

03;05

Фототермоакустическое преобразование в композитных системах „пористая матрица–жидкость“

© Д.А. Андрусенко, Р.М. Бурбело, А.Г. Кузьмич

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Украина
E-mail: and_@univ.kiev.ua

Поступило в Редакцию 8 июля 2010 г.

Экспериментально исследованы особенности фототермоакустического преобразования в системах вида: слой композита „пористый кремний–жидкость“ на монокристаллической кремниевой подложке. Показано, что наличие жидкости в порах приводит к существенному увеличению амплитуды и крутизны фронтов фотоакустического сигнала, что объясняется значительным вкладом давления жидкости в термоиндуцированные напряжения в образце. Экстремумы в зависимостях фотоакустического сигнала от времени, наблюдаемые для жидкости с малой вязкостью, связываются с процессом релаксации давления жидкости в порах.

В последние десятилетия фотоакустические (ФА) методы исследования веществ получили широкое распространение [1]. Они оказались эффективными для изучения объектов, применение к которым традиционных экспериментальных подходов затруднительно, в частности это касается пористых материалов [2]. Интерес к исследованию пористых материалов и композитов на их основе в последние годы возрос, что связано с тем, что такие материалы зачастую наноструктурированы, а вещество как в пористой матрице, так и в наполнителе композита находится в состоянии с ограниченной геометрией (confinement geometry). Среди возможных технических применений наноструктурированных пористых композитов отметим 3D-диоды, перспективные для солнечных и β -вольтаических батарей [3], сенсорные системы (в том числе системы типа lab-on-a-chip) [4], электроды аккумуляторов и топливных элементов [5], аккумуляторы водорода [6]. Для адекватной трактовки экспериментальных результатов, получаемых при исследованиях композитных

материалов на основе пористых твердотельных матриц ФА-методами, необходимо понимание особенностей ФА-преобразования в этих материалах.

ФА-эффект, лежащий в основе ФА-методов, состоит в преобразовании энергии поглощаемого веществом модулированного излучения в энергию механических колебаний. На сравнительно низких частотах основным механизмом ФА-эффекта является фототермоакустическое (ФТА) преобразование, которое происходит посредством возникновения в образце нестационарных термоупругих напряжений и деформаций. В композитных материалах можно ожидать проявления особенностей ФА-эффекта, в частности связанных с различием механических и теплофизических свойств матрицы и наполнителя, а также с возможностью их относительных смещений в ходе нагрева (охлаждения). Наиболее сильно эти особенности должны проявляться в композитных системах типа „пористая матрица–жидкость“, поскольку в таких системах связь между компонентами сравнительно слаба, а различия параметров, определяющих процесс ФТА-преобразования, в частности коэффициентов теплового расширения (α — линейного, β — объемного) и объемной сжимаемости (χ), велики.

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование особенностей ФТА-преобразования в композитных системах „пористая матрица–жидкость“ на образцах композитов пористый кремний (PS)—жидкость.

Для экспериментального исследования особенностей ФТА-преобразования в композитах PS—жидкость был применен пьезоэлектрический метод формирования ФА-сигнала в диапазоне сравнительно низких частот модуляции [7]. Преимуществом пьезоэлектрической регистрации для поставленной нами задачи является то, что параметры ФА-сигнала в этом случае чувствительны к термоупругим деформациям и напряжениям в образце. Периодические тепловые возмущения (тепловые волны) возбуждались в образце прямоугольно модулированным (со скважностью 2) в диапазоне частот 10 Hz–5 KHz светом синего светодиода электрической мощностью 3 W. Интенсивность собранного и равномерно распределенного по поверхности образца света около 1 mW/mm². Модуляция светового потока осуществлялась прерыванием питающего светодиод электрического тока. Для формирования ФА-сигнала была использована многослойная структура, схематически изображенная на рис. 1. Слои 1 и 2 — образец с общей толщиной $h = 300 \mu\text{m}$: слой 1

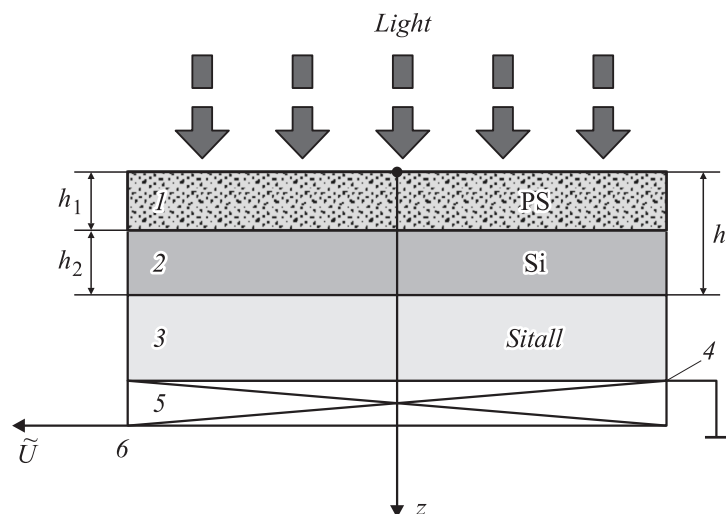


Рис. 1. Многослойная структура образец–пьезопреобразователь. Слои 1, 2 — образец, слои 3, 6 — преобразователь.

толщиной $h_1 = 50 \mu\text{m}$ — композит с жидкостью на основе PS либо PS без жидкости. Пористость (ε) открытая и близка к 60%, характерный диаметр пор $\sim 20 \text{ nm}$. Слой 2 толщиной $h_2 = 250 \mu\text{m}$ — монокристаллическая кремниевая подложка. Слои 3–6 — преобразователь: слой 3 — буферная ситалловая пластина, слой 5 — пьезокерамический (ЦТС) с осью поляризации, перпендикулярной основным плоскостям слоев, и толщиной, близкой к $200 \mu\text{m}$; 4 и 6 — электроды. С электрода 6 переменный электрический потенциал через предусилитель с входным сопротивлением $100 \text{ M}\Omega$ поступал на вход lock-in нановольтметра. Осциллограммы сигналов фиксировались цифровой фотокамерой с последующей обработкой.

Наличие в составе преобразователя ситаллового слоя как материала с малыми значениями теплопроводности (k) и коэффициента α , во-первых, позволяет локализовать переменную составляющую температуры и область формирования термоупругих сил практически только в пределах образца во всем диапазоне используемых частот модуляции; во-вторых, это обеспечивает соотношение геометрических размеров,

при котором общая толщина (1.2 mm) слоистой структуры (рис. 1) достаточно велика по сравнению с толщиной образца (h). В этом случае, основываясь на результатах работы [7], при качественном анализе переменный потенциал \tilde{U} на электроде δ (ФА-сигнал) можно считать пропорциональным величине

$$\tilde{U} \sim F = \int_0^h \tilde{T}(z, t) dz, \quad (1)$$

т. е. силе, вызывающей деформации. Здесь \tilde{T} — переменная составляющая термоупругих напряжений в поперечном сечении пластины, z — координата, t — время.

Композитные образцы готовились путем нанесения на поверхность пористого слоя исходного образца PS–Si капли соответствующей жидкости дозированной величины. В качестве жидкостей использовались этиловый спирт и смазочное масло. Выбранные жидкости хорошо смачивают PS и имеют существенно отличающиеся величины вязкостей. Часть жидкости под действием капиллярных сил заполняла поры, а избыток ее формировал слой на поверхности образца. Одновременно наблюдалось изменение ФА-сигнала. Процесс приготовления образца считался завершенным, когда прекращалось изменение сигнала. Заполнение пор спиртом происходило в течение единиц секунд, масло же заполняло поры за время от 20 до 30 h для разных образцов. ФА-сигналы от образцов слоистых структур PS–жидкость–Si сравнивались с сигналом от пластины монокристалла Si толщиной 250 μm и с сигналом от исходной структуры PS–Si.

Осциллограммы сигналов от различных образцов приведены на рис. 2. Все наблюдавшиеся осциллограммы были симметричными в полупериоды включенного и выключенного света (нагрева и охлаждения). Сигнал от пластины монокристалла Si (рис. 2, *a*) близок к треугольной форме, что косвенно подтверждает справедливость выражения (1). Для слоистого образца с пористым слоем в начале полупериода нагрева (охлаждения) (рис. 2, *b*), в течение примерно 0.4 ms, наблюдается более медленный рост (спад) потенциала, чем в дальнейшем. Напротив, для образцов композитных систем с жидкостями (рис. 2, *c, d*) в течение первых 1.5 ms нагрева (охлаждения) фронты сигналов существенно круче, чем в ходе дальнейшего изменения потенциала. Укажем, что

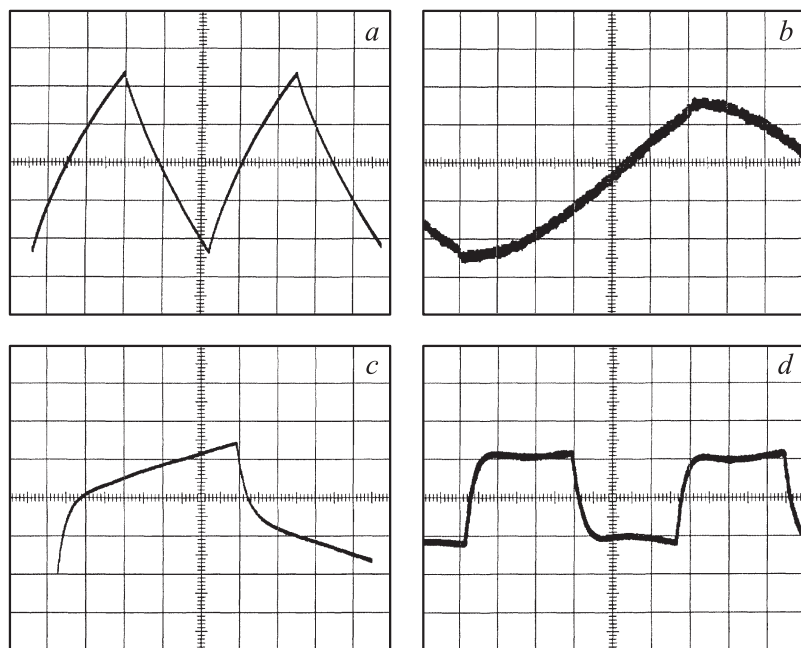


Рис. 2. Осциллограммы ФА-сигналов от различных образцов: *a* — пластина монокристалла кремния ($f = 40$ Hz, 10 mV/div), *b* — слой PS на монокристаллической подложке ($f = 400$ Hz, 0.2 mV/div), *c* — композит PS–масло на кремниевой подложке ($f = 25$ Hz, 10 mV/div), *d* — композит PS– H_5C_2OH на кремниевой подложке ($f = 40$ Hz, 5 mV/div).

на сравнительно высоких частотах модуляции в процессе заполнения пор жидкостью наблюдался значительный рост амплитуды ФА-сигнала (в частности, на частоте 900 Hz примерно в 9 раз при заполнении пор спиртом и в 20 раз при заполнении их маслом).

Отметим наиболее интересные, по нашему мнению, различия, проявляющиеся в форме осциллограмм сигналов от образцов композитных систем с жидкостями различной вязкости. Так, для композита с маслом участок осциллограммы сигнала, соответствующий нагреву образца, на частоте 25 Hz (рис. 2, *c*) состоит из двух практически линейных участков роста потенциала с разным наклоном. Величина же электрического

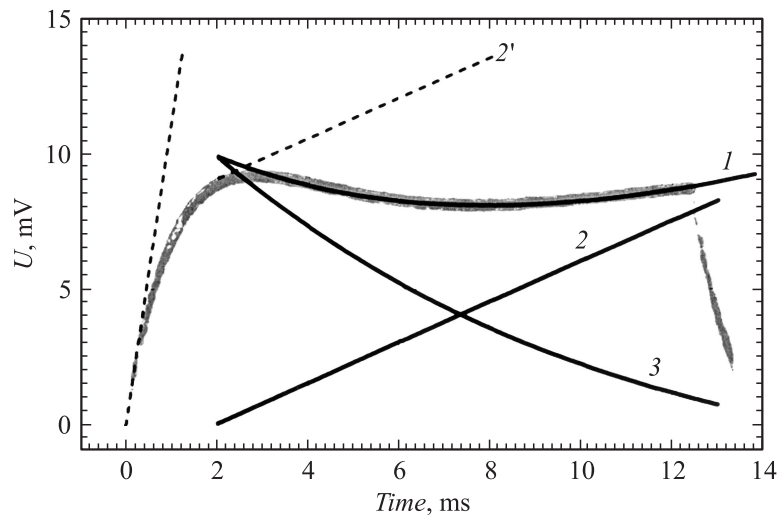


Рис. 3. Аппроксимация осциллограммы кривой I , которая представляет собой сумму линейного роста (кривая $2, 2'$) и экспоненциального спада (3).

потенциала для образца со спиртом (рис. 2, $d, 3$) проходит через максимум через 3 ms от начала полупериода, сменяется небольшим спадом, достигает минимума примерно через 8 ms от начала нагрева и лишь затем продолжает рост.

Приведем краткий качественный анализ полученных результатов.

Выражение (1) для потенциала на электроде b в случае двухслойного образца можно записать в виде:

$$\tilde{U} \sim \int_0^{h_1} \tilde{T}_1 dz + \int_{h_1}^{h_2} \tilde{T}_2 dz. \quad (2)$$

Здесь $\tilde{T}_n = \alpha_n \tilde{\theta}_n \hat{E}_n$, где α_n — коэффициенты теплового расширения, $\tilde{\theta}_n$ — переменная составляющая температуры. В приближении однородного и изотропного материала слоев: $\hat{E}_n = E_n / (1 - \sigma_n)$, где E_n — модуль Юнга, σ_n — коэффициент Пуассона. Индексы $n = 1$ для пористого или композитного слоев, $n = 2$ для кремниевой подложки.

Поскольку термоупругие силы, действующие в поперечном сечении композитного слоя, можно представить в виде суммы сил, действующих как со стороны матрицы, так и со стороны жидкости, то для термоупругих напряжений в этом слое можно записать:

$$T_1(z, t) = \alpha_1 \tilde{\theta}_1(z, t) \hat{E}_1 + \varepsilon \tilde{P}(z, t), \quad (3)$$

где ε — пористость, \tilde{P} — переменная составляющая давления жидкости в порах композита. В отсутствие релаксации давления (это имеет место либо при замкнутых порах, либо при открытой пористости и достаточно малом диаметре пор) \tilde{P} можно оценить как $\tilde{P} = \beta \tilde{\theta}_1 / \chi$, где χ — сжимаемость жидкости. Оценки показывают, что величина термоиндуцированного давления жидкости может существенно превышать термоупругие напряжения в пористой матрице, поскольку $\beta / \alpha_1 \gg 1$, а произведение $\hat{E}_1 \chi$ близко к единице. Таким образом, увеличение крутизны фронтов ФА-сигнала от композитных образцов (рис. 2, *c, d*) связано с влиянием второго слагаемого в выражении (3), т.е. с переменной компонентой термоиндуцированного давления жидкости.

Особенности осциллограммы, представленной на рис. 2, *d* (по сравнению с рис. 2, *c*), связаны с процессом релаксации давления \tilde{P} вследствие перетекания жидкости внутри системы пор и вытекания ее за пределы пористой матрицы. По достижении тепловым фронтом границы раздела слоев 1 и 2 за счет значительного различия теплопроводностей слоев (теплопроводность PS на порядки меньше теплопроводности кремния [8,9]) скорость роста температуры в первом слое существенно снижается. Достигнутое к этому моменту давление жидкости в порах экспоненциально падает со временем вследствие вытекания жидкости из системы пор. Такой экспоненциальный спад характеризуется постоянной времени τ . Из рис. 3 видно, что наблюдаемое изменение ФА-сигнала от образца композита PS—спирт в полупериод нагрева образца после достижения им максимума может быть с высокой точностью аппроксимировано кривой 1, которая является результатом суммирования кривых линейного роста (кривая 2 и 2') и экспоненциального спада с постоянной времени $\tau \sim 10$ ms (кривая 3).

Масло имеет как минимум на два порядка большую величину вязкости, чем спирт. Очевидно, что τ зависит как от диаметров пор, так и от вязкости жидкой составляющей композита. По этой причине τ для композита с маслом слишком велико, чтобы экспериментально

наблюдать влияние релаксации давления в ФА-эксперименте. Этим объясняется то, что минимум в зависимости потенциала от времени (рис. 2, *c*) отсутствует, а композит с точки зрения термоупругости ведет себя как целый материал. Увеличение крутизны фронта осциллограммы при этом может быть объяснено ростом эффективного значения произведения $\alpha_1 \hat{E}_1$ (для композитного слоя), входящего в выражение (2). Рост этого произведения значительно превосходит уменьшение температур $\tilde{\theta}_1(z, t)$, обусловленное ростом объемной теплоемкости композита (по сравнению с соответствующим значением для PS) за счет вклада теплоемкости масла в порах.

Таким образом, в данной работе фотоакустическим методом с пьезоэлектрической регистрацией экспериментально наблюдалось влияние на ФА-сигнал термоиндуцированного давления жидкости в порах наноструктурированных образцов композитов на основе PS и жидкостей. Показано, что изменения в форме и амплитуде ФА-сигнала обусловлены значительным вкладом давления жидкости в термоупругие напряжения в образце, а также процессами релаксации этих давлений.

Список литературы

- [1] *15th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP15)* // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 214. N 1.
- [2] *George, Sajan, Kombar et al.* // International J. Thermophysics. 2007. V. 28. N 1. P. 123–132.
- [3] *Clarkson J.P., Sun W., Hirschman K.D., Gadeken L.L., Fauchet P.M.* // Physica status solidi (a). 2007. V. 204. P. 1536–1540.
- [4] *De Stefano L., Malecki K., Della Corte F.G., Moretti L., Rea I., Rotiroli L., Rendina I.* // Sensors. 2006. V. 6. P. 680–687.
- [5] *Aravamudhan S., Rahman A.R.A., Bhansali S.* // Sensors and Actuators. A. 2005. V. 123–124. P. 497–504.
- [6] *Lysenko V., Bidault F., Alekseev S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005 V. 109. P. 19711–8.
- [7] *Андрусенко Д.А., Кучеров И.Я.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 12. С. 121–124.
- [8] *Shen Q., Toyoda T.* // Rev. Sci. Instrum. 2003. V. 74. N 1. P. 601–603.
- [9] *Chantrenne P., Lysenko V.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 035318–5.