

Разработанная базовая конструктивная основа комбинезона прошла апробацию в промышленных условиях предприятия «Belaavis» г. Витебска, путем изготовления опытной партии изделий. Испытания мужских комбинезонов прошли у Сборной Вооруженных Сил Республики Беларусь по парашютному спорту и получили положительные отзывы.

©БНТУ

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТОЧНИКОВ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА БАЗЕ НИЛ ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКИ И ПОЛЯРИМЕТРИИ ГНУ «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Б.И.СТЕПАНОВА»**

*А.Г. АРТЕМЕНКОВА, В.В. БЕЗЪЯЗЫЧНАЯ, Е.Н. САВКОВА*

Research of sources of uncertainty of measurements of power characteristics of laser radiation on the basis of the «B.I. Stepanov Institute of physics National academy of sciences of Belarus», with use of installation for measurement of average power of continuous laser radiation and checking of measuring apparatuses of average power is carried out

Ключевые слова: лазерное излучение, неопределенность, эталон, энергетические характеристики

Объектом исследования является лазерное излучение и исследование источников неопределенности при измерении его энергетических характеристик.

Лазерное излучение – электромагнитное излучение испускаемое лазером, в оптическом диапазоне длин волн.

Появление лазеров позволило открыть новые научные и технические направления - голографии, нелинейной и интегральной оптики, лазерных технологий, лазерной химии, использование лазеров для управляемого термоядерного синтеза и других задач энергетики. Световой луч лазера имеет уникальные характеристики, которых не имеет ни один другой источник света. Световая точка, находящаяся на расстоянии нескольких десятков метров от лазера, имеет такой размер, как исходная точка или, по крайней мере, ее центр точно совпадает с центром самого лазерного луча.

Разнообразие и интенсивность применения лазеров в первую очередь определяется их точностью. Следовательно, возникает необходимость разработать его метрологическое обеспечение, поскольку это позволит повысить точность измерений, фокусировки и дозирования лазерного пучка с одной стороны, и доверие к результатам измерений, с другой стороны.

В работе рассмотрена исследовательская база НИЛ лазерной техники и поляриметрии ГНУ «Института физики им. Б.И.Степанова». Установка для измерения средней мощности непрерывного лазерного излучения и поверки средств измерений средней мощности лазерного излучения является инновационной разработкой ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси». Данная установка является необходимой составной частью технической основы метрологического обеспечения лазерной техники и не имеет отечественных аналогов. Она используется для калибровки лазерного оборудования, а следовательно, также подлежит калибровке, которая является составной частью метрологического контроля.

Проведены исследования источников неопределенности измерений энергетических характеристик лазерного излучения, из которых выявлено 8 влияющих. Исследование показало, что наибольший вклад в неопределенность измеряемых энергетических характеристик вносит неопределенность оценки погрешности установки для измерения параметров ослабителей лазерного излучения. На основании полученных данных, следует учесть наиболее влияющие факторы и уменьшать их действие, что позволит повысить точность измерений в будущем.

Значимость данных исследований обуславливается тем, что корректный учет всех источников неопределенности измерений дает возможность впоследствии получить достоверную информацию об измеряемой величине с заданным уровнем доверия и повысить точность измерений энергетических характеристик лазерного излучения. А это позволит развивать и расширять область применения лазерного излучения.

В результате проведенных исследований была разработана методика оценивания неопределенности.

©БГУИР

## **НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ СЕРЕБРО/ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

*К.В. АРТЕМЬЕВА, В.П. БОНДАРЕНКО*

Displacement technique was applied to deposit Ag on porous silicon (PS) template that provided a metal film nano-roughness. Morphology of the obtained samples was studied with scanning electron microscopy. The Ag layer presented

quasi-continuous film consisted of the particles of the diameter of 70–150 nm. An average distance between such NPs varied in the range 100-200 nm and the gaps between them were filled by nanoparticles (NPs) of the 15-25 nm diameter touched each other. The connection of the NPs should promote the plasmon coupling. Therefore, strong local field enhancement areas (so-called “hot spots”) appear. Raman spectra of samples impregnated with copper porphyrin (CuTMPyP4(%)) solution were taken and their dependences on the PS morphology and Ag deposition regimes were determined. The intensity of the SERS signal was estimated at 441,6 nm laser radiation from the amplitude of the 1366 cm<sup>-1</sup> line in the spectrum of CuTMPyP4(%) and the maximum was found from PS after 120 min of Ag deposition

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние, плазмоны, серебро, пористый кремний, электрохимическое анодирование

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучению и поиску путей использования металлических наноразмерных систем – плазмонных структур – в последнее время уделяется большое внимание. Одной из возможных областей применения плазмонных материалов является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), в которой они выступают в качестве активных поверхностей, так называемых ГКР-активных субстратов [1]. Недавно появились работы, авторы которых рассматривают металлизированный пористый кремний (ПК) в качестве одного из перспективных материалов ГКР [2,3]. Активные поверхности в этом случае формируются путем иммерсионного осаждения серебра на подложки ПК. Выбор ПК обуславливается особенностями его оптических и поверхностных свойств, которыми можно легко варьировать путем подбора параметров исходного монокристаллического кремния и режимов формирования пористых слоев. Уровень сигнала ГКР и чувствительность таких структур оказались сравнимыми с лучшими субстратами из коллоидного серебра и способными при этом длительное время сохранять свои свойства. Поэтому оптимизация методики формирования наноструктурированных серебряных пленок на поверхности мезопористого кремния для приготовления субстратов, обладающих стабильным высоким фактором усиления сигнала ГКР, представляет собой актуальное направление в сфере нанотехнологий. В этой связи необходимо установить закономерности формирования плазмонных структур из наночастиц серебра на поверхности ПК для выявления оптимальных параметров ПК и режимов осаждения серебра, позволяющих максимально усилить сигнал ГКР.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Нитрат серебра AgNO<sub>3</sub> (99.9999%), 45% водный раствор фтористоводородной кислоты HF (45%), этиловый (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) спирт применялись без дополнительной очистки. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода.

В качестве исходных подложек были использованы пластины монокристаллического кремния (Si) диаметром 100 мм, легированного сурьмой, с удельным сопротивлением (суд) 0.01 Ом•см и кристаллографической ориентацией поверхности (100). Предварительная очистка поверхности кремниевых пластин от органических загрязнений проводилась путем их выдержки в горячем (75°C) перекисно-аммиачном растворе (ПАР) в течение 10 мин. После чего пластины были высушены методом центрифугирования. Образцы, вырезали из пластины квадратной формы площадью 9 см<sup>2</sup>. Формирование ПК осуществлялось методом анодного электрохимического травления монокристаллического кремния в растворах на основе фтористоводородной кислоты. Непосредственно перед анодированием каждый образец кремниевой пластины был погружен на 30 секунд в 4,5% водный раствор фтористоводородной кислоты для удаления слоя естественного оксида кремния (SiO<sub>2</sub>). Затем образец размещали во фторопластовой ячейке с площадью активного отверстия 3 см<sup>2</sup>. Контакт к задней стороне образца Si пластины служил спектрально чистый графитовый диск. Катод представлял собой спираль из платиновой проволоки. Для формирования слоев ПК был использован электролит, состоящий из HF(45%), H<sub>2</sub>O и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, смешанных в объемном соотношении 1:3:1. Процесс анодирования проводили при плотности тока 100 мА/см<sup>2</sup> в течение 85 с. Такие режимы позволили получить слой мезопористого кремния толщиной 5 мкм, пористостью 72% и средним диаметром пор около 100 нм.

Для получения наноструктурированных пленок серебра образцы пористого кремния помещались в водный раствор AgNO<sub>3</sub> с добавлением этилового спирта. После образования на поверхности пористого кремния пленки серебра образцы тщательно промывались в этиловом спирте, а затем высушивались.

Процесс анодирования проводили при помощи потенцио/гальваностата AUTOLAB PGSTAT302.

Пористость ПК определялась гравиметрическим методом при помощи микроаналитических электронных весов Sartorius CP225D, обеспечивающих инструментальную погрешность измерений не более 10 мкг.

Морфологические и структурные параметры экспериментальных образцов Ag-ПК были изучены методом сканирующей электронной микроскопии на оборудовании Hitachi-4800.

### 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР СЕРЕБРО/ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Рассмотрим процесс иммерсионного осаждения серебра на внешнюю поверхность пористого кремния. На рисунке 1 представлены СЭМ фотографии поверхности образцов ПК, выдержанных в водном растворе 1 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 1М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в течение (а) 15, (б) 120 и (в) 180 мин при температуре 20°C. Видно, что для начальной стадии осаждения серебра характерно формирование на поверхности ПК отдельных частиц металла преимущественно сферической формы, зарождение которых в основном происходит на краях пор, что подтверждает факт повышенной реакционной активности областей нарушенной структуры кремния (см. рисунок 1, а). Диаметр частиц серебра колеблется в пределах от единиц до нескольких десятков нанометров. Расстояние между частицами составляет от 150 до 500 нм. Некоторые из них соединились между собой в цепочки, которые при дальнейшей выдержке образца в растворе до 120 мин (см. рисунок 1, б) превратились в агломераты неправильной формы, частично слившиеся между собой. Визуально, структура, представленная на рисунке 1 б, напоминает пористую серебряную пленку, в которой практически не наблюдается отдельно расположенных частиц металла.

Расстояние между неконтактирующими элементами агломератов металла колеблется от 30 до 100 нм, что на порядок ниже, чем в случае 15 мин осаждения. Более длительный иммерсионный процесс обусловил срастание агломератов серебра в крупные кристаллы с ярко выраженной огранкой (см. рисунок 1, в). Ориентируясь только на микрофотографию поверхности образца, трудно определить форму кристаллов, однако возможна оценка их поперечных размеров, которые варьируются в широких пределах от 100 до 1000 нм. Расстояние между кристаллами серебра значительно больше, чем между агломератами пористой пленки, представленной на рисунке 1, б.

В результате увеличения агломератов серебра в размерах происходит смыкание их границ в областях мелких полостей с образованием более крупной частицы. В результате увеличения массы частицы серебра, силы межатомного взаимодействия внутри нее возрастают настолько, что позволяют ей отделиться от соседних агломератов и в некоторой степени от подложки, срастаясь в кристалл с четкими гранями. На вновь открытую поверхность ПК начинают осаждаться атомы серебра, формируя вторичные частицы, размер которых в несколько раз меньше первичных. Наблюдаемое явление позволяет сделать вывод о том, что иммерсионное осаждение серебра на ПК протекает в соответствии с известным механизмом Вольмера-Вебера, согласно которому формирование тонких пленок происходит в результате роста островков вещества, силы межатомного взаимодействия внутри которых выше, чем с атомами материала подложки.

Анализ СЭМ фотографий поверхности экспериментальных образцов не позволяет выявить структурные особенности внутренней поверхности ПК после осаждения серебра, также как и объективно оценить форму и размеры частиц на внешней поверхности пористого слоя. В этой связи были сделаны и изучены СЭМ фотографии сколов образцов, представленных на рисунке 1. Рисунок 2 показывает микрофотографии сколов образцов Ag-ПК, приготовленных в результате выдержки ПК в водном растворе 1 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 1М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в течение (а) 15, (б) 180 мин при температуре 20°C. Визуальная оценка снимка позволяет говорить о том, что серебро осаждается на всю развитую поверхность ПК. Однако, на стенках пор количество частиц и их размеры значительно ниже, чем на наружной области кремниевого скелета. Очевидно, это связано с диффузионными ограничениями для реагентов внутри узких и длинных каналов пор. Частицы серебра на внешней поверхности ПК при выдержке 15 мин располагаются в большинстве случаев во входах в каналы пор и отделены друг от друга кремниевыми стенками (см. рисунок 2, а). Кристаллы, сформированные в результате длительного осаждения, представляют собой цилиндры и сферы правильной и сплюснутой формы. Для наиболее крупных кристаллов характерно наличие подобия пирамидки в верхней части, образованной пересечением нескольких граней.

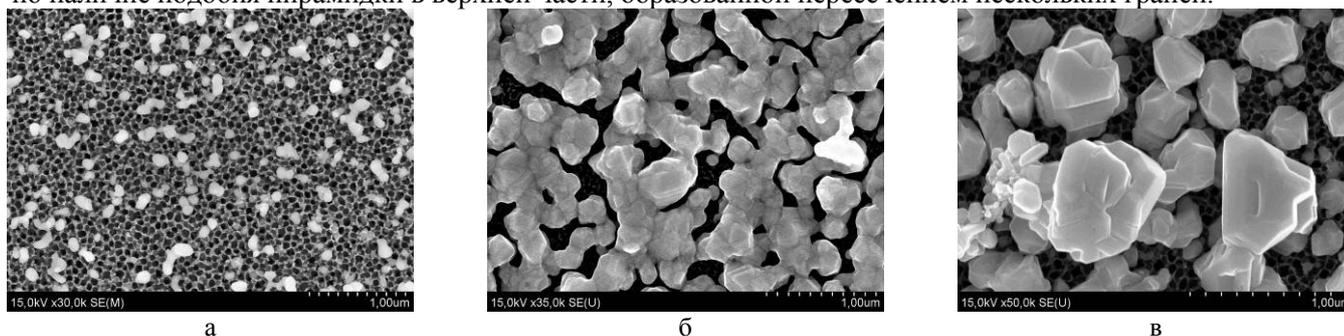


Рис. 1 – СЭМ фотографии поверхности образцов ПК, выдержанных в водном растворе 1 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 1М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в течение (а) 15, (б) 120 и (в) 180 мин при температуре 20°C

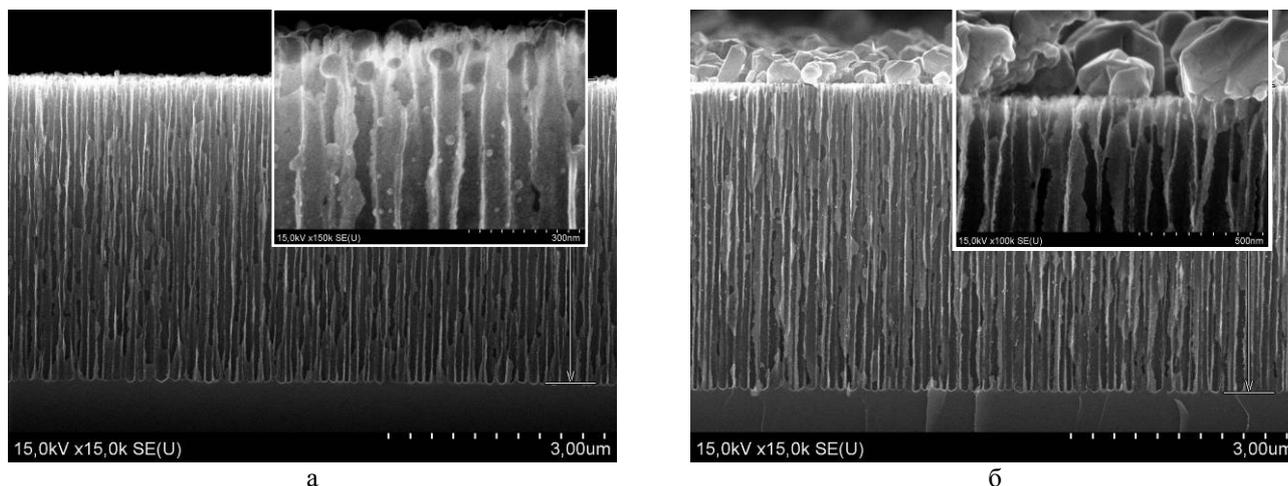


Рис. 2 – СЭМ фотографии сколов образцов ПК, выдержанных в водном растворе 1 мМ AgNO<sub>3</sub> и 1М С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН | в течение (а) 15 и (б) 180 мин при температуре 20°С

#### 4. ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР СЕРЕБРО/ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Было показано, что структурные параметры серебряных пленок, нанесенных на ПК в процессе иммерсионного осаждения, зависят от концентрации соли серебра в растворе, длительности осаждения серебра и температуры раствора. Для определения оптимальных режимов приготовления субстратов, обеспечивающих максимальное усиление сигнала ГКР, варьировались условия формирования наноструктурированных пленок серебра. Интенсивность сигнала ГКР оценивалась по амплитуде линии 1366 см<sup>-1</sup> в спектре CuTMPyP<sub>4</sub>.

В зависимости интенсивности ГКР от времени можно увидеть два максимума. С увеличением времени выдержки образцов пористого кремния в растворе наблюдается постепенный рост интенсивности сигнала ГКР до определенного момента (100–120 мин), после которого начинается спад и при времени осаждения около 180 минут появляется второй пик. Оба пика можно связать с механизмом роста пленок серебра на поверхности пористого кремния. В начале процесса осаждения (первые 15–20 мин) на поверхности ПК образуются маленькие нестабильные островки (кластеры), которые по мере роста постепенно стабилизируются до такой степени, что вероятность их роста превышает вероятность их растворения. На поверхности образца таких островков немного. На этой стадии наблюдаем наименьший уровень сигнала. Далее, в ходе увеличения размеров островков, происходит их слияние, в результате которого образуется несплошная пленка серебра. Этот этап соответствует второму пику на спектре гигантского комбинационного рассеяния. Дальнейший процесс слияния (коалесценции), протекающему согласно механизму созревания, приводит к образованию отдельных кристаллов серебра с достаточно четкими гранями. За счет этого высвобождается поверхность пористого кремния, которая может вновь давать электроны для восстановления серебра, а, следовательно, для образования новых островков металла. Поверхность такого образца становится сильно разрыхленной, с большим количеством острых граней кристаллов, а также впадин образованных на стыке кристаллов, островков. В этих местах возникают так называемые «горячие точки», в которых происходит локализация поверхностных плазмонов. Это позволяет получить значительное усиление сигнала гигантского комбинационного рассеяния, поэтому на спектре наблюдается второй пик. Впадины на спектре появляются в те моменты, когда степень покрытия внешней поверхности ПК достигает своего максимума, т.е. минимизируется количество «горячих точек», что способствует увеличению интенсивности сигнала ГКР.

При больших концентрациях  $3 \times 10^{-3}$  и  $10 \times 10^{-3}$  также наблюдается два пика. Во всех трех случаях интенсивность сигнала ГКР находится приблизительно на одном уровне. В ходе проведения экспериментов и исследования образцов методом ГКР-спектроскопии четко выявилась зависимость концентрации нитрата серебра в растворе от времени осаждения. Для концентрации серебра  $1 \times 10^{-3}$  М время варьировалось от 20, 40 до 280 минут, для  $3 \cdot 10^{-3}$  М от 10, 20 до 100 минут и для  $10 \times 10^{-3}$  М от 5, 10 до 50 минут. Анализируя СЭМ изображения образцов для 20°С, полученных при использовании раствора с концентрацией нитрата серебра  $1 \times 10^{-3}$  М, можно сделать предположение о природе двух пиков наблюдаемых на спектрах ГКР.

Как говорилось выше, частицы серебра на внешней поверхности ПК при выдержке 15 мин располагаются в большинстве случаев во входах в каналы пор и отделены друг от друга кремниевыми

стенками на достаточно большом расстоянии. Такое редкое расположение частиц серебра объясняет низкий уровень сигнала ГКР в этой области: нет «горячих точек».

С увеличением времени осаждения до 120 минут в результате роста размеров агломератов серебра происходит смыкание их границ с образованием цилиндрических и сферических частиц соединенных между собой. В этот момент времени наблюдается первый пик на спектрах ГКР. Далее силы межатомного взаимодействия внутри частицы возрастают настолько, что позволяют ей отделиться от соседних агломератов и в некоторой степени от подложки. Формируется кристалл с четкими гранями. В это время происходит спад интенсивности сигнала ГКР. На вновь открытую поверхность ПК начинают осаждаться атомы серебра, формируя вторичные частицы, размер которых в несколько раз меньше первичных. В этот момент фиксируется максимальный уровень сигнала на спектрах ГКР - второй пик.

Важной характеристикой ГКР-активных субстратов является предел детектирования, представляющий собой минимальную концентрацию исследуемого соединения, которая может быть зарегистрирована с помощью данного метода.

Для определения предела детектирования проведена серия экспериментов с ГКР-активными субстратами, на которые в течение 2 часов адсорбировались молекулы медного порфирина ( $\text{CuTMPyP4}$ ) из растворов с различной концентрацией этого аналита. Растворы готовились путем последовательного разбавления, начиная с исходного наиболее концентрированного раствора ( $1 \times 10^{-6}$  М). Предел детектирования ГКР-субстратов на основе нанокмозитов серебро/ПК, составил  $10^{-11}$  М аналита, что сравнимо с лучшими результатами для твердых ГКР подложек, представленными в литературе.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были разработаны и изучены ГКР-активные субстраты на основе посеребренного пористого кремния. Использование пористого кремния в качестве подложек для нанесения металлов из растворов для приготовления ГКР-активных субстратов позволило обеспечить достаточно высокую чувствительность аналитического метода ГКР, сравнимую с чувствительностью известных субстратов. Обнаружено, что пористая формообразующая структура ПК придала поверхности осаждаемого металла морфологию и размеры шероховатостей, необходимые для обеспечения высокого фактора усиления ГКР.

Исследованы закономерности роста островковых пленок серебра на ПК. Изучено влияние морфологии пористого кремния на осаждение серебра. Выявлено, что мезопористый кремний позволяет получать на поверхности слой серебра с наноразмерными шероховатостями.

Разработана методика получения нанокмозитных структур серебро/пористый кремний. Определено влияние концентрации нитрата серебра в растворе, температуры раствора для осаждения, а также время осаждения серебра на ПК. Были исследованы спектры гигантского комбинационного рассеяния на примере медного порфирина ( $\text{CuTMPyP4}$ ). Выявлены зависимости интенсивности сигнала ГКР от условий осаждения серебра на пористый кремний. Определено, что максимальное усиление достигается при концентрации нитрата серебра в растворе 3 мМ, а также при повышенной температуре ( $40^\circ\text{C}$ ).

## Литература

1. *Aroca, R.* Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy // Chichester: J. Wiley, 2006. P. 233
2. *Panarin, A.Yu., Terekhov, S.N., Kholostov, K.I., Bondarenko, V.P.* SERS-active substrates based on n-type porous silicon // Applied Surface Science. 2010. V. 256. P. 6969-6976.
3. *Panarin, A.Yu., Chirvony, V.S., Kholostov, K.I., Turpin, P.Y., Terekhov, S.N.* Formation of sers-active silver structures on the surface of mesoporous silicon // Journal of Applied Spectroscopy. 2009. V. 76. № 2. P. 280-287

©ПГУ

## ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОЛОМЕННЫХ И КОСТРОСОЛОМЕННЫХ ПЛИТ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

**А.В. БАЛЫШ, А.А. БАКАТОВИЧ**

Heat engineering parameters of boon-straw and straw slabs have been analyzed. The dependence of the change in the coefficient of insulating materials thermal conductivity on the outside temperature has been found out. The changes of the material humidity have been defined by the thickness of the heat insulation material

Ключевые слова: отходы растительные, стекло жидкое натриевое, плита теплоизоляционная, теплопроводности коэффициент.

Для изготовления теплоизоляционных материалов на основе растительного сырья различными исследователями предлагается использовать солому, костру, лузгу, стебли хлопчатника, конопли и т. д. [1 – 4].