методом MACE

(AgNO<sub>3</sub>). В результаті наночастинки Ag осаджуються на кремнієву пластину. Наступним кроком було занурення підкладки в другий травний розчин 5М плавикової кислоти та 30 % перекису водню. Для розчинення дендритів срібла зразки було поміщено у 65 % розчин азотної кислоти (HNO<sub>3</sub>). Після цього отримані масиви кремнієвих нанониток промивали деіонізованою водою. Товщина вихідного масиву кремнієвих нанониток складає 20 мкм. СЕМ зображення серії виготовлених зразків SiNWs показано на рис. 2.

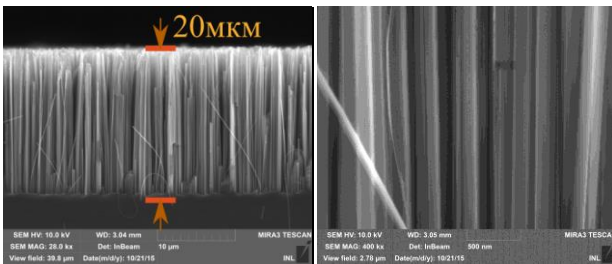


Рис. 2 – СЕМ зображення досліджуваних зразків SiNWs

### 2.2 Деталі експерименту

Схематична конфігурація фотоакустичної комірки з п'єзоелектричною системою реєстрації зображена на рис. 3. Експеримент виконувався у випадку гідрофобної поверхні змочування структури Si/SiNWs. З цією метою було нанесено поверхневий шар рідини (в нашому випадку вода) товщиною 1 мм. Зразок було освітлено прямокутно-модульованим лазерним випромінюванням з довжиною хвилі світла 532 нм. За рахунок поглинання опромінюючого випромінювання досліджуваний зразок нагрівався. Як наслідок, у багатошаровій системі виникали термопружні напруження, які реєструвалися п'єзоелектричним перетворювачем (ПП).

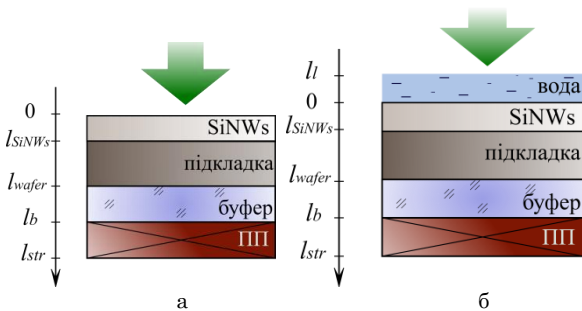


Рис. 3 – Схематичне зображення багатошарової досліджуваної системи у випадку відсутності (а) та наявності (б) поверхневого шару рідини

Перетворювач знаходиться в жорсткому акустичному контакті зі зразком. Шар склокераміки товщиною 1 мм було обрано як буфер з низьким значенням теплопровідності та коефіцієнтом теплового розширення з метою локалізації термопружних джерел в досліджуваному зразку та уникнення проникнення теплової енергії у п'єзоперетворювач. Типові часові залежності напруження на електродах (форма фотоакустичного відгуку) п'єзоперетворювача представлені на рис. 3 а, б, в.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що основними механізмами формування фотоакустичного відгуку є фототермічне перетворення та термопружний ефект. Розглянемо процес формування фотоакустичного відгуку в шаруватій структурі зображеній на рис. 3. Зокрема, проаналізуємо механічні напруження, що виникають в шаруватій системі, зображеній на рис. 3. За рахунок опромінення поверхні зразка прямокутно-модульованим світлом створюється температурний розподіл, що веде до формування пружних напружень в досліджуваній структурі. Раніше було показано, що в цьому випадку внесок у фотоакустичний відгук вносять лише тангенціальні деформації системи [22]. Тоді такий термопружний розподіл напружень можна описати з використанням формалізму методів функції Гріна.

Джерело пружних напружень, що виникають в масиві кремнієвих нанониток, можна представити в наступному вигляді

$$\sigma(z, t) \sim \frac{E(z)}{1 - \nu(z)} \varepsilon(z, t) \quad (1)$$

де  $E(z)$ ,  $\nu(z)$  – просторові розподіли модуля Юнга та коефіцієнта Пуассона,  $\varepsilon(z, t)$  – просторово-часовий розподіл деформацій структури. Вираз (1) записано в системі координат, при якому вісь  $Z$  має початок на верхній поверхні зразка і спрямована в глибину шаруватої структури.

У випадку, коли джерелом пружних напружень, які виникають у зразку є термопружні сили, просторовий розподіл деформації системи визначається наступними параметрами:

$$\tau \sim l_{SiNWs}^2 / D \quad (2)$$

де  $\alpha_T(z)$  – коефіцієнт теплового розширення матеріалу,  $\theta(z, t)$  – просторово-часовий розподіл фотоіндукованого температурного збурення. Просторовий розподіл змінної складової температури  $\theta$ , в шаруватій структурі можна оцінити шляхом розв'язування рівняння теплопровідності з відповідними граничними умовами [7].

Таким чином, експериментально детектована часова залежність напруження на електродах п'єзоперетворювача ( $U(t)$ ) пропорційна напруженням, які виникають у зразку

$$U(t) \sim \frac{E(z)}{1 - \nu(z)} \alpha_T(z) \theta(z, t) \quad (3)$$

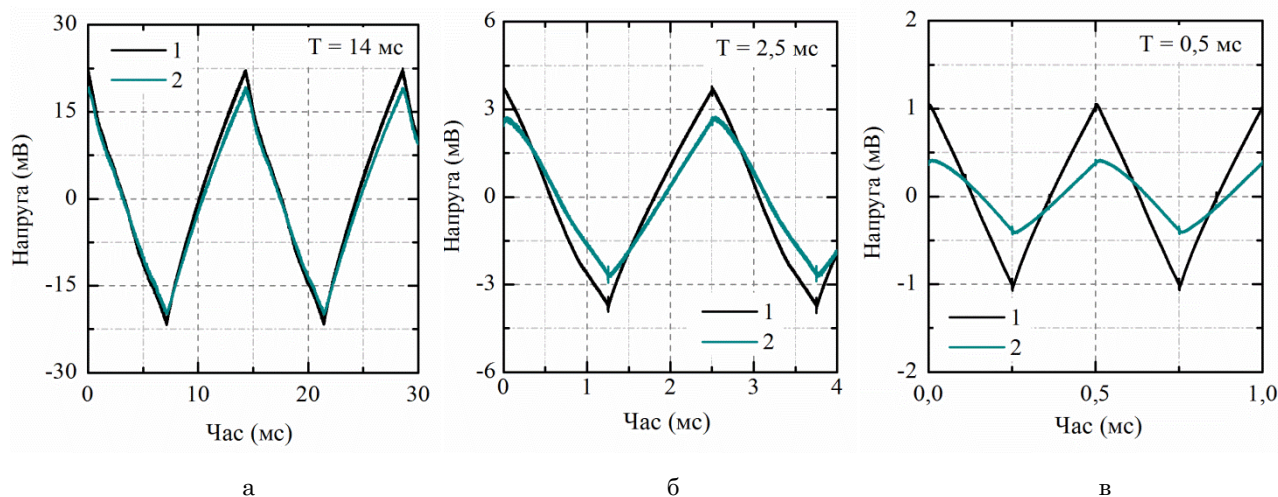
Тому форма фотоакустичного відгуку напряму

пов'язана з просторовим розподілом фотоіндукованого температурного збурення.

На рисунку 4 (line 1) представлено форми фотоакустичного відгуку для досліджуваної системи з масивом кремнієвих нанониток у випадку відсутності поверхневого шару рідини та за умови різного періоду модуляції електромагнітного випромінювання. Найявніший крутий фронт наростання амплітуди напруги на електродах, зумовлена швидким прогрівом кремнієвої підкладки, що характеризується високим значенням теплопровідності, в порівнянні з шаром нанониток. Оскільки, шар досліджу-

ваного матеріалу (SiNWs) представлено відокремленими нанонитками, які не взаємодіють механічно, то в масиві кремнієвих нанониток відсутні деформації шару в тангенційному напрямку. Тому внесок термопружних джерел у фотоакустичний відгук від цього шару є несуттєвим.

Часову залежність напруги на електродах п'єзоперетворювача для досліджуваної системи з масивом кремнієвих нанониток у випадку наявності поверхневого шару рідини за умови різного періоду модуляції електромагнітного випромінювання представлено на рис. 4 (line 2).



**Рис. 4** – Часова залежність напруги на електродах п'єзоперетворювача для досліджуваної системи з масивом кремнієвих нанониток у випадку відсутності (1) та наявності (2) поверхневого шару рідини за умови різного періоду модуляції електромагнітного випромінювання.

Як видно з рис. 4 (line 2), у даному випадку форма фотоакустичного відгуку змінилася. Також спостерігається зменшення амплітуди сигналу. Така поведінка зумовлена перерозподілом теплових потоків на поверхні досліджуваної структури. Крім того, видно, що зменшення амплітуди сигналу при наявності поверхневого шару рідини залежить від періоду нагріву системи. Так, у випадку меншого періоду освітлення, вплив поверхневого шару рідини більш суттєвий. Це пояснюється тим, що при найбільшому з вказаних періодів, тепла енергія ефективно передається в кристалічний кремній, оскільки його температуропровідність значно вища. Тому, як видно з рисунка, амплітуди сигналів у випадку відсутності та наявності шару води приблизно однакові. Коли період модуляції стає меншим за час прогріву шару кремнієвих нанониток ( $\tau \sim l_{SiNWs}^2 / D$ ), теплове збурення локалізується переважно в ньому. У цьому випадку частина теплової енергії ефективно передається в шар рідини. Частка переданої енергії збільшується зі зменшенням періоду модуляції, що чітко видно при порівнянні рис. 4а та 4в. Зауважимо, що у випадку гідрофільної поверхні змочування структури, для систем з інтерфейсом наноструктуроване тверде тіло/рідина в цілому, необхідно було б розглянути формування термоіндукованих тисків (ТІР) [23] в шарі кремнієвих ниток, що безумовно являє собою окрему експериментальну задачу.

#### 4. ВИСНОВКИ

В роботі представлено результати експериментальних досліджень особливостей формування фотоакустичного відгуку у наноструктурованих системах на основі кремнію з наявним інтерфейсом «тверде тіло/рідина» у випадку гідрофобної поверхні змочування.

Експериментально отримано часові залежності фотоакустичного відгуку при п'єзоелектричному способі реєстрації від систем кремнієвих нанониток на монокристалічній кремнієвій підкладці у випадку наявності та відсутності поверхневого шару рідини.

Встановлено, що параметри фотоакустичного відгуку в системі «наноструктуроване тверде тіло/рідина» визначається співвідношенням величини періоду модуляції електромагнітного випромінювання  $T$  та характерним часом прогріву шару кремнієвих нанониток  $\tau$ .

Показано, що при зменшенні періоду модуляції форма фотоакустичного відгуку у випадку наявності шару рідини починає змінюватися у порівнянні з випадком відсутності такого шару. Це пов'язано з суттєвим просторовим перерозподілом теплових потоків на межі розділу «кремнієві нанонитки/рідина».

Запропонований метод може бути використаний для дослідження та діагностики як теплофізичних, так і пружних параметрів неоднорідних наноструктурованих систем з розвиненою поверхнею.

## ПОДЯКА

Автори виносять подяку В. Лисенко та Т. Нечипорук (INL, INSA Lyon) за допомогу у виготовленні та характеристиці зразків. Публікація містить результати досліджень, отриманих в рамках НДР

«Особливості фототермічних та фотоакустичних процесів в низькорозмірних напівпровідникових системах на основі кремнію» (Міністерство освіти і науки України, № державної реєстрації 0118U000242).

## Features of Photoacoustic Response Formation in Systems with Interface "Nanostructured Solid / Liquid"

K. Dubyk, R.M. Burbelo, M. Isaiev

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine*

Features of the photoacoustic response formation in nanostructured silicon-based systems with an important specific surface were considered. In particular, influence of the "nanostructured solid / liquid" interface on processes of energy transformation "electromagnetic radiation - sound" was studied. Square-wave modulated laser radiation with a wavelength equal to 532 nm was used for excitation of an informative response. The photoacoustic signal registration in a piezoelectric configuration was performed. The photoacoustic response shapes in the cases of presence and absence of a surface liquid covering layer in contact with the nanostructured surface was experimentally detected. Modification of the response' shape caused by existence of "nanostructured solid / liquid" interface was analyzed.

**Keywords:** Photoeffect, Piezoelectric detection, Silicon nanowires arrays, Interface "solid/liquid".

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. J.-O. Durand, Nikola Knezevic, *Nanoscale* **7**, 2199 (2015).
2. R. Gusain, H.P. Mungse, N. Kumar, T.R. Ravindran, R. Pandian, H. Sugimura, O.P. Khatri, *J. Mater. Chem. A* **4**, 926 (2015).
3. P. Chantrenne, V. Lysenko, *Phys. Rev. B* **72**, 035318 (2005).
4. A. Cardellini, M. Fasano, M. Bozorg Bigdeli, E. Chiavazzo, P. Asinari, *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 483003 (2016).
5. V. Trisaksri, S. Wongwises, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 512 (2007).
6. M.J. Assael, I.N. Metaxa, K. Kakosimos, D. Constantinou, *Int. J. Thermophys.* **27**, 999 (2006).
7. K. Voitenko, M. Isaiev, A. Pastushenko, D. Andrusenko, A. Kuzmich, V. Lysenko, R. Burbelo, *J. Phys. Conf. Ser.* **785** (2017).
8. J.V. Goicochea, M. Hu, B. Michel, D. Poulikakos, *J. Heat. Transfer.* **133**, 82401 (2011).
9. G. Balasubramanian, S. Banerjee, I.K. Puri, *J. Appl. Phys.* **104**, 064306 (2008).
10. V. Lysenko, J. Vitiello, B. Remaki, D. Barbier, V. Skryshevsky, *Appl. Surf. Sci.* **230** (2004)
11. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber, *Science* **293**, 1289 (2001).
12. J. Balderas-Lopez, A. Mandelis, J.A. Garcia, *J. Appl. Phys.* **92**, 1338 (2002).
13. J.A. Balderas-López, A. Mandelis, *Int. J. Thermophys.* **23**, 605 (2002).
14. J. Zakrzewski, M. Maliński, Ł. Chrobak, M. Pawlak, *Int. J. Thermophys.* **38**, 2 (2017).
15. B. Zhao, Y. Wang, C. Gao, Q. Sun, *Chinese Sci. Bull.* **59**, 3348 (2014).
16. M. Isaiev, O. Didukh, T. Nychyporuk, V. Timoshenko, V. Lysenko, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 011908 (2017).
17. A. Shakouri, *Annu. Rev. Mater. Res.* **41**, 399 (2011).
18. G. Zhang, Q. Zhang, C.T. Bui, G.Q. Lo, B. Li, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 213108 (2009).
19. Y. Pan, G. Hong, S.N. Raja, S. Zimmermann, M.K. Tiwari, D. Poulikakos, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 093102 (2015).
20. Y.M. Broyman, J.P. Small, Y. Hu, Y. Fang, C.M. Lieber, P. Kim, *J. Appl. Phys.* **119**, 234104 (2016).
21. V. Poborchii, Y. Morita, J. Hattori, T. Tada, P.I. Geshev, *J. Appl. Phys.* **120**, 154304 (2016).
22. I.V. Blonskij, V.A. Tkoryk, M.L. Shendeleva, *J. Appl. Phys.* **93**, 790 (2003).
23. M. Isaiev, K. Voitenko, V. Doroshchuk, D. Andrusenko, A. Kuzmich, A. Skryshevskii, V. Lysenko, R. Burbelo, *Phys. Procedia* **70**, 586 (2015).