

# Fotoakustik Etki ile Gözenekli Silisyum Karakterizasyonu ve Gözeneklilik Durumuyla İlişkilendirilmesi

## Photoacoustic Effect for Porous Silicon Characterization and Relating to Porosity Factor

Faruk Baturalp GÜNAY<sup>1</sup>, Tevhit KARACALI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bilgisayar Mühendisliği Bölümü  
Atatürk Üniversitesi  
baturalp@atauni.edu.tr

<sup>2</sup>Elektrik-Elektronik Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi  
tevhith@atauni.edu.tr

### Özet

Fotoakustik temel olarak inceleme altındaki maddelere darbeli ve yönlendirilmiş ışık kaynakları tatbik ederek, çeşitli sensörler vasıtasıyla bu maddelerden elde edilecek akustik dalgaların değerlendirme sürecidir. Fotoakustik yöntemler ile maddelerin çeşitli özellikleri belirlenmektedir. Simülasyon niteliğindeki çalışmamızda gözenekli silisyumdan elde edilecek fotoakustik işaretin güç ve gözenekliliğin bu güç üzerindeki etkisi konu edilmektedir. Elde edilen gücün üzerinde boşluklu yapı, maddenin kalınlığı, termal yayınlılık gibi çeşitli özelliklerin rolü vardır. Simülasyon şartları ve ortamları MATLAB ortamında test edilmiştir. Simülasyon sonunda gözenekli silisyumun fotoakustik etkiye maruz bırakıldığında, gözenekliliği ile ters orantılı olarak fotoakustik dalga gücünün değiştiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Fotoakustik, Spektroskopi, Gözenekli Silisyum, Termal yayılım, Termal iletim

### Abstract

Photoacoustic is rating processes of acoustic waves are obtained from matters. These aforementioned materials are illuminated by oriented light sources. A Photoacoustic method assists to identify characteristics of matters which are observed. Thus, Photoacoustic spectroscopy is an important branch of photoacoustic methods. It's used for defining the characteristics of semiconductors. In this study, we made a simulation about photoacoustic signal power of porous silicon and signal power dependence to porosity. Many factors like porous structure, sample thickness, thermal diffusivity are related to photoacoustic signal and its power. Simulation conditions and ambient are tested with MATLAB software. In conclusion, inverse ratio is shown between photoacoustic signal power and porosity in this study.

Keywords: Photoacoustic, Spectroscopy, Porous Silicon, Thermal Effusivity, Thermal Conductivity

### 1. Giriş

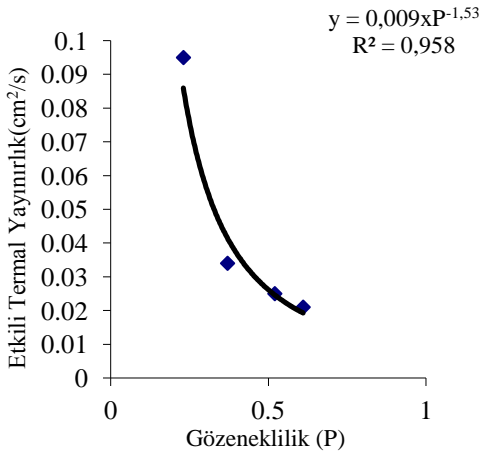
Malzeme karakterizasyonunda çeşitli spektral teknikler kullanılmaktadır. Foton spektroskopisi maddenin fotonlarla etkileşimini, yüksek düzeyli x-ışınlarından çok düşük düzeyli uzak kızıl ötesi fotonlara kadar tüm alanı inceleyerek madde hakkında önemli bilgiler edinmeyi temel alır [1].

1 KeV seviyesinin altındaki fotonlar için genel olarak iki çeşit spektroskopi mevcuttur. İlki inceleme altındaki maddeye uygulanan foton dalga boyunun fonksiyonu olarak maddeye gönderilen ışık miktarını ölçen geçirme ya da soğurma spektroskopisidir. Diğeri ise ilgili materyalin yüzeyinden yansıyan ışığın ölçüldüğü, yansıma spektroskopisidir [2]. Ancak söz konusu yöntemler, toz, amorf, jel gibi çeşitli organik ve inorganik maddelerin fiziksel durumları sebebiyle incelenmesine olanak vermemektedir. Materyallerdeki difüzyon ve ilgili zayıflama problemlerinden ötürü bu yöntemlerin kullanımı tercih edilemeyebilir. Bu durumları da göz önüne alarak fotoakustik (FA) Spektroskopi adındaki yeni teknik geliştirilmiştir. FA etki 1880 yılında Alexander Graham Bell tarafından keşfedilmiştir. FA etki, emilim ve bölgesel termal uyartıma bağlı olarak ışık ve akustik dalgalar arasındaki dönüşüm olarak tarif edilir. Örnek üzerine düşen seri darbeli ışık, örnek tarafından soğurulur ve enerjisel olarak ısı şeklinde yayılır. Söz konusu ısı çevreleyen ortamdaki basınç değişimine bağlı olarak elektret mikrofon, piezoelektrik mikrofon gibi cihazlar tarafından tespit edilen ses dalgalarına sebep olur [3]. Konuyla ilgili olarak, Rosencwaig, Gerscho ve Kreuzer yaptığı çalışmaların sonucunda 1970'li yıllarda konu hakkında önemli ilerlemeler sağlanmıştır [4].

### 2. FA Etkinin Gözenekli Silisyum üzerindeki etkisi

Gözenekli silisyum (GS), elektronikte yarıiletken devre elemanı temel malzemesi olarak kullanılan tek kristal silisyum kıymıktan elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile üretilir.

Optoelektronik, fotonik, kimyasal ve biyosensör gibi çok geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır[5]. GS'nin gözenekliliğini belirlemek bu uygulamalar için önem taşımaktadır. Gözenekliliği belirlemek için araştırmacılar çeşitli düzenekler kullanarak FA deneyleri yapmışlardır. Ayrıca gözenekli silisyum yapısı üzerindeki FA etkiyi bulmaya çalışırken, matematiksel yollar izlenmeye çalışılmış ve doğal olarak incelenmekte olan maddenin ve ortamın diğer bir deyişle havanın çeşitli parametrelerinin rakamsal değerleri göz önüne alınmıştır. Öncelikle, GS'nin gözenekliliğe göre değişen etkili termal yayınlık değeri bulunacaktır. Termal Yayınlık: Birim hacimdeki iletilen ısının, yine birim hacimdeki depo edilen ısıya oranı olarak ifade edilip  $\alpha$  ile sembolize edilir. Toyoda ve Shen'in [6] belirlemiş olduğu söz konusu yayınlık değerlerini gözeterek eğri uydurma yöntemleri ile grafiksel olarak termal yayınlık değerleri bulunabilmektedir. İlgili örnekler farklı anodizasyon zamanlarıyla (15 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk) olarak hazırlanmıştır. Sırasıyla etkili termal yayınlık değerleri 0.095,0.034,0.025,0.021  $cm^2/s$  olarak bulunurken, gözeneklilik değerleri ise 23%, 37%, 52%, 61% olduğu belirtilmiştir. Bu değerleri Şekil 1'de inceleyebilmekteyiz.



Şekil 1: Eğri uydurma yöntemleriyle elde edilen gözenekliliğe bağlı olarak değişen etkili termal yayınlık

Üstteki şekildeki grafikten de görüleceği üzere gözenekliliğe göre;

$$a_{eff} = 0,009 \times P^{-1,53} \quad (1)$$

fonksiyonu elde edilmektedir. Burada elde edilen termal yayınlık değerlerini bulduktan sonra aşağıdaki formülde kullanarak gözenekli silisyumun termal yayınlığını kullanarak  $a_1$  değerini bulabiliriz.

$$\frac{1}{a_{eff}} = \frac{1}{a_1} (x^2 + x(1-x) \frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1}) + \frac{1}{a_2} ((1-x)^2 + x(1-x) \frac{\rho_1 c_1}{\rho_2 c_2}) \quad (2)$$

Bu denklemde  $x=L1/L$  değeri, bir diğer ifadeyle gözenekli silisyum katman kalınlığının, gözenekli ve gözeneksiz silisyum toplam katman kalınlıklarına oranı bulunur. Denklem içindeki  $a_i, c_i$  ve  $\rho_i$  sırasıyla  $i$  maddesinin termal yayınlık, sabit basınçtaki özgül ısı ve yoğunluğunu ifade etmektedir. Denklemdeki (2) bazı sabit ve türevleri sıralayacak olursak  $a_2 = 0.89 \text{ cm}^2/s$ ,  $\rho_2 = 2.33 \text{ g/cm}^3, c_2 =$

$0.713 \text{ J/gK}$  olarak verilir. Ayrıca  $\rho_1 = (1-P)\rho_2$  olarak bulunurken,  $c_1 \approx c_2$  olarak farzedilir. Görüldüğü üzere gözeneklilik faktörünün ilk etkisi GS yoğunluğu üzerindedir. Termal yayınlıktan sonra termal iletim ise aşağıdaki denklem (3) ile bulunur.

$$a_i = \frac{k_i}{\rho_i c_i} \quad (3)$$

Üstteki denklemde (3), karşımıza çıkan bir bilinmeyen termal iletimdir. Kısaca termal iletim terimini açıklayacak olursak;

**Termal İletim:** Temel olarak maddenin ısıyı iletim kabiliyetidir. Bir diğer deyişle birim zamanda belli kalınlığa sahip bir tabaka alanı için bir Kelvinlik sıcaklık farkı oluşturmak amacıyla geçen ısı miktarı. ( $W/K$ )

**Termal Efüzivite:** İnceleme altındaki maddenin termal efüzivitesinin ölçümü, ortamla olan termal enerji alış-veriş kabiliyetinin ölçümüdür.

$$E_i = \sqrt{k_i \rho_i c_i} = \sqrt{k \rho c}_i \quad (4)$$

Denklem (4) sayesinde elde ettiğimiz termal iletim ve termal efüzivite değerlerimiz, aşağıda sonuç olarak elde etmeye çalıştığımız FA cevap denkleminin iki girdisini teşkil etmektedir. Burada GS örneğin kalınlığı sonuç için belirleyici öneme sahiptir. Yani, inceleme altındaki örneğin termal olarak ince veya kalın olmasına bağlı olarak elde edilen formüller ve sonrasındaki sonuçlar değişiklik gösterir.

$$\mu = \sqrt{2\alpha/\omega} \quad (5)$$

Örneğin kalınlığını  $l$  olarak sembolize ettiğimiz değer yukarıda formüle edilen termal yayılım değerinden (5) küçüklüğü ya da büyüklüğü örneğin termal olarak sırasıyla ince mi yoksa kalın mı olduğunu ifade etmektedir. Eğer, Bernini'nin [7] metoduyla mikrofon cevabı, hücrel rezonanslar gibi etkilerden bağımsız ve termal olarak kalın bir GS örneğin FA cevabı bulmak istersek;

$$\Delta p = A \frac{I_0 (1-R) a_g \frac{1}{2}}{i \omega E_p} \left[ 1 + \frac{\beta_p}{\beta_g} \left( \frac{a_p}{a_g} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (6)$$

Yukarıdaki denklemde (6) sırasıyla  $I_0, R, a_g, \beta_p$  ve  $\beta_g$  uygulanan ışın yoğunluğu, ortam yansıtıcılığı, hava ortamının termal yayınlığı, gözenekli silisyumun ve havanın termal yayılım katsayılarını ifade etmektedir. Burada  $I_0$  ve  $R$  faktörlerini etkileyen önemli parametreler sırasıyla uygulanan ışığın gücü, temas alanı ve özellikle  $R$  (yansıtıcılık) için dalga boyudur. Konuyu daha anlaşılır hale getirmek amacıyla Termal Yayılım Katsayısını açıklamak gereklidir.

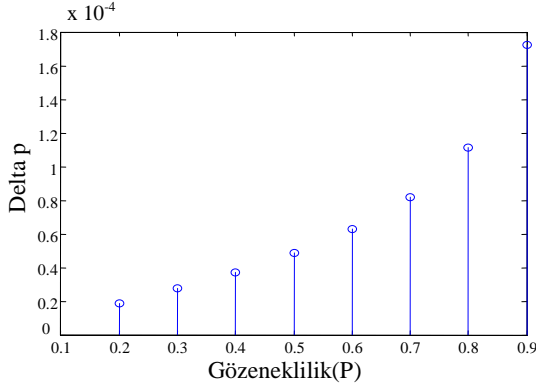
**Termal Yayılım Katsayısı:** Tüm maddelerin sabit basınç altında sıcaklıkları değiştikçe boyutları da değişir. Termal yayılım katsayısı sıcaklık değişimine karşı gelen madde boyutlarındaki değişim miktarını temsil eder. Hacimsel termal yayılım katsayısı en temel termal yayılım ölçüsüdür. Termal yayılım her yöne doğru gerçekleşirken, her yöne eşit yayılım ise izotropik termal yayılım olarak isimlendirilmektedir.

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (7)$$

Yukarıdaki formül hacimsel termal yayılımı sembolize etmektedir. Bu denklemde (6) gözeneklilik durumunu içinde barındırır.

$$\beta_p = (1 - P)\beta_g + P\beta_s \quad (8)$$

Yukarıdaki formül (8) bunu kanıtlarken,  $\beta_s$  külçe silisyum termal yayılım katsayısını ifade eder. Denklem (6) içindeki sabitler:  $\beta_g = 3.67 \times 10^{-3} \text{ 1/K}$ ,  $\beta_s = 9 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ ,  $R \approx 0.1$  (800 nm dalgaboyu),  $a_g = 0.024 \text{ cm}^2/\text{s}$  olarak verilmektedir.



Şekil 2: Gözenekliliğe bağlı olarak termal olarak kalın gözenekli silisyumdan elde edilen FA işaretler.

Bütün bunlardan yola çıkarak  $4\mu\text{m}$  kalınlığındaki PSi ve hemen altındaki  $400\mu\text{m}$  kalınlığındaki külçe (bulk) silisyum örnek yapısına, 800 nm dalgaboyuna sahip olan 1W gücünde lazer uygulayarak gözenekliliğin değişkenliği ile FA cevap genliğini birkaç örnekle grafiksel olarak Şekil 2'de gösterilmektedir. Söz konusu şekilde ait grafiğin eğri uydurma yöntemleriyle bulunmuş denkleme ise şöyledir.

$$\Delta p = 0.0089 \times e^{3.2777 \times P} \quad (9)$$

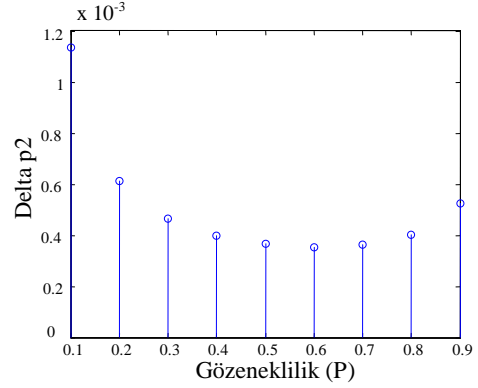
Yukarıdaki örnekteki formülasyon ve sonuç termal olarak kalın ( $l > \mu_p$ ) bir yapı içindir. Ancak termal olarak ince ( $l < \mu_p$ ) bir yapı için ise aşağıdaki denklem (10) ve elde edilen sonuçlar geçerli olacaktır.

$$\Delta p_2 = A \frac{I_0 (1-R) a_g^{1/2}}{i \omega E_p} \left[ \frac{1 + \frac{E_c}{E_p} \tanh(1+i) \frac{1}{\mu_p}}{\frac{E_c}{E_p} \tanh(1+i) \frac{1}{\mu_p}} + \frac{\beta_p}{\beta_g} \left( \frac{a_p}{a_g} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{1}{\cosh(1+i) \frac{1}{\mu_p}} \right) \right] \quad (10)$$

Bu denklemde ise  $E_c$  gözeneksiz silisyumun termal efuzivitesi olarak diğer denkleme (6) ek olarak ayrı bir parametre şeklinde yer alırken, aynı boyutlardaki ve gözeneklilik değerleriyle sözkonusu örnek için FA cevabın grafiksel değişimi aşağıda verilmektedir.

Konuyla ilgili vurgulanması gereken diğer bir nokta da, denklemin (10) bir matematiksel gerçeklik ifade etmesinin yanında, çoğunlukla konuyla ilgili 200-1000 Hz arasındaki frekanslarla yapılan çalışmalar için 500nm-50 $\mu\text{m}$  arasındaki GS örnekler genelde termal olarak ince yapıya sahip olup, söz konusu denklemin (10) kullanılması gerekliliğidir. Anlaşıldığı üzere, termal olarak ince bir örnek tabakasından, yapıya uygun denklem (10) ile daha yüksek genlik elde edilmiştir. Buradaki eğri uydurma yöntemlerinden faydalanılarak bulunan denklem (11) aşağıdaki gibidir.

$$\Delta p_2 = 0.003 \times P^{-0.4182} \quad (11)$$



Şekil 3: Gözenekliliğe bağlı olarak termal olarak ince gözenekli silisyumdan elde edilen FA işaretler

Ancak, yukarıdaki FA cevap gözenekliliğe göre değişen sadece bir zaman noktası için geçerli olan bir grafiştir. Diğer taraftan, bizim için gerekli bir bilgide zaman ekseninde süreklilik arz eden bir şekilde gözenekliliğe bağlı FA cevaptır. Elbette ki söz konusu değerleri hesaplamak üzere birden çok yöntem bulunmaktadır. Mesela, söz konusu yöntemlerin birinde bizim kullandığımız yöntemden ayrı olarak yanal ışın profili kullanılmaktadır. Bu değeri hesaplamak ve ayrıca değişken olabilecek bir zorlukla karşılaşmamak için daha basit başka bir yöntem kullanacağız.

Belirtilmesi gereken bir diğer husus, kullanılan formüllerde genel yöntemler ve sonucu tayin edici terimlerin benzerliğidir. Mesela örneğimiz olan GS içinde ışın huzmesinin kat ettiği yolun değişken olduğu zamana bağlı olan türev mevcuttur. Bununla beraber GS yüzeyine düşen hüzme gücü de sabit değer olarak alınır. Kullanacağımız formülün [8] küresel kabuk için (hacimsel) geçerli olduğunu da ayrıca vurgulamamız gerekir. Zamana göre FA basınç için öncelikle yukarıda da bahsetmiş olduğumuz yüzeye düşen gücü  $P_{max}$  olarak verirsek:

$$P_{max} = -P_{min} = \frac{\beta E_a v^2}{(2\pi)^{3/2} \sqrt{e c_p r_0^2 r}} \quad (12)$$

olur. Burada  $E_a$  olarak ifade ettiğimiz soğurulmuş enerji yoğunluğunu daha önce ışın yoğunluğu olarak göstermiş olduğumuz  $I_0$  ve soğurma sabiti  $\vartheta_a$ 'nın çarpımı olarak bulmaktayız.  $\beta$  ise Si'nin hacimsel termal yayılım katsayısını ifade etmektedir. Diğer taraftan  $r_0$  ise gözenekli katman içinde dikey olarak kat edilen maksimum yolu yani katmanın genişliğini,  $r$  ise istenilen zamanda kat edilen yolu ifade eder. Önemli olan temel parametrelerden biri olan  $v$  ise katman içinde yayılan sesin hızını ifade etmektedir. Bu hız  $\beta = \rho v^2$  yoluyla ulaşmaktayız.  $\rho$ 'nun yoğunluk değeri olduğunu tekrar hatırlatalım. Si için yaklaşık değer 6616 m/s olarak çıkmaktadır. GS'nin içinde hüzmenin kat ettiği yol ve zamanına göre bu basınçın değeri ise aşağıda verilmektedir.

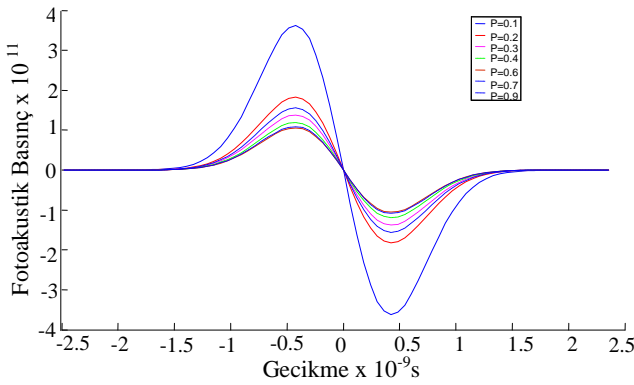
$$P(r, t) = -P_{max} \frac{\sqrt{2e} v}{r_0} \left( t - \frac{r}{v} \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{v}{r_0} \left( t - \frac{r}{v} \right) \right]^2 \right\} \quad (13)$$

### 3. Sonuç

Yukarıdaki denklemdeki (12) gecikme zamanına  $(t - \frac{r}{v})$  göre FA basınç cevabının grafiği (Şekil 4) aşağıda verilmektedir. Söz konusu grafikte basıncın arttığı (compression) kısım ve müteakip olarak azaldığı (rarefaction) kısım olmak üzere iki pik mevcuttur. İşaretteki artış ve basıncın düşmesi optik soğurma sabitine bağlı olarak değişmektedir. İlginçtir ki artan kısmın aşikârlığı karşısında azalan kısım üzerinde akademik çalışmalar kütleli eylemsizliği gibi fiziksel sebeplere karşın zıt yönde ama aynı büyüklükte iki artış kısmının varlığı gibi çalışmalar birbirini tamamlamayıp konu üzerinde bir soru işareti oluşturmaktadır.

Tekrar grafiğe bakacak olursak, büküm kısımları  $x = \sigma$  (varyansın karekökü) zamanında oluşur. Ayrıca tepeden tepeye aralığındaki zamanda:

$$\tau_{pp} = 2\sigma = 2^{1/2} r_0/v \quad (14)$$



Şekil 4: FA basıncın gözenekliliğe göre değişimi

olarak bulunmaktadır. Fark edildiği üzere, önceki denklemdeki (10) değerler ve gözeneklilik sonucu elde edilen değerler yukarıdaki denkleme (13) uygulanmış ve grafik (Şekil 4) ortaya çıkmıştır. Söz konusu şekle göre gözeneklilik oranı %10 iken elde edilen fotoakustik basınç değeri, %90 gözeneklilik oranı sonucu gözlenmiş olan değer yaklaşık dört katına denk gelmektedir. Ayrıca çalışma sonucunda, elde edilen grafikteki artış ve müteakip azalış profili, Boonsang and Dewhurst'un çalışması gibi farklı maddeler üzerinde yapılan incelemelerde elde edilmiş bir profil olarak karşımıza çıkmaktadır [9]. Bu yönüyle simülasyon diğer çalışmalarını doğrulayıcı niteliktedir.

### 4. Kaynaklar

- [1] Kuthirummal, N., " Listening to Nanomaterials: Photoacoustic Spectroscopy ", J. Chem. Educ., 86, 1238-1240, 2009.
- [2] Rosencwaig, A., Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1988
- [3] Bell, A.G., "On the Production and Reproduction of Sound by Light", American Journal of Sciences, Third Series, vol. XX, #118, October, 305-324, 1880.
- [4] Canham, L.T., "Properties of Porous Silicon", IET, 1997, London, ISBN: 978-0863415555

- [5] Spike, B.T., "The Photoacoustic Effect. ", Physics 325, April 21, 2006.
- [6] Shen, Q., Toyoda, T., "Dependence of thermal conductivity of porous silicon on porosity characterized by photoacoustic technique. ", Rev. Sci. Instrum. 74, 601, 2003.
- [7] Bernini, U., Maddalena, P., Massera, E., Ramaglia, A., "Photo-acoustic characterization of porous silicon samples", J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 1, 210-213, 1999.
- [8] Hoelen, C.G.A., de Mul, F.F.M., "A new theoretical approach to photoacoustic signal generation. ", J. Acoust. Soc. Am. 106 (2), August, 695-706, 1999.
- [9] Boonsang, S., Dewhurst, R.J., "Pulsed photoacoustic signal characterization incorporating near- and far-field diffraction effects. " Meas. Sci. Technol. 16, 885-899, 2005.