

PACS numbers: 43.35.Ud, 68.37.Hk, 78.20.hc, 78.20.Pa, 81.05.Rm, 81.07.Gf, 81.70.Cv

## **Формування лазерно-ультразвукового відгуку в композитних системах на основі кремнійових нанониток**

К. В. Дубик, Р. М. Бурбело, М. В. Ісаєв, А. Г. Кузьмич

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

В роботі представлено результати експериментального дослідження формування лазерно-ультразвукового відгуку в композитних системах на основі кремнійових нанониток. Масиви кремнійових нанониток виготовлено методом металом індукваного хемічного щавлення пластин кремнію. Інформативний відгук реєструвався за допомогою п'єзоперетворювача. Встановлено, що амплітуда ультразвукового відгуку істотно збільшується (на два порядки) при створенні композитної системи «кремнійові нанонитки–рідина» і залежить від товщини масиву нанониток. Таку поведінку зумовлено збільшенням коефіцієнта теплового розширення у випадку композитної системи. Виявлено, що сигнал від шару кремнійових нанониток є вищим у порівнянні з сигналом від поруватого кремнію. Така поведінка спостерігається і для композитів на основі нанониток. Це пов'язано з різними значеннями коефіцієнтів оптичного поглинання досліджуваних структур.

In this paper, the results of an experimental study of the laser–ultrasound response formation in composite systems based on silicon nanowires. Silicon-nanowires' arrays were fabricated by the metal-assisted chemical etching of silicon plates. Informative responses were recorded with piezoelectric transducer. As shown, amplitude of the ultrasound response is significantly increased (by two orders of magnitude), when 'silicon nanowires–liquid' composite system is fabricated and depends on the thickness of the nanowires' array. This behaviour is due to an increase of the thermal-expansion coefficient for the case of composite system. As found, the signal from the layer of silicon nanowires is higher in comparison with the signal from porous silicon. This behaviour for composites based on nanowires is observed. This is due to different values of the optical absorption coefficients of the studied structures.

В работе представлены результаты экспериментального исследования

формирования лазерно-ультразвукового отклика в композитных системах на основе кремниевых нанонитей. Массивы кремниевых нанонитей изготовлены методом металлом индуцированного химического травления пластин кремния. Информативный отклик регистрировался с помощью пьезопреобразователя. Установлено, что амплитуда ультразвукового отклика существенно увеличивается (на два порядка) при создании композитной системы «кремниевые нанонити–жидкость» и зависит от толщины массива нанонитей. Такое поведение обусловлено увеличением коэффициента теплового расширения в случае композитной системы. Обнаружено, что сигнал от слоя кремниевых нанонитей выше по сравнению с сигналом от пористого кремния. Такое поведение наблюдается и для композитов на основе нанонитей. Это связано с различными значениями коэффициентов оптического поглощения исследуемых структур.

**Ключові слова:** лазерний ультразвук, поруватий кремній, кремнійові нанонитки, композит «наноструктура–рідина», п'єзоелектрична реєстрація.

**Key words:** laser ultrasound, porous silicon, silicon nanowires, composite 'nanostructure–liquid', piezoelectric registration.

**Ключевые слова:** лазерный ультразвук, пористый кремний, кремниевые нанонити, композиты «наноструктура–жидкость», пьезоэлектрическая регистрация.

*(Отримано 18 квітня 2018 р.)*

## 1. ВСТУП

Лазерно-ультразвукові методи дослідження сучасних матеріалів полягають у генерації ультразвуку лазерним випроміненням з тривалістю імпульсу в нано-, піко-, фемтосекундному діапазоні при повторенні імпульсів із частотою в декілька герц. Як наслідок, відбувається швидке теплове розширення матеріалу, яке приводить до створення пружного збурення, що поширюється в матеріалі з ультразвуковою швидкістю. Лазерний ультразвук є неруйнівною методою тестування, моніторингу й контролю параметрів досліджуваного матеріалу [1–3] та дедалі більше застосовується в різноманітних біомедичних, тераностичних напрямках [4–7].

Ефективність фототермоакустичного перетворення енергії пропорційна потужності світлового випромінення та визначається комбінацією теплофізичних параметрів середовища. Так, ефективність енергоперетворення для рідин має порядок  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/Вт та  $10^{-12}$ – $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/Вт для твердих тіл. Як бачимо, ефективність фотоакустичного перетворення досить низька. Зрозуміло,

що при сильному поглинанні збудження звуку буде відбуватися більш ефективно, ніж у випадку слабого поглинання. Крім того, оскільки потужність лазерів з модульованою добротністю значно більша, ніж у лазерів неперервної дії, використання імпульсного режиму уможливило одержувати істотно більші значення тисків ( $10^8$ – $10^9$  Па).

Одним із шляхів створення високоамплітудних сигналів є збільшення вхідної оптичної енергії джерела випромінення або використання матеріялу з більш ефективною генерацією звуку. В той же час максимально допустима енергія характеризується порогом руйнування матеріялу або, у випадку біоматеріалів, обмеженнями інвазивного характеру.

Фотоакустичне перетворення за рахунок термопружного ефекту визначається коефіцієнтом теплового розширення матеріялу ( $\beta$ ) та коефіцієнтом поглинання світла ( $\alpha$ ). Амплітуда створеного фотоакустичного імпульсу (амплітуда тиску)  $P$  пропорційна добутку  $\gamma(\beta)\alpha F$ , де  $\gamma(\beta)$  — Грюнайзенів параметр,  $F$  — потік випромінення. Отже, для ефективного фотоакустичного перетворення середовище має характеризуватися високими коефіцієнтами теплового розширення та поглинання світла. Часто для ефективної генерації звукового сигналу використовують тонкі металеві пластини. Проте, фотоакустичне перетворення у металах вважається неефективним внаслідок їхнього низького теплового розширення [8]. Відомі роботи, в яких досліджують композитні матеріяли, що складаються з наповнювача з високим коефіцієнтом поглинання, яких вбудовано у прозору матрицю з високим коефіцієнтом теплового розширення [9]. Добре себе зарекомендували карбонові наночастинки як наповнювачі композиту; при цьому ефективність фотоакустичного перетворення підвищується на два порядки у порівнянні з металевими плівками [10, 11]. Хоча композитні матеріяли є перспективними, у них є ряд недоліків [11–13]. Зокрема, процес підготовки компонентів композитів є складним. Крім того, вуглецеві наповнювачі легко агломерують при змішуванні з полімерами. Враховуючи складну морфологію композитів, є складнощі з теоретичною аналізою одержаного звукового відгуку та з розумінням фізики ефективного фотоакустичного перетворення в композитах. З іншого боку, ефективність генерації ультразвуку може бути істотно збільшеною при створенні додаткового шару рідини з високим коефіцієнтом теплового розширення, який знаходиться в акустичному контакті із поглинальним матеріялом [14–16]. З метою підвищення ефективності процесу фототермоакустичного перетворення та збільшення величини звукового сигналу доцільним є використання композитних систем і проведення досліджень особливостей формування інформативного відгуку в них.

В роботі досліджено формування лазерно-ультразвукового від-

гуку в композитних системах на основі кремнійових ниток різної товщини при імпульсному лазерному опроміненні. Інформативний відгук реєструвався за допомогою п'єзоелектричного перетворювача. Масиви кремнійових ниток одержано методом металом індукованого хемічного щавлення. Як наповнювач масиву кремнійових нанониток було обрано в'язку рідину (масло). Проведено порівняльну аналізу ефективності фотоакустичного перетворення для композитних систем на основі поруватого кремнію та кремнійових нанониток.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Виготовлення зразків

Зразки масивів кремнійових нанониток були виготовлені методом металом індукованого хемічного щавлення [17] монокристалічної підкладки кремнію *p*-типу, леґованої Бором (питомий

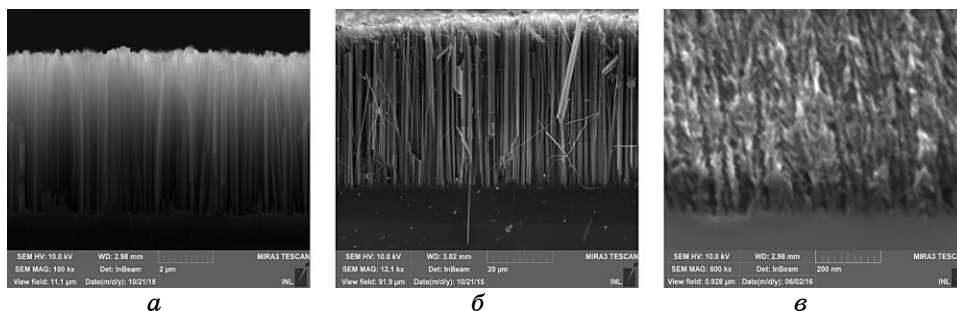


Рис. 1. СЕМ-зображення масивів кремнійових нанониток товщиною у 5,5 мкм (а), 50 мкм (б) та поруватого кремнію товщиною у 50 мкм (в).<sup>1</sup>

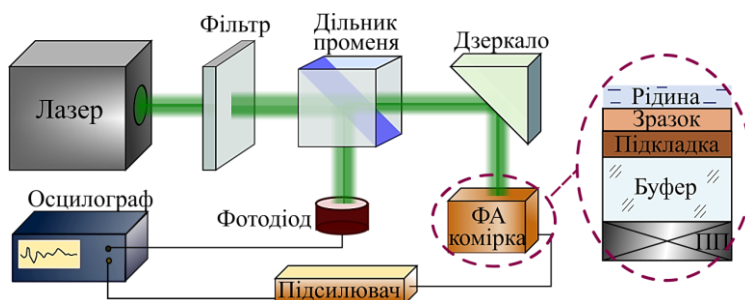


Рис. 2. Схематичне зображення експериментальної установки для дослідження лазерно-ультразвукового відгуку при імпульсному лазерному опроміненні.<sup>2</sup>

опір — 0,04–0,05 Ом·см). Початкова товщина кремнієвої пластини дорівнювала 300 мкм. Товщини вихідних масивів кремнієвих нанониток складали 1,5 мкм, 2,8 мкм, 5,5 мкм, 8,9 мкм, 20 мкм та 50 мкм. Типові СЕМ-зображення серії виготовлених зразків кремнієвих нанониток показано на рис. 1, а, б.

Як зазначалося вище, для порівняння проводилося дослідження лазерно-ультразвукового відгуку в композитній системі на основі поруватого кремнію. Зразки поруватого кремнію одержували методом електрохімічного щавлення [18] високолегованого кремнію *p*-типу (питомий опір — 0,01–0,02 Ом·см, товщина — 500 мкм) в розчині концентрованої плавикової кислоти в етанолі ((HF (49%): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1). Густина струму анодування становила 200 мА/см<sup>2</sup>. Товщина одержаного поруватого шару складає 50 мкм. Типове СЕМ-зображення серії виготовлених зразків поруватого кремнію показано на рис. 1, в.

Приготування композитних систем проводили шляхом заповнення шару поруватого кремнію та масиву кремнієвих нанониток маслом.

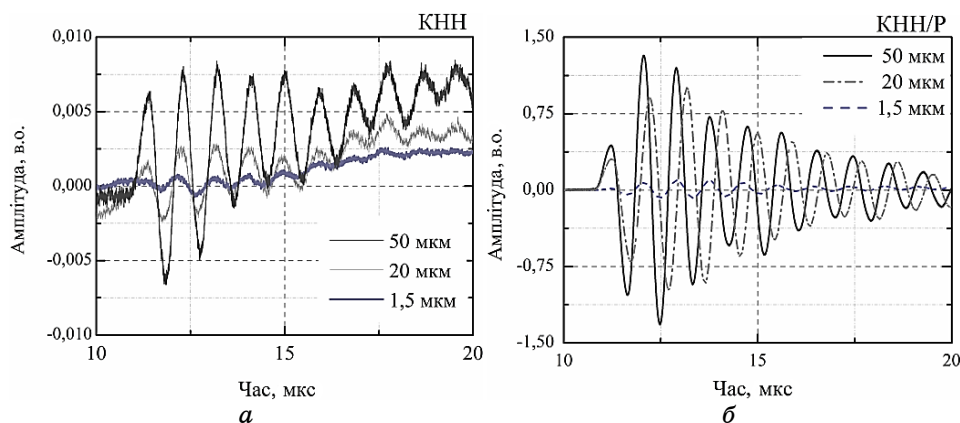
## 2.2. Експериментальна методика

Для дослідження лазерно-ультразвукового відгуку було використано випромінення Nd:Yag-лазера (довжина хвилі — 532 нм, тривалість імпульсу — 20 нс, енергія в імпульсі — 40 мДж, частота повторення — 2 Гц) (рис. 2). Дане випромінення фокусувалося на поверхню досліджуваного шару, в якому генерувалося пружне збурення. Для реєстрації даного пружнього збурення використано п'єзоперетворювача (ПП). Контакт між буфером та підкладкою створювався за допомогою оптичного воску. Для контролю інтенсивності частину світлового потоку за допомогою напівпрозорого дзеркала було спрямовано на фотодіоду. Форму лазерно-ультразвукового відгуку записано за допомогою цифрового осцилографа Tektronix MSO2024B. Типову форму одержаних ультразвукових відгуків представлено на рис. 3.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Форму одержаних лазерно-ультразвукових (ЛУ) імпульсів для масивів кремнієвих нанониток (КНН) різної товщини (а) та композитної системи «кремнієві нанонитки–рідина» (КНН/Р) (б) представлено на рис. 3. Видно, що в обох випадках амплітуда звукового сигналу зростає зі збільшенням товщини масиву.

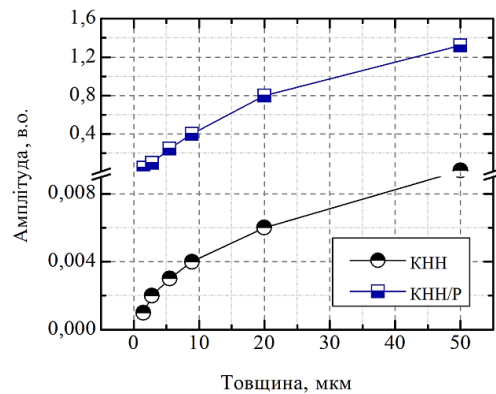
Залежність амплітуди лазерно-ультразвукового відгуку від товщини масивів кремнієвих нанониток і композитних систем на їх



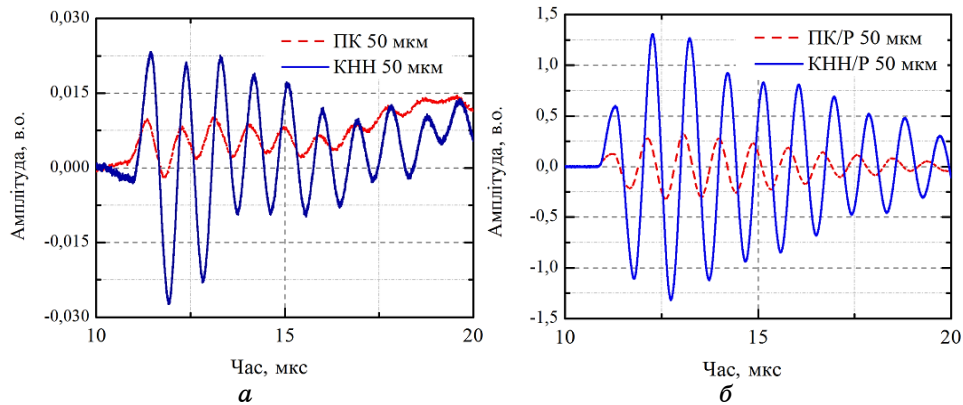
**Рис. 3.** Форми лазерно-ультразвукового відгуку для масивів кремнієвих нанониток (КНН) (а) різної товщини та композитних систем на їх основі (КНН/Р) (б).<sup>3</sup>

основі зображено на рис. 4. Як бачимо, спостерігається істотне зростання амплітуди лазерно-ультразвукового сигналу при створенні композиту шляхом додавання поверхневого шару рідини (на два порядки).

Як було показано раніше [16], при лазерному опроміненні композитної структури «поруватий кремній–рідина» (ПК/Р) спостерігається також збільшення амплітуди інформативного відгуку у порівнянні з відповідною характеристикою, одержаною для шару поруватого кремнію (ПК). Проте величина такого збільшення значно менша у порівнянні з приростом амплітуди у випадку створення композиту КНН/Р. З цією метою було виготовлено зразки поруватого кремнію з такими ж значеннями поруватості та товщини шару, як і у кремнієвих нанониток. Експериментально одержано (рис. 5) форми лазерно-ультразвукового відгуку для зразків ПК та КНН (а) та відповідні форми сигналу для композитів на їх основі ПК/Р та КНН/Р (б). Як можна бачити, в обох випадках амплітуда звукового сигналу від систем з нанонитками зростає в порівнянні з поруватим кремнієм. Так, при збудженні сигналу в системі «кремнієві нанонитки–підкладка» його амплітуда у 2,5 рази більша за амплітуду в системі «поруватий кремній–підкладка». У випадку створення композитної системи на основі КНН і ПК також спостерігається істотно більший приріст для системи КНН/Р. Збільшення сигналу зумовлено більшим коефіцієнтом оптичного поглинання у випадку КНН і, як наслідок, більшою часткою поглиненої енергії [19, 20]. Таку поведінку зумовлено специфікою структури досліджуваних наносистем — розгалуженої сітки в шарі поруватого кремнію та гладеньких прямих ци-



**Рис. 4.** Залежність амплітуди лазерно-ультразвукового відгуку від товщини масивів кремнійових нанониток (КНН) (кружечки) та композитних систем на їх основі (КНН/Р) (квадратики).<sup>4</sup>



**Рис. 5.** Форми лазерно-ультразвукового відгуку для зразків поруватого кремнію (ПК) та масиву кремнійових нанониток (КНН) товщиною 50 мкм (а) та композитних систем на їх основах (ПК/Р, КНН/Р) (б).<sup>5</sup>

ліндрів масиву кремнійових нанониток. В результаті особливостей морфології структури при використанні поруватого кремнію як матриці композиту відбувається істотне розсіяння звуку. Таким чином, можна стверджувати, що композити на основі кремнійових нанониток у випадку імпульсного збудження звукового відгуку є ефективною системою для генерації звуку.

#### 4. ВИСНОВКИ

В роботі представлено результати досліджень особливостей форму-

вання лазерно-ультразвукового відгуку у нанокompозитних системах на основі кремнію. Зразки кремнієвих нанониток були виготовлені методом металом індукованого щавлення монокристалічної кремнієвої підкладинки. Додатково для порівняння було виготовлено зразки поруватого кремнію з тією ж поруватістю методом електрохімічного щавлення кремнієвої підкладинки. Експериментальні дослідження показали істотний приріст амплітуди лазерного ультразвукового відгуку сформованого у композитній системі «кремнієві нанонитки–рідина» у порівнянні з ультразвуковим відгуком від вихідної пластини кремнію, покритої рідиною. Встановлено, що сигнал від шару кремнієвих нанониток вище у 2,5 рази, ніж сигнал від поруватого кремнію з цією ж самою товщиною та поруватістю. Це пов'язано зі збільшенням оптичного поглинання в шарі кремнієвих нанониток в силу ефекту 'light trapping'. Одержано, що сигнал від композитної системи «кремнієві нанонитки–рідина» перевищує сигнал від шару кремнієвих нанониток приблизно на два порядки, що пов'язано зі збільшенням коефіцієнту температурного розширення вказаної композитної системи.

Публікація містить результати досліджень, одержані в рамках НДР «Особливості фототермічних та фотоакустичних процесів в низькорозмірних напівпровідникових системах на основі кремнію» (№ державної реєстрації 0118U000242).

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. M. McCann and M. C. Forde, *Independent Nondestructive Testing and Evaluation Int.*, **34**, No. 2: 71 (2001).
2. K. Voitenko, V. Velechuk, M. Isaiev, A. Kuzmich, O. Lyashenko, O. Vlasenko, M. Melnychenko, E. Malyarenko, S. Zhelnakov, V. Lysenko, and R. Burbelo, *AIP Adv.*, **6**, No. 10: 105306 (2016).
3. R. Burbelo, D. Andrusenko, M. Isaiev, and A. Kuzmich, *Arch. Metall. Mater.*, **56**, No. 4: 1157 (2011).
4. S. S. Kelkar and T. M. Reineke, *Bioconjug. Chem.*, **22**, No. 10: 1879 (2011).
5. V. P. Zharov, E. I. Galanzha, E. V. Shashkov, J.-W. Kim, N. G. Khlebtsov, and V. V. Tuchin, *J. Biomed. Opt.*, **12**, No. 5: 051503 (2013).
6. S. Wang, J. Lin, T. Wang, X. Chen, and P. Huang, *Theranostics*, **6**, No. 13: 2394 (2016).
7. T. Schmid, *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**, No. 5: 1071 (2006).
8. M. Oksanen and J. Wu, *Ultrasonics*, **32**, No. 1: 43 (1994).
9. I. V. Blonskii, E. A. Eliseev, and P. M. Tomchuk, *Ukrainian Journal of Physics*, **45**, No. 9: 1110 (2000).
10. B. Hsieh, J. Kim, J. Zhu, S. Li, X. Zhang, and X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **106**: 021902 (2015).
11. R. J. Colchester, C. A. Mosse, D. S. Bhachu, J. C. Bear, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, B. E. Treeby, I. Papakonstantinou, and A. E. Desjardins, *Appl. Phys. Lett.*, **104**: 173502 (2014).



12. H. W. Baac, J. G. Ok, H. J. Park, T. Ling, S. Chen, A. J. Hart, and L. J. Guo, *Appl. Phys. Lett.*, **97**: 1 (2010).
13. Y. Hou, J. Kim, S. Ashkenazi, M. O. Donnell, and L. J. Guo, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 15 (2006).
14. R. J. von Gutfeld, *Ultrasonics*, **18**, No. 4: 175 (1980).
15. D. A. Hutchins, R. J. Dewhurst, and S. B. Palmer, *Ultrasonics*, **19**, No. 3: 103 (1981).
16. K. Voitenko, D. Andrusenko, A. Pastushenko, M. Isaiev, A. G. Kuzmich, and R. M. Burbelo, *J. Nano- Electron. Phys.*, **9**: 4 (2017).
17. M.-L. Zhang, K.-Q. Peng, X. Fan, J.-S. Jie, R.-Q. Zhang, S.-T. Lee, and N.-B. Wong, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 4444 (2008).
18. M. M. Orosco, C. Pacholski, and M. J. Sailor, *Nat. Nanotechnol.*, **4**: 255 (2009).
19. E. Garnett and P. Yang, *Nano Lett.*, **10**: 1082 (2010).
20. V. M. Aroutiounian, K. R. Maroutyan, A. L. Zatikyan, and K. J. Touryan, *Thin Solid Films*, **404**: 517 (2002).

---

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Faculty of Physics,  
64/13, Volodymyrs'ka Str.,  
UA-01601 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. SEM images of silicon nanowires arrays with thickness equal to 5.5  $\mu\text{m}$  (a), 50  $\mu\text{m}$  (b) and porous silicon with thickness equal to 50  $\mu\text{m}$  (c).

<sup>2</sup> Fig. 2. Schematic representation of the experimental setup for laser-ultrasound response study during pulsed laser irradiation.

<sup>3</sup> Fig. 3. Laser-ultrasound response shape of silicon nanowires arrays (SiNWs) (a) with different thicknesses and composite systems based on them (SiNWs/L) (b).

<sup>4</sup> Fig. 4. Dependence of the laser-ultrasound response amplitude on the thickness of the silicon nanowires' arrays (SiNWs) (circles) and composite systems based on them (SiNWs/L) (squares).

<sup>5</sup> Fig. 5. Laser-ultrasound response shape of porous silicon samples (PSi) and silicon nanowires arrays (SiNWs) with thickness equal to 50  $\mu\text{m}$  (a) and composite systems based on them (PSi/L, SiNWs/L) (b).