

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ У КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ФОТОАКУСТИЧНИМИ МЕТОДАМИ

У роботі представлені результати експериментального дослідження теплофізичних властивостей у композитах на основі поруватого кремнію фотоакустичним методом з газомікрофонною реєстрацією. Аналіз залежностей теплопровідності поруватого кремнію та композитів на його основі від поруватості показує, що морфологічні особливості поруватої кремнієвої матриці, які визначають тепловий опір між кремнієвими кристалітами, визначають теплопровідність поруватого кремнію. За допомогою методу критичної частоти отримано значення коефіцієнту теплопровідності досліджуваних структур від їх поруватості. Зафіксовано значне зростання величини теплопровідності композитів на основі поруватого кремнію із підвищенням поруватості, що дає змогу збільшувати потужність вибуху таких систем.

Ключові слова: вибухові речовини, поруватий кремній, питома площа поверхні, теплопровідність, фотоакустичне перетворення.

Актуальність теми. Наноструктурований поруватий кремній (PSi) та його різноманітні модифікації є перспективним матеріалом, який успішно застосовується в мікро-, нано-, оптоелектроніці, медицині, сенсориці тощо [1]. Даний матеріал має ряд унікальних властивостей, а саме високу питому поверхню [2], здатність до люмінесценції у видимій області спектрального діапазону [3], суттєве зниження теплопровідності по відношенню до монокристалічного Si [4–6] тощо. Власне, ці властивості зумовлюють широке застосування PSi.

Звернемо особливу увагу на те, що за рахунок великої питомої поверхні PSi при взаємодії з рядом окиснювачів він має високу реактивну здатність [7,8]. Звідси є зрозумілим широке прикладне використання композитів на основі PSi як запальних елементів, які можуть бути використані для оборонної промисловості [9]. Вибух таких систем на основі PSi може бути детонований температурними, механічними, або електричними полями, і вони є дешевою альтернативою широко вживаним запальним елементам, при цьому швидкість реакції та потужність вибуху композитів на основі PSi приблизно в 2 рази більші, ніж при детонації тринітротолуолу. Особливу увагу слід звернути на те, що сила вибуху таких композитів великою мірою залежить від питомої поверхні PSi, якості контакту поруватої матриці із окислювачем, та від теплофізичних властивостей композитної системи в цілому [10].

Постановка задачі. Метою даної роботи є експериментальне дослідження особливостей теплового транспорту в PSi та композитних матеріалів “PSi - рідина”. Модельним типом наповнювача, з міркувань техніки безпеки, використано технічне масло МБП-12, оскільки заповнення PSi даною рідиною не призведе до детонації отриманого композиту. Крім того, як буде показано нижче, даний метод дав можливість оцінити проникливість наповнювача в пори другого порядку [11], що важливо для збільшення активної питомої поверхні PSi, яка контактує з наповнювачем.

Основна частина. Досліджувані зразки PSi із різною величиною поруватості (48, 60 і 65%) були виготовлені за допомогою електрохімічного травлення поверхні монокристалічних (100)-орієнтованих, легованих бором із p^+ -типом провідності (питомий опір $0.01 \Omega \text{ см}$) кремнієвих пластин товщиною $l_{Si} = 500 \text{ мкм}$ у розчині концентрованої плавикової кислоти HF (49%) та чистого етанолу [12].

В процесі електрохімічного травлення поверхня Si при контакті з водними розчинами HF насичується воднем і стає хімічно інертною по відношенню до електроліту. Якщо на електроди подати різницю потенціалів, носії струму, в даному випадку “дірки” (h⁻) почнуть мігрувати до поверхні розділу Si - електроліт. При цьому атоми Si звільняються від блокуючих їх атомів Н та починають взаємодіяти з молекулами та іонами електроліту з поступовим відщепленням від структури в розчин HF. Якщо при цьому електроліз проводиться при відносно низькій густині струму, то кількості “дірок” не вистачає для організації суцільного фронту розчинення, і тому відбувається локальне розчинення Si на поверхні. Зародження пор в структурі починається у місцях, де присутні дефекти, або механічно напружених ділянках на поверхні тощо, причому варіювання густини струму дає можливість варіювати поруватість структури. З плином часу пори, які з’явилися на поверхні, продовжуватимуть своє зростання вглиб структури за рахунок дрейфу “дірок” до вершин пор, оскільки там напруженість електричного поля значно вища.

В роботі величина поруватості зразків варіювалась шляхом прикладання до монокристалічної кремнієвої пластини керованих за величиною густини струму та тривалості травлення (48% - 53 мА / см² на протязі 25 хв, 60% - 107 мА / см² на протязі 14 хв, та 65% - 153 мА / см² на протязі 12 хв). Композити “PSi – рідина” виготовлені шляхом нанесення на поверхню поруватого шару краплі технічного масла МБП-12, обсяг якої приблизно дорівнював об’єму пор.

Для визначення теплофізичних властивостей поруватого кремнію та композитів на його основі було обрано фотоакустичний (ФА) метод [13]. Як відомо, існує ціла низка ФА методів, які умовно поділяють на два класи – із прямою та непрямою реєстрацією інформативного відгуку. В основі даних методів лежить ФА ефект – явище генерації пружного збурення в середовищі при опроміненні його нестационарним електромагнітним випромінюванням.

У нашому випадку використано непрямий метод ФА реєстрації –газомікрофонний метод. Схема експериментального стенду наведена на рис.1. Формування ФА відгуку у такому випадку відбувається відповідно до моделі Розенцвейга – Гершо [14]: при опроміненні досліджуваного матеріалу (4) періодично-модульованим світлом, внаслідок наявності періодичного потоку тепла від поверхні досліджуваного зразка до прилеглого до його поверхні газу (3), відбувається періодична зміна тиску в газовому середовищі (2) ФА комірки, яка реєструється мікрофоном як ФА сигнал:

$$U(\omega) \sim p(\omega) = \int_0^{\infty} T(z, \omega) dz . \quad (1)$$

Для збудження ФА сигналу використано прямокутно-модульоване за інтенсивністю світло, джерелом якого був синій світлодіод (електрична потужність - 3 Вт). ФА відгук реєструвався за допомогою електретного мікрофону. Сигнал з мікрофона передавався на lock-in вольтметр, опорний сигнал для якого було взято безпосередньо з генератора.

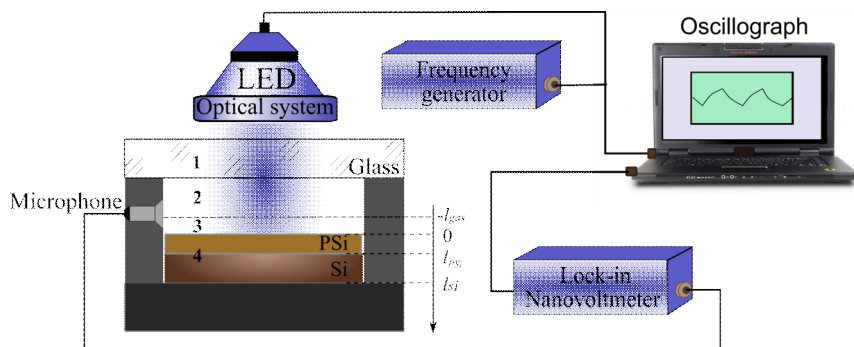


Рис. 1. Схематичне зображення експериментального стенду: 1 – оптично прозоре вікно, 2 – газове середовище всередині ФА комірки, 3 – прилеглий до зразку газ, 4 – досліджуваний зразок

Слід відмітити, що даний метод реєстрації забезпечує належні заходи безпеки та мінімізує ймовірність непередбачуваного процесу детонації досліджуваних композитів, оскільки їх нагрів при заданій потужності не перевищує сотих градусу ($\sim 0,01$ K), тому в перспективі існує можливість досліджувати навіть PSi, заповнений безпосередньо окислювачами.

Експериментально отримано амплітудно-частотні характеристики (АЧХ) ФА сигналу досліджуваних зразків в частотному діапазоні 20 – 1000 Гц (рис. 2). Похибки експериментальних досліджень обумовлені інструментальним фактором фотоакустичної комірки. На робочих частотах модуляції світла вони не перевищують 10% від загального сигналу. Завдяки великій кількості (>10) повторення досліджень статистична похибка даних не перевищує 5 – 10%.

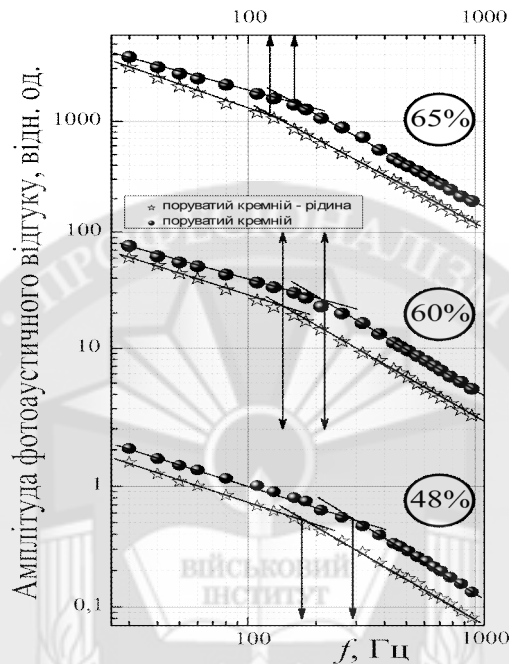


Рис. 2. Амплітудно-частотні характеристики для зразків PSi та композитів “PSi – рідина”. Стрілками показано значення критичної частоти відповідно для таких матеріалів

Для розрахунку теплопровідності зразків використано метод критичної частоти [15], відповідно до якого, величину теплопровідності визначають із значення температуропровідності, при якій довжина теплової дифузії зразку співпадає з його розмірами. Критична частота (f_c) відповідає так званому випадку переходу термічно “тонкого” зразка до термічно “товстого”. Значення f_c для кожної серії зразків оцінені із експериментально отриманих АЧХ (рис. 2).

При відомих значеннях критичної частоти величина температуропровідності та теплопровідності визначаються відповідно:

$$D_T = \pi \cdot f_c \cdot l^2 \quad \chi = D_T \cdot c \cdot \rho_{PSi} \quad (2)$$

де f_c – значення критичної частоти, l - товщина зразку, D_T – довжина теплової дифузії зразку, $\rho_{PSi} = \rho_{Si}(1-\varepsilon)$ - густина поруватого шару, ε - поруватість зразку, c – його питома теплоємність.

Отримані залежності теплопровідності PSi та композитів “PSi - рідина” від поруватості показані у табл. 1. Як видно з табличних значень, величина теплопровідності композиту “PSi - рідина” зростає до 2 разів у порівнянні з величиною теплопровідності зразків PSi. Крім того, різниця між цими величинами набагато більша, ніж власне теплопровідність масла (0,15 Вт/(м K)) і відчутно зростає зі збільшенням поруватості. Ці результати якісно узгоджуються з підходом, описаним раніше в [16].

Таким чином, збільшення теплопровідності в композитах на основі PSi пов’язане із заповненням пор другого порядку в даній структурі. Зі зростанням поруватості, можна

констатувати факт, що значну роль у зменшенні теплопровідності PSi відіграє збільшення теплових опорів між нанокристалітами кремнію.

Таблиця 1

Залежності теплопровідності PSi та композитів “PSi - рідина” від поруватості

Поруватість, %	Теплопровідність PSi, Вт/(м К)	Теплопровідність композитів “PSi – рідина”, Вт/(м К)
48	1,87	2,13
60	1,07	1,72
65	0,73	1,44

Висновки. В роботі досліджено теплофізичні властивості в наноструктурованому поруватому кремнію. За допомогою фотоакустичного методу із газомікрофонною реєстрацією експериментально розраховано амплітудно-частотні характеристики фотоакустичного відгуку зразків поруватого кремнію та композитів “поруватий кремній – рідина” із різною величиною поруватості та оцінено значення величини теплопровідності зазначених матеріалів.

Зафіксовано значне зростання теплопровідності композитів на основі поруватого кремнію у порівнянні з власне поруватим кремнієм. Відмітимо, що величина цього зростання збільшується із підвищенням поруватості. Якісна кореляція експериментально отриманих результатів із результатами модельного підходу показує, що таке підвищення пов'язане із заповненням пор другого порядку матриці. Збільшення теплопровідності безперечно є корисним фактором, оскільки воно призводить до пришвидшення процесу рівномірного розігріву всього об'єму досліджуваної системи. Аналіз залежностей теплопровідності поруватого кремнію та композитів на його основі від поруватості показує, що морфологічні особливості поруватої кремнієвої матриці, які визначають тепловий опір між кремнієвими кристалітами, визначають теплопровідність поруватого кремнію.

Врахування цього дає змогу збільшувати потужність вибухових систем на основі поруватого кремнію, що цілком може бути використано при розробці вибухових пристроїв в оборонній промисловості України як дешевої та ефективної альтернативи широко відомим вибуховим системам.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Föll, H., Carstensen, J. & Frey, S. Porous and Nanoporous Semiconductors and Emerging Applications. *J. Nanomater.* - 2006. - №2006. – С. 1–10.
2. Halimaoui, A. Determination of the specific surface area of porous silicon from its etch rate in HF solutions. *Surf. Sci.* - 1994. – №2584. - С. 550–554.
3. Cullis, A. G., Canham, L. T. & Calcott, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.* – 1997. -№82. – С. 909– 965.
4. Gesele, G., Linsmeier, J., Drach, V., Fricke, J. & Arens-Fischer, R. Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon. *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1997. №30. С. 2911–2916.
5. Isaiev, M., Tytarenko, A., Lishchuk, P., Andrusenko, D., Burbelo, R., et al. Thermal conductivity of partially amorphous porous silicon by photoacoustic technique. *Mater. Lett.* – 2014. – №128. – С. 71–74.
6. Alekseev, S., Andrusenko, D., Burbelo, R., Isaiev, M. & Kuzmich, A. Photoacoustic thermal conductivity determination of layered structures PS-Si: piezoelectric detection. *J. Phys. Conf. Ser.* – 2011. - №278, 012003. – С. 1-4.
7. Mason, B.A., Groven, L.J., Son, S.F. & Yetter, R.A. Combustion Performance of Several Nanosilicon-Based Nanoenergetics. *J. Propuls. Power.* – 2013. – №29. – С. 1435–1444.
8. Clément, D. et al. Highly explosive nanosilicon-based composite materials. *Phys. Status Solidi.* - 2005. – №202. – С. 1357–1364.
9. Пат. 2187888 Російська Федерація, МПК F 42 В 27/00, F 42 С 14/02, F 42 С19/00. Ручная граната / Борзов А.Б., Лихоеденко К.П., Цыганков В.Ю., Апресян А.М. ; заявитель патентообладатель Федеральное гос. бюджет. образовательное учреждение высшего профессионального образования

"Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана". - №2012158183/11; заявл. 29.12.2012 ; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 10.

10. Plummer, A. et al. The influence of pore size and oxidising agent on the energetic properties of porous silicon. Smart Materials V. – 2008. - №810453. – С. 1–10.

11. Lysenko, V., Vitiello, J., Remaki, B. & Barbier, D. Gas permeability of porous silicon nanostructures. Phys. Rev. E. – 2004. – №70. – С. 1-4.

12. Sailor, M. J. Porous Silicon in Practice. – 2012. – 249 С.

13. A. Rosencwaig. Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy. - 1980. - 310 С.

14. Rosencwaig, A. & Gersho, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. J. Appl. Phys. 1976. – №47. – С. 64-69.

15. Da Costa, A. C. R. & Siqueira, A. F. Thermal diffusivity of conducting polypyrrole. J. Appl. Phys. 1996. – №80. – С. 5579-5582.

16. Andrusenko, D., Isaiev, M., Tytarenko, A., Lysenko, V. & Burbelo, R. Size evaluation of the fine morphological features of porous nanostructures from the perturbation of heat transfer by a pore filling agent. Microporous Mesoporous Mater. – 2014. – №194. – С. 79–82.

Рецензент: д.т.н., проф. Ленков С.В., начальник научно-дослідного центру Військового інституту Київського національного університету імені Тараса Шевченка

д.ф.-м.н., с н.с. Бурбело Р.М., к.т.н., с.н.с. Горшколепов В.Б.,

к.т.н., доц. Глухов С.И., к.ф.-м.н. Исаев Н.В., Андрусенко Д.А., Лищук П.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ФОТОАКУСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В работе представлены результаты экспериментального исследования теплофизических свойств в композитах на основе пористого кремния фотоакустическим методом с газомикрофонной регистрацией. Анализ зависимостей теплопроводности пористого кремния и композитов на его основе от пористости показывает, что морфологические особенности пористой кремниевой матрицы, которые определяют тепловое сопротивление между кремниевыми кристаллитами, определяют теплопроводность пористого кремния. С помощью метода критической частоты получено значение коэффициента теплопроводности исследуемых структур в зависимости от их пористости. Зафиксировано значительный рост величины теплопроводности композитов на основе пористого кремния с повышением пористости, что позволяет увеличивать мощность взрыва таких систем.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, пористый кремний, удельная площадь поверхности, теплопроводность, фотоакустическое преобразование.

Prof. Burbelo R.M., Ph.D. Gorshkolepov V.B., Ph.D. Gluhov S.I.,

Ph.D. Isaev N.V., Andrusenko D.A., Lishchuk P.A.

THERMOPHYSICAL PROPERTIES STUDY OF POROUS SILICON BASED COMPOSITES BY PHOTOACOUSTIC TECHNIQUE

In the paper the results of experimental study of thermal properties in porous silicon based composites by photoacoustic gas-microphone method were introduced. Analysis of the dependence of thermal conductivity of porous silicon and composites on its basis on the porosity shows that the morphological characteristics of the porous silicon matrix, which determine the thermal resistance between the silicon kristalitamı determine the thermal conductivity of porous silicon. The critical frequency method was used for interpretation of the experimental results and for obtaining thermal conductivity dependence of the material as a function of its porosity. It was shown, that the increase of porosity on the porous silicon based composites causes the considerable growth of thermal conductivity value, which can be improved as the increase of explosive power in such systems.

Keywords: explosives, porous silicon, specific surface area, thermal conductivity, photoacoustic technique.