

36. Нанопористые силикатные матрицы как основа композиционных материалов широкого применения

О. В. Андреева, Н. В. Андреева, А. О. Исмагилов, Е. П. Быков

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Представлены результаты исследования оптических свойств нанопористых силикатных матриц и рассмотрен ряд их практических применений: в качестве основы для создания капиллярных регистрирующих сред толщиной порядка миллиметра для голографии; в качестве вмещающей матрицы с частицами коллоидного серебра для создания сенсоров показателя преломления аналитов; в качестве подложки для получения поверхностно-усиленного сигнала гигантского комбинационного рассеяния (SERS).

Ключевые слова: Нанопористые силикатные матрицы, Серебросодержащие голограммы, Сенсоры показателя преломления аналитов, Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия.

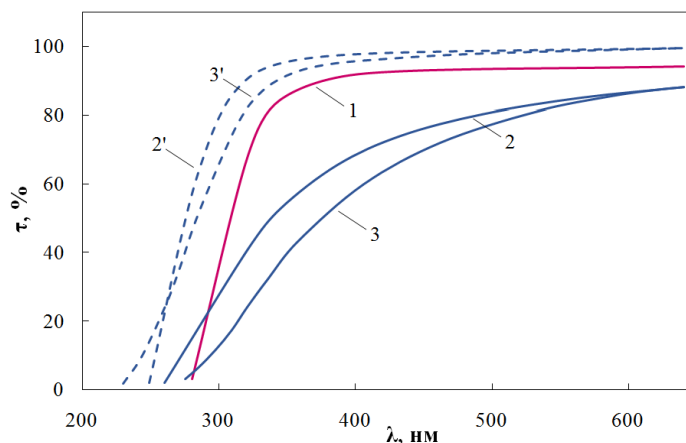
Цитирование: Андреева, О. В. Нанопористые силикатные матрицы как основа композиционных материалов широкого применения / О. В. Андреева, Н. В. Андреева, А. О. Исмагилов, Е. П. Быков // HOLOEXPO 2020 : XVII международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2020. — С. 220–224.

Светочувствительные регистрирующие среды для объемной голографии были созданы на основе принципа композиционной структуры с использованием в качестве жесткого каркаса нанопористых силикатных матриц (НПСМ). Жесткий каркас обладает высокими физико-механическими свойствами и обеспечивает безупрочность образцов толщиной несколько миллиметров. Светочувствительная композиция, располагается внутри каркаса и обеспечивает свойства, необходимые для получения голограмм [1].

Технология получения НПСМ, разработанная для создания высокоразрешающей регистрирующей среды, обеспечивает получение образцов НПСМ с высокой прозрачностью и пористой структурой, позволяющей формировать светочувствительную композицию (рисунок 1). Спектральное пропускание — важнейшая характеристика для образцов, используемых в оптическом эксперименте. В таблице 1 приведены и другие основные характеристики.

Особенностью подхода, аналогов которому до сих пор нет, является капиллярность полученных сред-композиатов: в готовом образце светочувствительная композиция жестко связана со стенками силикатного каркаса, но занимает только часть свободного объема пор и образец имеет сеть сквозных капилляров [2].

Были получены лабораторные образцы капиллярных сред с различными светочувствительными композициями, в том числе бихромированная желатина (БХЖ), хромированный поливиниловый спирт (ХПВС) и галогенидосеребряная композиция (AgHal). Наибольшее внимание привлекает AgHal-среда на основе НПСМ-17 (AgHal/НПСМ). Запись голограмм и пост-



1 — исходное стекло ДВ-1 (относительно воздуха), 2 — НПСМ-7, (относительно воздуха), пористость 26,3%, 3 — НПСМ-17 (относительно воздуха), пористость 50%, 2' — НПСМ-7 в иммерсии с $n = 1,43$ (относительно иммерсии), 3' — НПСМ-17 в иммерсии с $n = 1,43$ (относительно иммерсии)

Рис. 1. Спектры пропускания образцов толщиной 1 мм

Табл. 1. Характеристики образцов нанопористых матриц НПСМ-7 и НПСМ-17

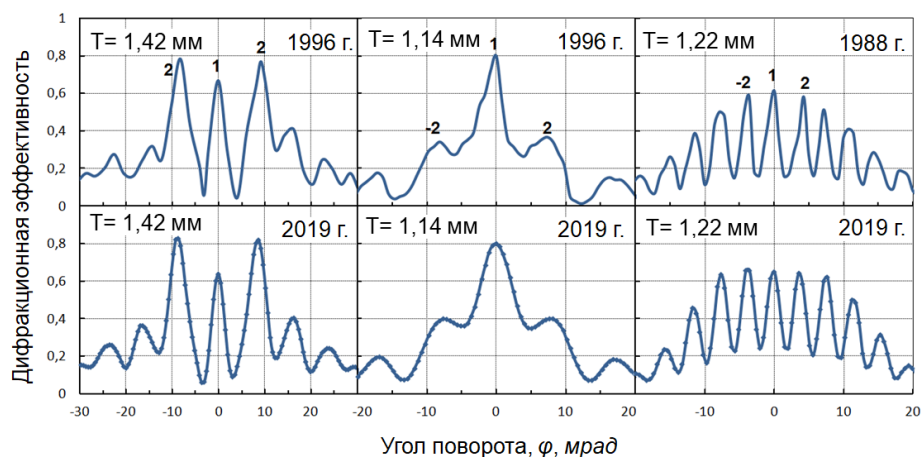
Характеристика	НПСМ-7	НПСМ-17
Средний размер пор, d , нм	7	17
Свободный объём образца ПС, %	26	52–54
Удельная поверхность пор, m^2/g	100–120	

экспозиционная обработка позволяют получать структуру голограммы в виде пространственного распределения наночастиц коллоидного серебра. Такие голограммы обладают полезными свойствами — высокой прозрачностью и фазовой модуляцией в ближней ИК-области спектра. При длине волны $\lambda = 1,5$ мкм были получены голограммы с ДЭ $\approx 50\%$. Проверка сохраняемости структуры таких голограмм была выполнена при использовании излучения видимого диапазона $\lambda = 633$ нм. Данные, приведенные на рисунке 2, демонстрируют неизменность структуры голограммы в течение нескольких десятков лет при хранении в офисном помещении.

Свойства голограмм и длительные сроки хранения информации позволяют считать среды AgHal/НПСМ перспективными для систем оптико-голографической архивной памяти.

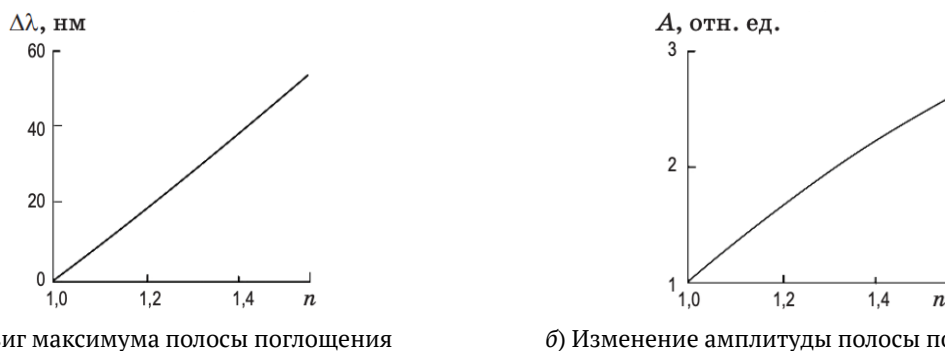
Нанопористые матрицы с частицами коллоидного серебра, сформированными из несветочувствительных солей серебра химическим способом методом прямой лазерной записи (Ag/НПСМ), были использованы в качестве сенсоров показателя преломления аналитов [3]. Преимуществом таких сенсоров является возможность использования малого количества аналита (единицы микролитров) для проведения исследований. Измеряя спектральный сдвиг полосы поглощения образца Ag/НПСМ при введении прозрачного аналита, можно определить его показатель преломления (рисунок 3).

Нанопористые силикатные матрицы — обладающие воспроизводимыми оптическими характеристиками и высокой биосовместимостью, показали свою перспективность в каче-



Верхний ряд — измерения после записи голограмм в 1988 г. и 1996 г.,
нижний — измерения после хранения в 2019 г.

Рис. 2. Контуры угловой селективности голограмм, полученных на образцах AgHal/НПСМ



а) Сдвиг максимума полосы поглощения

б) Изменение амплитуды полосы поглощения

Рис. 3. Расчетные зависимости сдвига (а) и амплитуды (б) плазмонной полосы поглощения серебряных наночастиц от показателя преломления аналита, заполняющего поры

стве подложки для получения поверхностно-усиленного сигнала гигантского комбинационного рассеяния (SERS) от аналита с известным рамановским спектром [5]. Подготовка матриц для использования в качестве подложки заключалась в напылении золотого слоя на одну поверхность матрицы. Процесс напыления золота производился методом магнетронного распыления в течение 1–9 минут, что составляло толщину до 150 нм. На рисунке 4 показан поверхностный рельеф образца НПСМ-7, полученный с помощью атомно-силового микроскопа с диаметром зонда 5 нм. В качестве аналита был выбран краситель Crystal Violet (Sigma Aldrich, USA), который имеет выраженный спектр комбинационного рассеяния (рамановский спектр). Как показывают экспериментальные данные, приведенные на рисунке 5 [5], продемонстрирована возможность использования обоих типов матриц для детектирования присутствия данного аналита в концентрации 10^{-6} – 10^{-7} .

В заключение следует отметить, что нанопористые силикатные матрицы, разработанные с целью создания безвсадочных капиллярных регистрирующих сред для объемной голографии, обеспечивающие высокие эксплуатационные качества таких сред, могут быть использованы гораздо шире. Показано, что объемные голограммы в нанопористых средах с галогени-

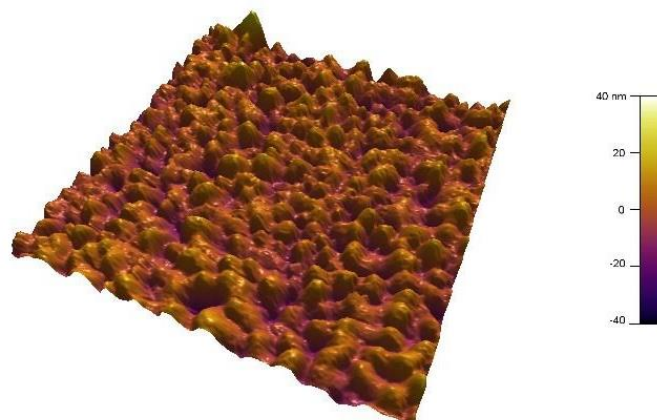


Рис. 4. Поверхностный рельеф нанопористой силикатной матрицы НПСМ-7

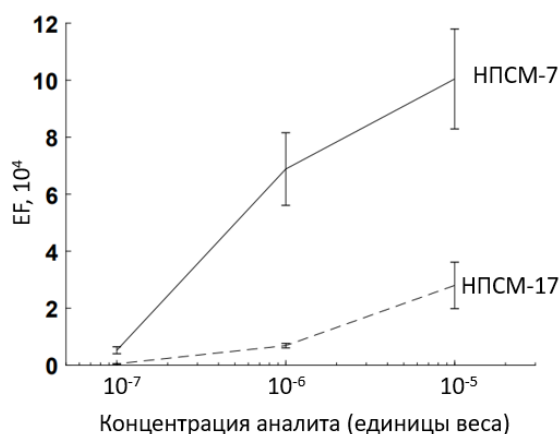


Рис. 5. Усиление сигнала комбинационного (рамановского) рассеяния за счет использования золотого напыления на поверхность матриц НПСМ-7 и НПСМ-17

досеребряной композицией, имеют длительный срок хранения и свойства, которые позволяют считать их перспективным материалом для систем оптико-голографической памяти. Кроме того, матрицы со сквозным характером наноразмерных пор являются удобным материалом для синтеза наночастиц, в том числе наночастиц металлического серебра, и могут быть использованы для создания различного рода сенсоров. Стабильность и воспроизводимость характеристик пористых матриц, а также наноразмерный характер внутренней структуры оказались очень полезны для использования НПСМ в качестве подложек для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии (SERS). Надеемся на новые использования полезных свойств и уникальных особенностей нанопористых силикатных матриц.

Список источников

- [1] Суханов, В. И. Объемные капиллярные регистрирующие среды со скрытым изображением / В. И. Суханов, М. В. Хазова, А. М. Курсакова, О. В. Андреева // Оптика и спектроскопия. — 1988. — Том 65. — №2. — С. 474–478.
- [2] Суханов, В. И. Запись объемных фазовых голограмм в светочувствительных системах с капиллярной структурой / В. И. Суханов, М. В. Хазова, О. В. Андреева, А. М. Курсакова, Т. С. Цехомская, Г. П. Роскова // Письма в ЖТФ. — 1988. — Том 14. — №12. — С. 1060–1063.

- [3] **Andreeva, O.** Light-sensitive Media-Composites for Recording Volume Holograms Based on Porous Glass and Polymer / O. Andreeva, O. Bandyuk // Holograms — Recording materials and Applications; Edited by Izabela Naydenova. — IntechOpen, 2011. — С. 45–70.
- [4] **Пшенова, А. С.** Пористые стёкла с наноразмерными частицами серебра как чувствительный материал для сенсоров показателя преломления аналитов / А. С. Пшенова, Д. А. Ключин, А. И. Сидоров, О. В. Андреева // Оптический журнал. — 2016. — Том 83. — №7. — С. 64–67.
- [5] **Ismagilov, A.** Influence of nanoporous silicate matrices surface nanoroughness on the SERS signal / A. Ismagilov, I. Schelkanova, A. Pandya, N. Andreeva, A. Douplik, O. Andreeva // International symposium fundamentals of laser assisted micro- & nanotechnologies: ABSTRACTS. — 2019. — P. 155.