



НАНОПОРИСТЫЕ СИЛИКАТНЫЕ МАТРИЦЫ: ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ОДНОРОДНОСТИ

NANOPOROUS SILICATE MATRICES: OPTICAL HOMOGENEITY PROBLEMS

А.О.Исмагилов¹, науч. сотр., (ORCID: 0000-0002-5844-2966), Н.В.Андреева¹, ассистент, (ORCID: 0000-0002-5523-837X), О.В.Андреева¹, д.т.н., доц., ст. науч. сотр., (ORCID: 0000-0003-3245-0762) / olga_andreeva@mail.ru
A.O.Ismagilov¹, Researcher, N.V.Andreeva¹, Assistant, O.V.Andreeva¹, Doct. of Sci. (Technical), Docent, Senior Researcher

DOI: 10.22184/1993-8578.2021.14.6.364.373

Получено: 11.09.2021 г.

В работе рассматриваются вопросы, связанные с методикой оценки оптического качества нанопористых силикатных матриц. Представлены результаты исследования образцов на разных этапах их изготовления при использовании метода цифровой голографической интерферометрии. Проведен анализ влияния силы тяжести на формирование пористой структуры в процессе химического травления.

The paper discusses issues related to the methodology for assessing the optical quality of nanoporous silicate matrices. The results of the study of samples at various stages of their manufacture using the method of digital holographic interferometry are presented. The gravity effect on the formation of a porous structure in the process of chemical etching was analysed.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время усложнение приборов и расширение сферы применения излучений оптического диапазона выдвигают новые требования к оптическим материалам и разработке технологий создания новых оптических материалов с заданными свойствами. Матричный принцип построения композиционных материалов входит в число перспективных.

Особое место среди пористых структур занимают нанопористые силикатные матрицы [1]. Нанопористые матрицы на основе силикатного стекла представляют собой совершенно особый, в своем роде уникальный, инструмент исследования физико-химических процессов в ограниченном объеме, соизмеримом с масштабом протекания процессов и размерами изучаемых объектов: ограниченность пространства и эффективный контакт со стенками пор обуславливают существенные особенности состояния вещества-наполнителя по сравнению со случаем его нахождения в свободном

объеме. Именно эта возможность определяет повышение интереса к нанопористым силикатным матрицам и является в настоящее время предметом разносторонних исследований [1–3].

Применение нанопористых силикатных матриц (НПСМ) в настоящее время, главным образом, связано с их прозрачностью в видимой области спектра и возможностью получения образцов оптического качества [1].

Исследование нанопористых матриц занимает определенную нишу в жизни научного сообщества. Для получения материала, который будет обладать необходимыми свойствами, важно разработать не только технологию получения образцов со стабильными и воспроизводимыми характеристиками, но и методы контроля качества изготавливаемых образцов. Как правило, существующие методы разработаны для характеристики качества оптических поверхностей. В то же время оптическое качество НПСМ определяет внутренняя

¹ Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия / ITMO University, Saint-Petersburg, Russia.



пористая структура образца, к характеристике которой не всегда напрямую применимы методы, разработанные для оценки оптических параметров однородных (сплошных) непористых материалов.

В работах [1, 3] показано, что оптическое качество образцов НПСМ определяют этапы химической обработки заготовок: кислотное травление и щелочное травление.

Целью работы является исследование оптического качества образцов после проведения необходимых этапов химического травления, разработанных для использования НПСМ в оптических экспериментах [3].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовались нанопористые силикатные матрицы, изготавливаемые из натриевоборосиликатного двухфазного стекла, образованного двумя взаимопроникающими фазами: химически нестойкой боратной и химически устойчивой кремнеземной. Для их получения использовались заготовки в виде полированных дисков диаметром 15 мм и толщиной 1 мм (возможно также использование плоскопараллельных пластин), изготовленные по отработанной технологии из двухфазного стекла ДВ-1, прошедшего стадию термообработки с разделением фаз и образованием ликвационных каналов.

Основными характеристиками образцов при их получении являются средний диаметр пор и объем образца, не занятый кремнеземным

каркасом (свободный объем пор). Средний диаметр пор наиболее востребованных образцов (НПСМ-17) составляет 17 нм. Свободный объем пор находится в пределах (48–58)% и зависит от времени проведения процедуры щелочного травления. При изготовлении нанопористых силикатных матриц соблюдался технологический регламент, позволяющий воспроизводить заданные характеристики НПСМ от партии к партии.

При изучении оптических свойств внутренней структуры прозрачных образцов наиболее распространенными и чувствительными являются интерферометрические методы, оценивающие состояние образца по его фазовым изменениям. В работе использован метод цифровой голографической интерферометрии (ЦГИ) [4]. Разработанная методика позволяла получать интерферограммы (ИГ) состояния образца на разных этапах изготовления НПСМ, осуществлять сравнение и анализ экспериментальных результатов.

Контроль оптической однородности образцов производился путем исследования их фазовых характеристик на экспериментальном стенде (рис.1).

Стенд предназначен для исследования фазовых трансформаций прозрачных объектов методом цифровой голографической интерферометрии (ЦГИ) и снабжен терминалом для обработки экспериментальных данных [4].

INTRODUCTION

Nowadays, the increasing sophistication of devices and the expansion of the scope of optical range radiation impose new requirements on optical materials and the development of technologies for creating new optical materials with given properties. The matrix principle of composite material construction is among the promising ones.

Nanoporous silicate matrices have a special place among porous structures [1]. Nanoporous matrices based on silicate glass are a very special

and unique tool for investigation of physical and chemical processes in a limited volume, commensurate with the scale of processes and size of objects under study: limited space and effective contact with pore walls cause significant features of filler material as compared with the case of its presence in a free volume. It is this possibility that determines the increasing interest in nanoporous silicate matrices and is currently the subject of various studies [1–3].

The current use of nanoporous silicate matrices (NPSMs)

is mainly due to their transparency in the visible region of the spectrum and the possibility of obtaining optical quality samples [1].

The research of nanoporous matrices occupies a niche in the life of the scientific community. In order to obtain a material that will have the desired properties, it is important to develop not only the technology for obtaining samples with stable and reproducible characteristics, but also quality control methods for manufactured samples. As a rule, the existing

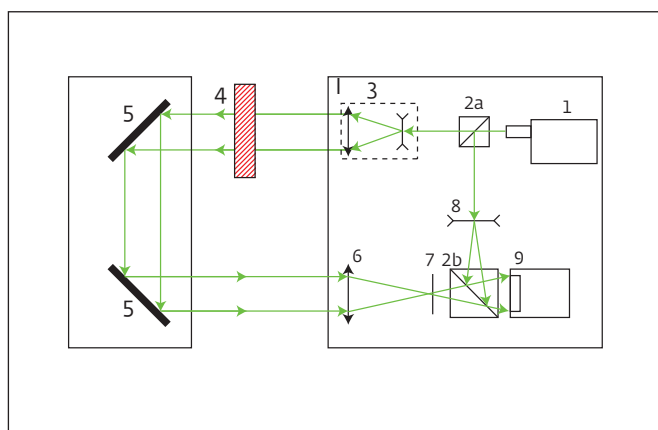


Рис.1. Экспериментальный стенд для исследования прозрачных объектов методом цифровой голографической интерферометрии: 1 – зондирующий лазер; 2a, 2b – светоделительные кубы; 3 – коллиматор; 4 – объект исследования; 5 – зеркальная поворотная система; 6 – входная линза; 7 – апертурная диафрагма; 8 – расширительная линза; 9 – приемная CMOS-матрица

Fig.1. Experimental bench for the study of transparent objects by DHI: 1 – probing laser; 2a, 2b – beam-splitting cubes; 3 – collimator; 4 – object under study; 5 – mirror swivel system; 6 – input lens; 7 – aperture diaphragm; 8 – expansion lens; 9 – receiving CMOS matrix

Узел объекта вынесен за пределы основной интерферометрической схемы, что дает возможность проводить исследование разных состояний одного и того же объекта при воздействии на него вне пределов интерферометра

по схемам: заготовка – контроль; кислотная обработка (НПСМ-7) – контроль; щелочная обработка (НПСМ-17) – контроль.

Узел объекта представляет собой кювету с водой, в которой устанавливается исследуемый образец. Образец располагается в центре объектного пучка перпендикулярно его центральному лучу. Интерференционный контроль представляет собой эксперимент по получению интерферограммы (ИГ) и включает получение двух цифровых голограмм H_1 и H_2 путем съемки двух кадров (экспозиция 1/1500 с) (один кадр), H_1 – голограмма с образцом (второй кадр), H_2 – голограмма без образца. В промежутке времени между кадрами обеспечивалось стабильное состояние условий съемки и отсутствие фазовых изменений в объектном пучке.

Интерферограмма, характеризующая состояние объекта создавалась с помощью программного обеспечения стенда путем вычитания голограммы H_2 из голограммы H_1 , с формированием развернутой по площади образца разности фаз с тангенциальным контрастом: ИГ = $H_1 - H_2$.

Каждая точка ИГ с координатами x, y в плоскости объекта характеризует изменение фазы объектного пучка $\phi(z)$ и вычисляется по формуле (1) [5]:

$$\Delta\phi = 2\pi \times \Delta(nl)/\lambda, \quad (1)$$

methods have been developed to characterize the quality of optical surfaces. At the same time, the optical quality of NPSMs is determined by the internal porous structure of the sample, and the methods developed for evaluating the optical parameters of homogeneous (indiscreet) non-porous materials are not always directly applicable to its characterization.

It has been shown in [1, 3] that the optical quality of NPSM samples is determined by the stages of chemical treatment of the blanks: acid etching and alkaline etching.

The aim of the work is to investigate the optical quality of the samples after the necessary chemical etching stages developed for the use of NPSM in optical experiments [3].

RESEARCH METHODS

In this work nanoporous silicate matrices made of sodium borosilicate two-phase glass formed by two interpenetrating phases: chemically unstable borate and chemically stable silica were used. To obtain them, blanks shaped as 15 mm dia. polished disks 15 mm and 1 mm thick were used (plane-parallel plates

can also be used), manufactured according to a proven technology from two-phase DV-1 glass, which underwent heat treatment with phase separation and the formation of liquation channels.

The main characteristics of the produced samples are the average pore diameter and the sample volume not occupied by the silica frame (free pore volume). The average pore diameter of the most popular samples (NPSM-17) is 17 nm. The free pore volume is in the range (48-58)% and depends on the time of the alkaline etching procedure. In



где λ – длина волны излучения в образце; $\Delta(nl)$ – изменение оптической толщины образца по оси z , n – средний показатель преломления образца, l – геометрическая (физическая) толщина образца.

Технологический режим получения НПСМ как основы объемных регистрирующих сред разрабатывался с целью создания матриц с характеристиками, равномерно распределенными по толщине образца [6]. Поэтому плоскопараллельные образцы (толщиной 1–4 мм) располагались во время химической обработки в положении, наиболее близком к вертикальному, чтобы обеспечить равномерность характеристик по толщине (в горизонтальном направлении). В настоящее время появилась необходимость характеризовать качество пористых матриц с точки зрения повышения оптической однородности по площади образцов изготавливаемых НПСМ.

Одной из главных задач исследования являлось определение влияния силы тяжести на результат проведения этапов химического травления заготовок. При установке на химическую обработку образцы ориентировались таким образом, чтобы действие силы тяжести по отношению к образцу всегда было направлено в одну сторону. Для того чтобы определить влияние силы тяжести на результат травления, перед щелочным травлением образец 1 был повернут на 180° относительно горизонтальной оси, а образец 2 был оставлен в прежнем положении.

Оптическое качество образцов НПСМ определяется как качеством заготовки, так и структурой пористого каркаса. Оптическое качество заготовки определяет оптическая однородность материала (исходное стекло ДВ) и качество оптико-механической обработки. Как правило, заготовка не имеет оптических неоднородностей показателя преломления. Качество механической обработки оптических поверхностей соответствует требованиям, которые предъявляются при обработке оптических деталей. Однако, небольшой размер образцов (до 50 мм) и малая толщина (1–3 мм) используемых образцов ограничивают возможности обработки, что приводит к наличию неконтролируемого угла между оптическими поверхностями, то есть к клиновидности образца.

К появлению неоднородностей показателя преломления приводит химическая обработка, формирующая пористую структуру. Пористые матрицы представляют собой неоднородную среду, которая состоит из двух компонентов – силикатного каркаса и свободного объема пор, который может быть заполнен воздухом (образец в воздушно-сухом состоянии), либо иммерсионной жидкостью с определенными характеристиками (показателем преломления и коэффициентом поглощения). Показатель преломления в данном случае представляет собой эффективный показатель преломления ($n_{эф}$) многокомпонентной среды, который определяется парциальными

the production of nanoporous silicate matrices the technological procedure was followed which allows of reproducing the specified characteristics of NPSM from batch to batch.

When studying the optical properties of the internal structure of transparent samples the most common and sensitive are interferometric methods that estimate the state of the sample by its phase changes. The method of digital holographic interferometry (DHI) was used in [4]. The developed method allowed of obtaining interferograms (IG) of the sample state at

different stages of NPSM manufacturing, to carry out comparison and analysis of experimental results.

The optical homogeneity of the samples was monitored by examining their phase characteristics at an experimental bench (Fig.1).

The bench is designed to study phase transformations of transparent objects by digital holographic interferometry (DHI) method and is equipped with a terminal for processing experimental data [4]. The object module is placed outside the main interferometric

scheme, which makes it possible to study different states of the same object when it is exposed outside the interferometer according to the scheme: blank – control; acid treatment (NPSM-7) – control; alkaline treatment (NPSM-17) – control.

The object module is a cuvette with water where the sample to be examined is placed. The sample is set in the centre of the object beam perpendicular to its central beam. Interference control presents an interferogram (IF) experiment and involves the acquisition of two digital holograms H1 and H2 by shooting



Таблица 1. Параметры исследуемых матриц при заполнении пор воздухом и водой после кислотного травления (этап 1, образец НПСМ-7) и после щелочного травления (этап 2, образец НПСМ-17)

Table 1. Parameters of the studied matrices when filled with air and water after acid etching (stage 1, sample NPSM-7) and after alkaline etching (stage 2, sample NPSM-17)

Образец Sample	Этап 1. Кислотное травление (НПСМ-7) Stage 1. Acid etching (NPSM-7)			Этап 2. Щелочное травление (НПСМ-17) Stage 2. Alkaline etching (NPSM-17)		
	$V_{\text{пор}}, \%$	$n_{\text{эф}}$ ($n_{\text{пор}} = 1$)	$n_{\text{эф}}$ ($n_{\text{пор}} = 1,33$)	$V_1, \%$	$n_{\text{эф}}$ ($n_{\text{пор}} = 1$)	$n_{\text{эф}}$ ($n_{\text{пор}} = 1,33$)
1	22,6	1,36	1,44	54,3	1,21	1,385
2	22,6	1,36	1,44	53,9	1,21	1,385

вкладами каждой составляющей, и для пористой матрицы с двумя компонентами вычисляется по формуле (2):

$$n_{\text{эф}} = V_{\text{пор}}n_{\text{пор}} + V_{\text{к}}n_{\text{к}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{пор}}$ – относительный свободный объем пор; $n_{\text{пор}}$ – показатель преломления наполнителя свободного объема пор (поры заполнены воздухом – $n_{\text{пор}} = 1$, поры заполнены водой – $n_{\text{пор}} = 1,33$); $V_{\text{к}}$ – относительный объем образца, занимаемый силикатным каркасом; $n_{\text{к}}$ – показатель преломления каркаса пористого образца ($n_{\text{к}} = 1,45$).

В качестве основного параметра для оценки оптической неоднородности использована

величина изменения по рабочей поверхности образца эффективного показателя преломления ($n_{\text{эф}}$), которая в работе обозначается Δn .

Измерение свободного объема пор производилось весовым методом – по разнице веса образца в воздушно-сухом состоянии и при его заполнении водой с последующим расчетом.

Эффективный показатель преломления образца, рассчитанный по формуле (2), представляет собой показатель преломления, усредненный по всему объему образца, то есть как по толщине образца, так и по его площади.

В табл. 1 приведены параметры исследуемых образцов в воздушно-сухом состоянии и при заполнении пор водой после каждого из этапов химического травления.

two frames (exposure 1/1500 s), one frame, H1 is a hologram with sample, the second, H2 is a hologram without sample. In the time interval between frames a stable state of imaging conditions and absence of phase changes in the object beam were ensured.

The interferogram, describing the state of the object, was created with the bench software by subtracting the hologram H2 from the hologram H1, with the formation of a phase difference expanded over the area of the sample with tangential contrast: $IG = H1 - H2$.

Each point of the IG with x,y coordinates in the object plane describes the phase change of the object beam $\phi(z)$ and is calculated by the formula (1) [5]:

$$\Delta\phi = 2\pi \times \Delta(nl)/\lambda, \quad (1)$$

where λ is the radiation wavelength in the sample; $\Delta(nl)$ is a change in optical thickness of the sample along the z-axis, n is the average refractive index of the sample, l is the geometric (physical) thickness of the sample.

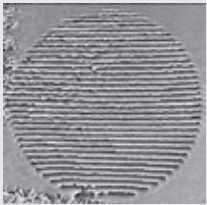
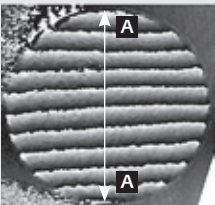
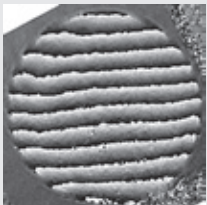
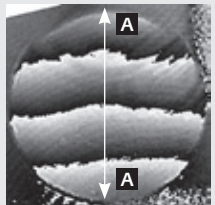
The technological mode of obtaining NPSM as the basis of

volumetric recording media was developed with the purpose of creating matrices with characteristics uniformly distributed over the sample thickness [6]. Therefore, the plane-parallel samples (1÷4 mm thick) were placed during chemical treatment in the position closest to vertical in order to ensure uniformity of characteristics along the thickness (in the horizontal direction). Now it became necessary to describe the quality of porous matrices in terms of improving the optical homogeneity over the area of samples produced by NPSM.



Таблица 2. Фазовая структура заготовок для исследуемых образцов дисков (№1 и 2): интерферограммы получены в воздушной среде и в водной среде

Table 2. Фазовая структура заготовок для исследуемых образцов дисков (№1 и 2): интерферограммы получены в воздушной среде и в водной среде

Образец Sample	В воздушной среде In air	В водной среде In water
1		
2		

Зависимости распределения пор по размерам после проведения этапов химического травления были определены путем экспериментального измерения изотерм адсорбции-десорбции паров этилового спирта (НПСМ-7) и паров ртути (НПСМ-17) [6]. Диаметры пор при

максимальном значении этой функции дали названия образцам, получаемым по данной технологии – НПСМ-7 и НПСМ-17.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Интерферограммы, характеризующие фазовую структуру исходных образцов-заготовок, приведены в табл.2.

Как видно из приведенных данных, интерференционные полосы в заготовках располагаются по площади образцов практически параллельно друг другу. Расстояние между полосами определяет клиновидность образца-заготовки. Следует отметить, что это расстояние по площади образца-заготовки практически не изменяется, что свидетельствует, как и следовало ожидать, о равномерности распределения показателя преломления сплошного образца среды по его объему.

Интерферограммы исследуемых образцов 1 и 2 после каждого этапа травления приведены в табл.3.

Отметим еще раз, что интерференционные полосы в заготовках расположены параллельно друг другу и расстояние между ними практически не изменяется по площади образца. В то же время после химической обработки структура интерферограмм изменяется – наблюдается искривление полос и уменьшение расстояния между ними в направлении силы тяжести. Такие изменения характерны как для НПСМ-7, так и для НПСМ-17. Изменение

One of the main aims of the study was to determine the effect of gravity on the result of the chemical etching steps of the blanks. When setting up the chemical treatment, the samples were oriented in such a way that the effect of gravity, with respect to the sample, was always directed in one direction. In order to determine the gravity effect on the etching result, sample 1 was rotated 180° around the horizontal axis before alkaline etching and sample 2 was left in the same position.

The optical quality of NPSM samples is determined by both

the quality of the blank and the structure of the porous frame. The optical quality of a blank is determined by the optical homogeneity of the material (source glass is DV) and the quality of the optical-mechanical processing. As a rule, the blank has no optical inhomogeneities of the refractive index. The quality of optical surface machining corresponds to the requirements for machining optical parts. However, the small sample size (up to 50 mm) and small thickness (1-3 mm) of the used samples limit the machining possibilities, which leads to the

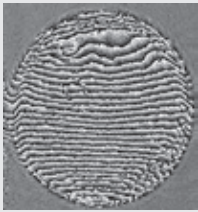
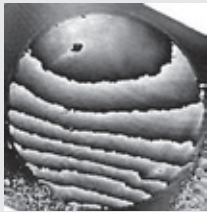
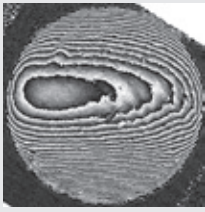
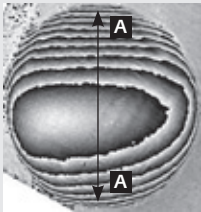
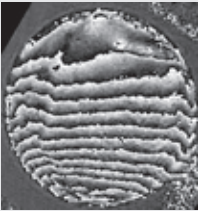
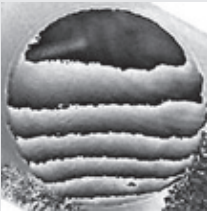
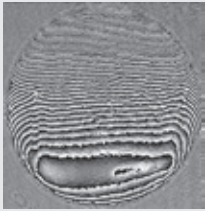
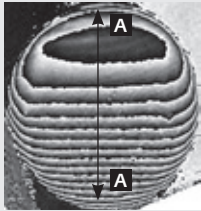
presence of an uncontrolled angle between the optical surfaces, i.e. to the wedging of the sample.

Appearance of refractive index inhomogeneities is caused by chemical treatment that forms a porous structure. Porous matrices are heterogeneous media that consist of two components – a silicate framework and a free pore volume, which can be filled with air (air-dry state sample) or with an immersion liquid with certain characteristics (refractive index and absorption coefficient). The refractive index in this case is the effective



Таблица 3. Фазовая структура образцов после кислотного травления (НПСМ-7) и щелочного травления (НПСМ-17), полученная в воздушной среде и в водной среде. Образец 1 на этапе щелочного травления ориентирован относительно направления силы тяжести (g) с поворотом на 180° по сравнению с положением при кислотном травлении

Table 3. The phase structure of samples after acid etching (NPSM-7) and alkaline etching (NPSM-17), obtained in air and in water. Sample 1 in the alkaline etching step is oriented relative to the direction of gravity with a 180° rotation compared to the position during acid etching

Образец Sample	НПСМ-7 в воздушной среде NPSM-7 in air	НПСМ-7 в водной среде NPSM-7 in water	g (z)	НПСМ-17 в воздушной среде NPSM-17 in air	НПСМ-17 в водной среде NPSM-17 in water
1	Верх Top  Низ Bottom	Верх Top  Низ Bottom	↓	Низ Bottom  Верх Top	Низ Bottom  Верх Top
2	Верх Top  Низ Bottom	Верх Top  Низ Bottom	↓	Верх Top  Низ Bottom	Верх Top  Низ Bottom

refractive index (n_{eff}) of the multicomponent medium, which is determined by partial contributions of each component, and is calculated for a porous matrix with two components according to formula (2):

$$n_{\text{эф}} = V_{\text{пор}} n_{\text{пор}} + V_{\text{к}} n_{\text{к}}, \quad (2)$$

where $V_{\text{пор}}$ is the relative free pore volume; $n_{\text{пор}}$ is the refractive index of the free pore volume filler (pores filled with air - $n_{\text{пор}} = 1$, pores filled with water - $n_{\text{пор}} = 1.33$); $V_{\text{к}}$ is the relative volume of the sample occupied by the silicate frame;

$n_{\text{к}}$ is the refractive index of the porous sample frame ($n_{\text{к}} = 1.45$).

The change in the effective refractive index, $n_{\text{эф}}$, which is denoted by Δn in the paper, is used as the main parameter for assessing optical heterogeneity.

The free pore volume was measured by the weight method - the difference in weight between the sample in the air-dry state and when it was filled with water, followed by a calculation.

The effective refractive index of a sample, calculated using formula (2), is the refractive index averaged over the entire

sample volume, i.e. over both the sample thickness and the sample area.

Table 1 comprises the parameters of the test samples in air-dry state and when filled with water after each of the chemical etching steps.

The pore size distribution relationships after the chemical etching steps were determined by experimental measurements of the adsorption-desorption isotherms of ethyl alcohol vapour (NPSM-7) and mercury vapour (NPSM-17) [6]. The pore diameters at the maximum value of this function



положения образца во время щелочной обработки (образец 1) по сравнению с его положением во время кислотной обработки приводит к достаточно причудливой форме интерференционной картины – появлению "впадины" в центре образца. Это свидетельствует о значительном влиянии силы тяжести на процессы растворения химически нестойкой фазы и аморфного (тонкодисперсного) кремнезема и выведения продуктов реакции из ликвационных каналов.

Важно подчеркнуть, что оптическая неоднородность пористых образцов обусловлена неравномерностью распределения свободного объема пор по объему образца. При этом толщина образца 1 не изменяется.

При рассмотрении интерферограмм, полученных в данной схеме (рис.1), расстояние между двумя интерференционными полосами соответствует разности фаз 2π . Эта величина определяет изменение среднего эффективного показателя преломления образца на его поверхности между двумя смежными полосами (табл.4). После проведения этапов химического травления расстояние между интерференционными полосами изменяется в направлении силы тяжести. Причем, уменьшение расстояния между полосами свидетельствует об увеличении Δn между ними и приводит к увеличению значений изменения показателя преломления на единицу длины в направлении силы тяжести.

Таблица 4. Величина изменений показателя преломления образца между двумя смежными интерференционными полосами ($\Delta n/2\pi$) на разных этапах изготовления НПСМ при исследовании их оптического качества методом ЦГИ на экспериментальном стенде (рис.1)

Table 4. The value of changes in the refractive index of the sample between two adjacent interference bands ($\Delta n/2\pi$) at various stages of NPSM preparation when examining their optical quality by DHI on the experimental bench (Fig.1)

Этап изготовления Preparation stage	$\Delta n/2\pi, 10^{-4}$	
	В воздухе ($n_{\text{пор}} = 1$) In air	В воде ($n_{\text{пор}} = 1,33$) In water
Кислотное травление (НПСМ-7) Acid etching	3,91	3,70
Щелочное травление (НПСМ-17) Alkaline etching	4,41	3,84

Например (см. табл.3), в центре образца 2 изменения фазы в 2π происходит на участке $\Delta z = 5$ мм, а на верхнем крае образца на участке $\Delta z = 0,2$ мм. Именно величина $\Delta n/d$ (d – расстояние между двумя интерференционными полосами) характеризует оптическую неоднородность образца, эффективный показатель преломления которой при его определении усреднен по объему.

gave names to the samples produced by these technologies – NPSM-7 and NPSM-17.

RESULTS

Interferograms describing the phase structure of the original blank samples are shown in Table 2.

As can be seen from the above data, the interference fringes in the blanks are arranged almost parallel to each other over the sample area. The distance between the fringes determines the wedge shape of the sample blank. It should be noted that this distance over

the area of the sample blank practically does not change, which indicates, as one would expect, the uniformity of the distribution of the refractive index of a solid medium sample over its volume.

Interferograms of test samples 1 and 2 after each etching step are shown in Table 3.

Note again, that the interference fringes in the blanks are parallel to each other and the distance between them practically does not change over the sample area. At the same time, after chemical treatment the structure of interferograms

changes – a curvature of fringes and a decrease in the distance between them in the direction of gravity are observed. Such changes are characteristic of both NPSM-7 and NPSM-17. The change in sample position during alkaline treatment (sample No.1) compared to its position during acid treatment results in a rather bizarre interference pattern – the appearance of a "trough" in the centre of the sample. This indicates a significant influence of gravity on the dissolution of chemically unstable phase and amorphous (finely dispersed) silica and the

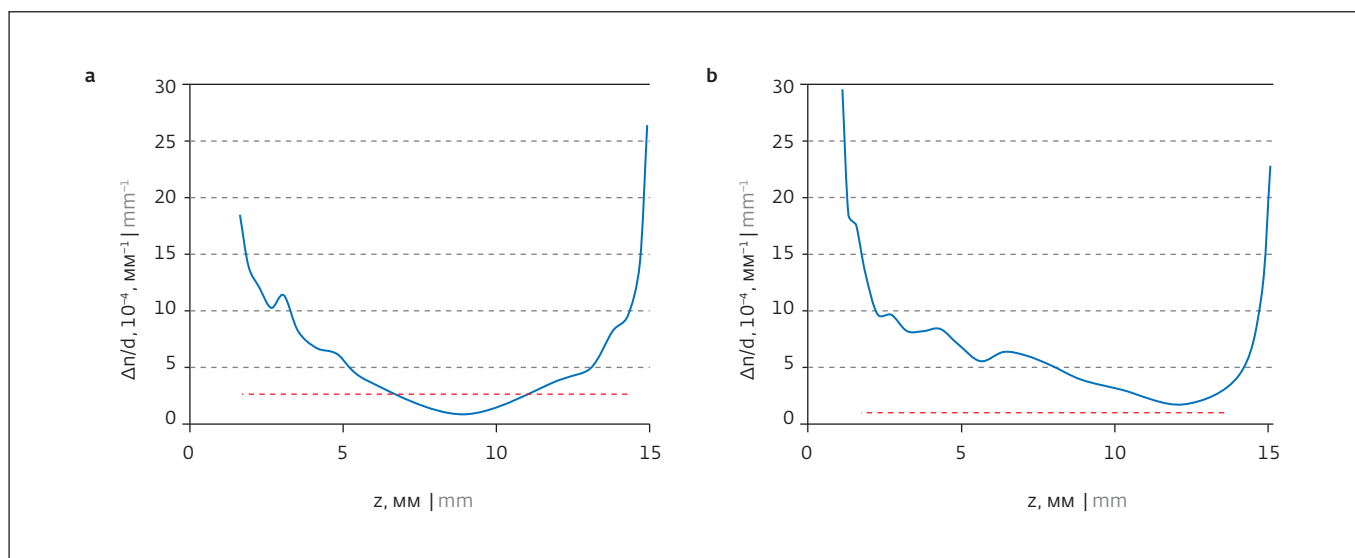


Рис.2. Изменение величины $\Delta n/d$ в сечении А-А образцов НПСМ-17 № 1 и 2 (см. табл.3): пунктирные линии – заготовки в водной среде, сплошные линии – образцы после полного цикла химической обработки в водной среде. Верх образца, $z = 0$, при его положении во время щелочного травления (НПСМ-17)

Fig.2. Change of value $\Delta n/d$, in section A-A of samples NPSM-17 No.1 and 2 (see table 3): dashed lines – blanks in aqueous medium, solid lines – samples after full cycle of chemical treatment in aqueous medium. Top of sample, $z = 0$, at its position during alkaline etching (NPSM-17)

На рис.2 показано изменение величины $\Delta n/d$ в сечении А-А исследуемых образцов. Важно отметить, что для образцов НПСМ-17, полученных при указанной геометрии химической обработки заготовок, заданной величиной оптической однородности (например, $\Delta n < 10^{-4}$), могут обладать только небольшие (несколько миллиметров) участки образца.

ВЫВОДЫ

В работе продемонстрировано значительное влияние силы тяжести на формирование пористой структуры силикатных матриц НПСМ и на распределение свободного объема пор по площади образца. Показано, что характер этого влияния не зависит от вида травления:

removal of reaction products from the liquation channels.

It is important, that the optical inhomogeneity of porous samples is due to the non-uniform distribution of the free pore volume over the sample volume. The sample thickness l does not change in this case.

When considering the interferograms obtained in this scheme (Fig.1), the distance between the two interference fringes corresponds to a phase difference of 2π . This value determines a change in the average effective refractive index of the sample on

its surface between two adjacent fringes (Table 4). After the chemical etching stages the distance between the interference fringes changes in the direction of gravity. Moreover, a decrease in the distance between the bands indicates an increase in Δn between the bands and results in an increase in the change in refractive index per unit length in the direction of gravity.

For example (see Table 3), in the centre of sample 2 a phase change of 2π occurs at $\Delta z = 5$ mm, and at the upper edge of the sample at

$\Delta z = 0.2$ mm. It is the value $\Delta n/d$ (d – distance between two interference fringes) that characterizes optical inhomogeneity of the sample which effective index of refraction, when determined by volume averaging.

Figure 2 shows the change of $\Delta n/d$ value in section A-A of the investigated samples. It is important to note that for NPSM-17 samples obtained with the specified geometry of the chemical treatment of blanks, only small (a few millimetres) sections of the sample may have a given value of optical homogeneity (e.g. $\Delta n < 10^{-4}$).

в направлении силы тяжести расстояние между интерференционными полосами уменьшается, что ведет к увеличению эффективного показателя преломления в нижней части образца, расположенного в рабочем объеме вертикально.

Оптическая неоднородность образцов обусловлена влиянием химического травления и связана с удалением легкорастворимой фазы, обогащенной окислами бора и натрия, при кислотном травлении, и удалением "вторичного" кремнезема из области разрушения боратной фазы при щелочном травлении.

Как показал проведенный анализ, количественные данные изменения показателя преломления на единицу длины достаточно высоки, и оптически однородными можно считать только отдельные участки рабочей площади образца.

Практически важным результатом является использование метода цифровой голографической интерферометрии для исследования оптического качества нанопористых силикатных матриц. Разработанная методика исследования оптических характеристик НПСМ может быть применена для контроля образцов при разработке технологических режимов получения НПСМ с заданными значениями оптической однородности.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Андреева О.В., Быков Е.П., Исмаилов А.О., Pandya A., Щелканова И.Ю., Андреева Н.В. Нанопористые силикатные матрицы для голографии и биомеди-

цины // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. № 4. С. 418–426.

2. Василевская Т.Н., Антропова Т.В. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. № 12. С. 2386–93.
3. Андреева О.В., Обыкновенная И.Е. Нанопористые матрицы НПС-7 и НПС-17 – возможности использования в оптическом эксперименте // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. Т. 1. № 1. С. 37–53.
4. Manukhin B.G., Gusev M.E., Kucher D.A., Chivilikhin S.A., Andreeva O.V. Optical diagnostics of the process of free liquid convection // Optics and spectroscopy. 2015. V. 119. No. 3. PP. 392–397.
5. Островский Ю.И., Бутусов М.М., Островская Г.В. Голографическая интерферометрия. М.: Наука, 1977. 339 с.
6. Суханов В.И. Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи // Оптический журнал. 1994. № 1. С. 61–70.
7. Андреева О.В., Обыкновенная И.Е., Гаврилюк Е.Р., Парамонов А.А., Кушнаренко А.П. Галогенидосеребряные фотоматериалы на основе пористых стекол // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 6. С. 37–45.

Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

CONCLUSIONS

This study demonstrates a significant influence of gravity on the formation of the porous structure of NPSM silicate matrices and on the distribution of a free pore volume over the sample area. It is shown, that the nature of this effect does not depend on the type of etching: in the direction of gravity the distance between the interference fringes decreases, which leads to an increase in the effective refractive index in the lower part of the sample located vertically in the working volume.

The optical heterogeneity of the samples is due to the

effect of chemical etching and is associated with the removal of the readily soluble boron and sodium oxide-rich phase during acid etching and the removal of "secondary" silica from the borate phase breakdown area during alkaline etching.

The analysis shows that the quantitative data on the change in refractive index per unit length is quite high and that only parts of the working area of the sample can be considered optically homogeneous.

The practically important result is in use of the digital

holographic interferometry for studying the optical quality of nanoporous silicate matrices. The developed method of investigation of optical characteristics of NPSM can be applied to control samples when developing the technological regimes of production of NPSM with specified values of optical homogeneity. ■

Declaration of Competing Interest.

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.