



Получено: 11.02.2022 г. | Принято: 17.02.2022 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.1.28.33>

Научная статья

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В.В.Залипаев¹, ст. науч. сотр., к.ф.-м.н, доц., ORCID: 0000-0002-5982-8983

Д.Ю.Кобцев¹, студент, ORCID: 0000-0002-9217-6286

Д.О.Зинченко¹, студент, ORCID: 0000-0002-7575-0565

О.В.Андреева¹, ст. науч. сотр., д.т.н., доц., ORCID: 0000-0003-3245-0762 / olga_andreeva@mail.ru

Аннотация. Предложена методика анализа структуры нанопористых матриц, основанная на компьютерном моделировании спектров пропускания путем стохастического анализа рассеяния волн с введением корреляционной функции случайных неоднородностей. Методика правильно описывает изменения пропускания нанопористых образцов в видимой области и ближнем ИК-диапазоне.

Ключевые слова: нанопористые силикатные матрицы, компьютерное моделирование, стохастический анализ, спектры пропускания и ослабления

Для цитирования: В.В.Залипаев, Д.Ю.Кобцев, Д.О.Зинченко, О.В.Андреева. Характеризация структуры нанопористых силикатных матриц оптическими методами. НАНОИНДУСТРИЯ. 2022. Т. 15, № 1. С. 28–33. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.1.28.33>

Received: 11.02.2022 | Accepted: 17.02.2022 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.1.28.33>

Original paper

STRUCTURE CHARACTERISATION OF NANOPOROUS SILICATE MATRICES BY OPTICAL METHODS

V.V.Zalipaev¹, Senior Researcher, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), docent, ORCID: 0000-0002-5982-8983

D.Yu.Kobtsev¹, student, ORCID: 0000-0002-9217-6286

D.O.Zinchenko¹, student, ORCID: 0000-0002-7575-0565

O.V.Andreeva¹, Senior Researcher, Doctor of Sci. (Tech), docent, ORCID: 0000-0003-3245-0762 / olga_andreeva@mail.ru

Abstract. A technique for analyzing the structure of nanoporous matrices based on computer simulation of transmission spectra by stochastic analysis of wave scattering with the introduction of a correlation function of random inhomogeneities is proposed. The technique correctly describes changes in the transmission of nanoporous samples in the visible and near-IR ranges.

Keywords: nanoporous silicate matrices, computer simulation, stochastic analysis, transmission and attenuation spectra

For citation: V.V.Zalipaev, D.Yu.Kobtsev, D.O.Zinchenko, O.V.Andreeva. Structure characterisation of nanoporous silicate matrices by optical methods. NANOINDUSTRY. 2022. V. 15, no. 1. PP. 28–33. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.1.28.33>

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия / ITMO University, Saint Petersburg, Russia



ВВЕДЕНИЕ

Нанопористые силикатные матрицы (НПСМ), получаемые из двухфазного боросиликатного стекла [1], представляют значительный интерес для ряда современных научно-технических направлений благодаря целому ряду полезных свойств. Образцы НПСМ в форме плоскопараллельных пластин обладают высокой прозрачностью в видимой и ближней ИК-областях спектра, высокой химической, термической, лучевой стойкостью и физико-механической прочностью близкой к свойствам сплошного силикатного стекла. Это обуславливает значительные перспективы их использования в оптическом эксперименте в качестве основы для создания оптических элементов различного назначения (например, оптофлюидных элементов [2-3]), а также для проведения исследований свойств веществ в наноразмерном диспергированном состоянии [4-5].

Для характеристики внутренней структуры прозрачных объектов зачастую используют оптические методы, разработанные для сплошных сред. Однако ключевой особенностью нанопористых сред является рассеяние, определяемое размером неоднородностей и их зависимостью от длины волны излучения [6-7].

Для характеристики свойств внутренней структуры НПСМ используют ряд параметров, среди которых наиболее важными, с точки зрения практического применения, являются размер пор и свободный объем образца, занятый порами (V_p). Величина V_p на практике определяется достаточно просто весовым методом [8] – по весу образца в воздушно сухом состоянии и при заполнении пор водой. В то же время определение размера пор (и распределения пор по размерам) представляет собой достаточно сложную научно-техническую задачу, которая в настоящее время решается методами порометрии и требует специального оборудования. Наиболее распространенной является БЭТ-методика (BET-method). Она заключается в нахождении площади поверхности твердого тела по адсорбции каких-либо веществ. При проведении измерений методами порометрии требуется диспергирование (измельчение) исследуемого образца. 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

INTRODUCTION

Nanoporous silicate matrices (NPSM) derived from biphasic borosilicate glass [1] are of significant interest for a number of modern scientific and technical fields due to a number of useful properties. NPSM samples in the form of plane-parallel plates possess high transparency in visible and near-infrared regions of spectrum, high chemical, thermal, radiation resistance and physical-mechanical strength close to the properties of solid silicate glass. This opens up significant perspectives for their use in optical experiments as the basis for the development of optical elements for various applications (e.g., optofluidic elements [2-3]) and for investigation of the properties of substances in the nanoscale dispersed state [4-5].

The optical methods developed for continuous media are often used to characterise the internal structure of transparent objects. However, a key feature of nanoporous media is scattering, which is determined by the size of non-uniformities and their wavelength dependence [6-7].

A number of parameters are used to characterise the internal structure properties of NPSM, among which the most important, from the point of view of practical application, are the pore size and the free volume of the sample occupied by pores (V_p). In practice, the value of V_p is determined quite simply by the weight method [8] – by the weight of the sample in air-dry state and when the pores are filled with water. At the same time, the determination of pore size (and pore size distribution) is a rather complex scientific and technical task, which is currently solved by methods of porometry, and requires special equipment. The most common is the BET-method. It consists in finding the surface area of a solid body by adsorption of some substances. In the case of porometry measurements, dispersion (grinding) of the sample in question is required. The study of nanoporous matrices occupies a niche in the scientific community activity. 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 the quality control methods applied to manufactured samples. As a rule, the existing methods are developed to characterize quality of optical surfaces. At the same time, the optical quality of NPSMs is determined by the internal porous structure of the sample which characterisation may not always be achieved by the methods developed for assessing the optical parameters of homogeneous (solid) non-porous materials.

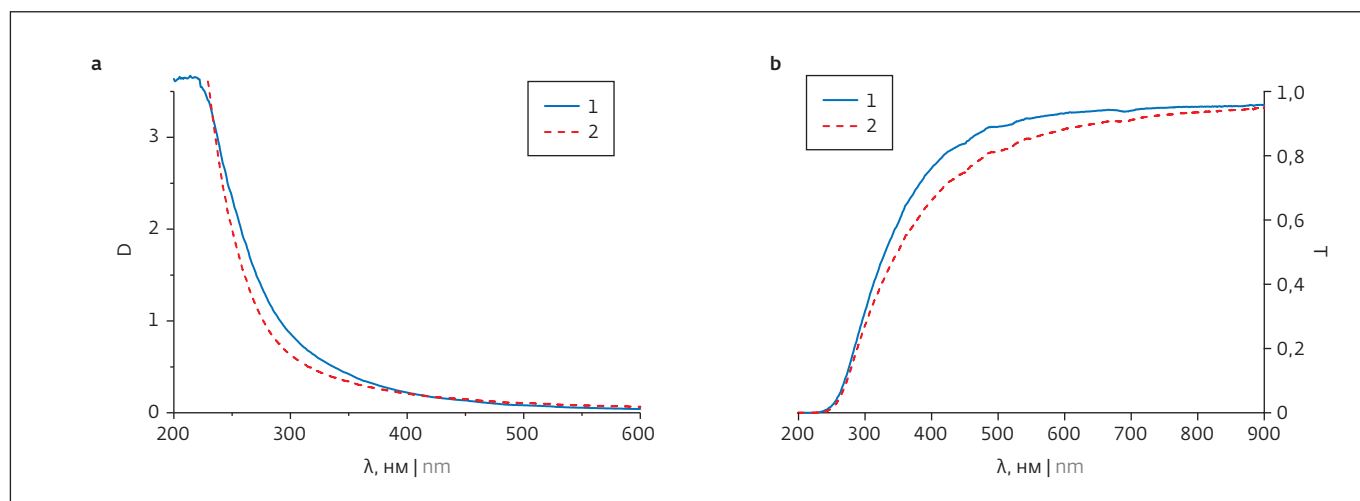


Рис.1. Оптические характеристики образцов НПСМ толщиной 1 мм: а – спектры ослабления; б – спектры пропускания. Образец 1 – сплошная кривая; образец 2 – штриховая кривая

Fig.1. Optical characteristics of 1 mm thick NPSM samples: a – attenuation spectra; b – transmittance spectra. Sample 1 – solid curve; sample 2 – dashed curve

же время оптическое качество НПСМ определяет внутренняя пористая структура образца, к характеристике которой не всегда применимы методы, разработанные для оценки оптических параметров однородных (сплошных) непористых материалов.

Кроме того, количество исследуемого вещества должно составлять, как правило, несколько граммов. Образцы НПСМ лабораторного изготовления имеют небольшие размеры, вес которых составляет десятые доли грамма, а получают их небольшими партиями [1]. Таким образом, вопрос неразрушающего контроля и соответствующих методик характеристики структуры НПСМ остро стоит при их изготовлении и использовании.

Данная статья посвящена описанию подхода, позволяющего решить эту задачу с использованием оптического измерения и математического моделирования соответствующих характеристик.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперимент. Измерения оптической плотности (D) и пропускания (T) образцов производилось на спектрофотометре Evolution 300 в диапазоне длин волн 200÷900 нм. Измерения проводились в воздушно-сухом состоянии образцов относительно воздуха. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с габаритами 15×20 мм и толщиной 1 мм. Рассматривались два типа образцов НПСМ-7 (образец 1) и НПСМ-17 (образец 2), которые различаются внутренней

в дополнение, количество вещества, подлежащего тестированию, должно обычно находиться в диапазоне нескольких граммов. Лабораторно изготовленные образцы НПСМ имеют небольшие размеры, вес которых составляет десятые доли грамма, и производятся небольшими партиями [1]. Таким образом, проблема неразрушающего тестирования и соответствующих методов для характеристики структуры НПСМ важна в их производстве и использовании.

В данной статье описывается подход к решению этой проблемы с использованием оптических измерений и математического моделирования соответствующих характеристик.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперимент. Оптическая плотность (D) и пропускание (T) образцов измерялись на спектрофотометре Evolution 300 в диапазоне длин волн 200÷900 нм. Измерения проводились в воздушно-сухом состоянии образцов относительно воздуха. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с габаритами 15×20 мм и толщиной 1 мм.

Два типа образцов НПСМ-7 (образец 1) и НПСМ-17 (образец 2), которые различаются внутренней пористой структурой, были исследованы [1]. На рисунке 1 показаны спектры ослабления (оптическая плотность) и пропускания для различных типов образцов. Как показано в [6-7], уменьшение пропускания образцов НПСМ с уменьшением длины волны излучения вызвано двумя основными причинами – поглощением компонентами начальной стеклянной структуры (силикатная структура) и рассеянием на пористой структуре. Как отмечено в цитируемых работах при $\lambda > 350$ нм, основным фактором уменьшения



пористой структурой [1]. На рис.1 приведены спектры ослабления (оптической плотности) и пропускания образцов разных типов. Как показано в работах [6-7], снижение пропускания образцов НПСМ при уменьшении длины волны излучения обусловлено двумя основными причинами - поглощением компонентами исходного стекла (силикатного каркаса) и рассеянием на пористой структуре. Как отмечается в цитируемых работах при $\lambda > 350$ нм, основной вклад в снижение пропускания образцов в видимой области спектра вносит рассеяние на пористой структуре. При $\lambda > 600$ нм образцы НПСМ обоих типов в воздушно-сухом состоянии обладают высокой прозрачностью, $T > 0,8$.

Теория. Математическая модель. Рассмотрим гауссов пучок при его нормальном падении на плоскопараллельную пластину, заполненную случайно-неоднородной средой. При прохождении через такой образец интенсивность пучка при выходе из пластины толщиной d определяется следующим образом:

$$I = I_0 t_1^2 t_2^2 e^{-\sigma_0 d}, \quad (1)$$

где I_0 - интенсивность пучка на входе, t_1, t_2 - коэффициенты прохождения пучка интерфейсов пластинки [9], которые определяются выражениями:

$$t_1 = \frac{2}{1 + \frac{n_{ef}}{n}}, \quad t_2 = \frac{2}{1 + \frac{n}{n_{ef}}}, \quad (2)$$

здесь n - оптический индекс рефракции внешней однородной среды по отношению к пластине, а n_{ef} - эффективный оптический индекс рефракции случайно-неоднородной среды. В результате диэлектрическая проницаемость случайно-неоднородной среды определяется как:

$$\epsilon = n_{ef}^2 (1 + 2\tilde{n}), \quad (3)$$

где \tilde{n} - случайная флуктуация оптического индекса рефракции случайно-неоднородной среды. Согласно [10], при описании рассеянного поля на случайных неоднородностях с помощью первого приближения Борна, коэффициент экстинкции σ_0 можно оценить с помощью гауссовой квадратичной функции корреляции (однородный и изотропный случайный процесс):

$$B(r) = \langle \tilde{n}^2 \rangle e^{-\frac{r^2}{2l_c^2}}, \quad (4)$$

где $\langle \tilde{n}^2 \rangle$ - средний квадрат флуктуации оптического индекса рефракции, а l_c - радиус корреляции. Следует заметить, что $\langle \tilde{n} \rangle = 0$. Тогда для данного случая

transmittance of the samples in the visible region of the spectrum is due to scattering on the porous structure. At $\lambda > 600$ nm, both types of NPSM samples in air-dry state have high transparency, $T > 0.8$.

Theory. The mathematical model. Let us consider a Gaussian beam at its normal incidence onto a plane-parallel plate filled with a randomly inhomogeneous medium. When passing through such a sample, the intensity of the beam, as it exits the plate of thickness d , is determined as follows:

$$I = I_0 t_1^2 t_2^2 e^{-\sigma_0 d}, \quad (1)$$

where I_0 - beam intensity at the inlet, t_1, t_2 - the beam coefficients of the plate interfaces [9], which are defined by the expressions:

$$t_1 = \frac{2}{1 + \frac{n_{ef}}{n}}, \quad t_2 = \frac{2}{1 + \frac{n}{n_{ef}}}, \quad (2)$$

where n - the refractive index of the external homogeneous medium in relation to the plate, and n_{ef} - effective optical refractive index of a randomly heterogeneous medium. As a result, the dielectric permittivity of a randomly inhomogeneous medium is defined as:

$$\epsilon = n_{ef}^2 (1 + 2\tilde{n}), \quad (3)$$

where \tilde{n} - random fluctuation of the optical refractive index of a randomly heterogeneous medium. According to [10], when describing the scattered field on random non-uniformities with the Born first approximation, the extinction coefficient σ_0 can be estimated with a Gaussian quadratic correlation function (homogeneous and isotropic random process):

$$B(r) = \langle \tilde{n}^2 \rangle e^{-\frac{r^2}{2l_c^2}}, \quad (4)$$

where $\langle \tilde{n}^2 \rangle$ - mean square of the fluctuation of the optical refractive index, l_c - correlation radius. It should be noted that $\langle \tilde{n} \rangle = 0$. So, in this case we get the extinction coefficient as follows:

$$\sigma_0^{(1)} = \sqrt{2\pi} \langle \tilde{n}^2 \rangle k^2 l_c \left(1 - e^{-2k^2 l_c^2} \right), \quad (5)$$

where $k = k_0(n_{ef})^{1/2}$, $k_0 = 2\pi/\lambda$ - is the wave number in a vacuum. Using the exponential correlation function, we obtain:

$$B(r) = \langle \tilde{n}^2 \rangle e^{-r/l_c}, \quad (6)$$



мы получим коэффициент экстинкции в следующем виде:

$$\sigma_0^{(1)} = \sqrt{2\pi} \langle \tilde{n}^2 \rangle k^2 l_c \left(1 - e^{-2k^2 l_c^2}\right), \quad (5)$$

при этом $k = k_0(n_{ef})^{1/2}$, $k_0 = 2\pi/\lambda$ – волновое число в вакууме. С помощью экспоненциальной функции корреляции получим:

$$B(r) = \langle \tilde{n}^2 \rangle e^{-r/l_c}, \quad (6)$$

для коэффициента экстинкции получим выражение:

$$\sigma_0^{(2)} = 2 \langle \tilde{n}^2 \rangle k^2 l_c \left(1 - \frac{1}{(1 + 4k^2 l_c^2)^2}\right). \quad (7)$$

В результате, можно предположить, что волновые зависимости спектров пропускания нанопористых образцов приблизительно описываются двумя зависимостями:

$$I_{1,2}(\lambda) = I_0 t_1^2 t_2^2 e^{-\sigma_0^{(1,2)} d}, \quad (8)$$

где I_0 – интенсивность пучка на входе, I_1 и I_2 – интенсивности пучков на выходе из среды при разных коэффициентах экстинкции.

Коэффициент пропускания T определяется следующим образом:

$$T_{1,2}(\lambda) = I_{1,2}(\lambda)/I_0. \quad (9)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведены измерения спектральных характеристик нанопористых силикатных матриц двух типов.

Спектры пропускания оптического излучения исследуемых образцов описаны при использовании зависимости (8). На рис.2 а, б приведены экспериментальные зависимости спектров пропускания оптического излучения нанопористых образцов 1 и 2 и две теоретические кривые $T_1(\lambda)$ и $T_2(\lambda)$, полученные при следующих значениях параметров математической модели: $n_{ef} = 1,275$, $\langle \tilde{n}^2 \rangle = 0,39$, $l_c = 0,001$ нм и $\langle \tilde{n}^2 \rangle = 0,17$, $l_c = 0,0009$ нм для образца 1, $n_{ef} = 1,225$, $\langle \tilde{n}^2 \rangle = 0,4$, $l_c = 0,0012$ нм и $\langle \tilde{n}^2 \rangle = 0,22$, $l_c = 0,00095$ нм для образца 2. Как видно из приведенных данных, обе рассчитанные кривые $T_1(\lambda)$ и $T_2(\lambda)$ хорошо описывают экспериментальную зависимость.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предложенный подход описания нанопористой силикатной матрицы как случайно-неоднородной среды позволяет при соответствующем подборе параметров математической модели

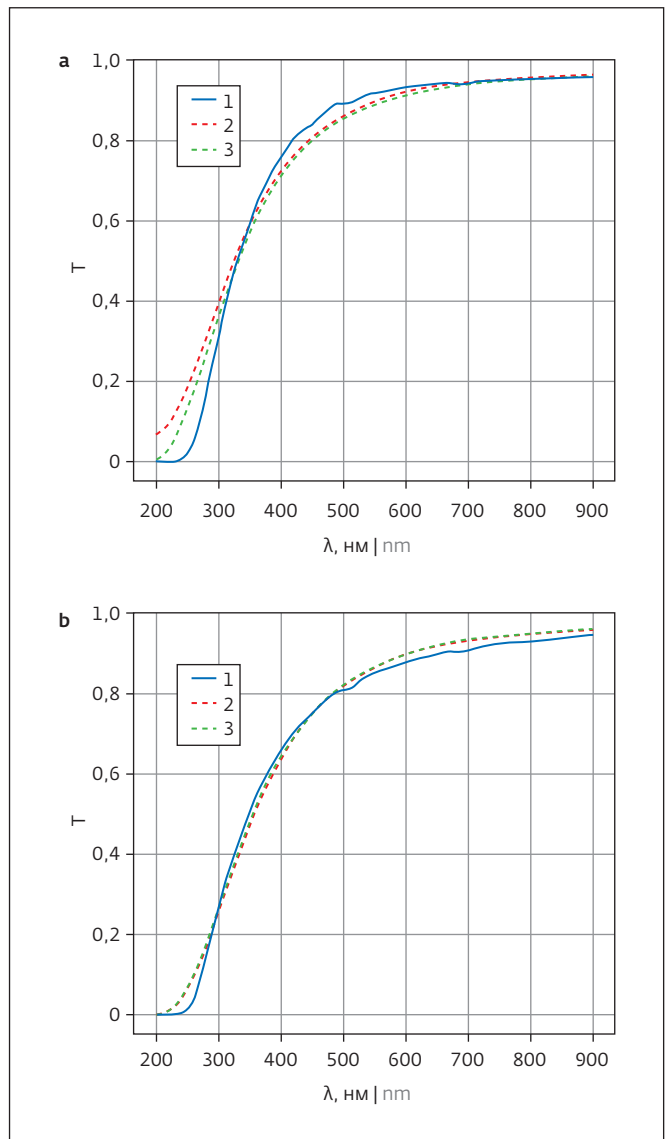


Рис.2. Спектры пропускания образцов НПСМ № 1 (а) и № 2 (б) толщиной 1 мм. 1 – эксперимент (сплошная кривая), 2, 3 – моделирование с использованием гауссовой корреляционной функции (2 – штриховая кривая) и экспоненциальной корреляционной функции (3 – штрих-пунктир)
Fig.2. Transmission spectra of 1 mm thick NPSM samples No.1 (a) and No. 2 (b). 1 – experiment (solid curve), 2, 3 – simulations using Gaussian correlation function (2 – dashed curve) and exponential correlation function (3 – dashed dotted line)

for the extinction coefficient we get the following expression:

$$\sigma_0^{(2)} = 2 \langle \tilde{n}^2 \rangle k^2 l_c \left(1 - \frac{1}{(1 + 4k^2 l_c^2)^2}\right). \quad (7)$$

As a result, it can be assumed that the wave dependences of the transmittance spectra of



правильно описать спектральные характеристики нанопористых образцов в видимой области спектра и ближнем ИК-диапазоне.

Это позволяет в дальнейшем совершенствовать использованную методику с целью возможности сопоставления параметров математической модели с физическими параметрами нанопористой структуры исследуемых образцов.

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

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 биомедицины. *Оптика и спектроскопия*. 2021. Т. 129. № 4. С. 418–426.
2. Lijing Z. *et al.* Optical Sensitivity of Waveguides Inscribed in Nanoporous Silicate Framework. *Nanomaterials*. 2021. Т. 11. No. 1. С. 123.
3. Zakoldaev R.A. *et al.* Direct Laser Writing of Functional Optofluidic Elements in Porous Silicate Matrix. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. 2021. Т. 16. No. 3.
4. Orlova A.O. *et al.* Reversible photoluminescence quenching of CdSe/ZnS quantum dots embedded in porous glass by ammonia vapor. *Nanotechnology*. 2013. Т. 24. No. 33. P. 335701.
5. Litvin A.P. *et al.* Strong Enhancement of PbS Quantum Dot NIR Emission Using Plasmonic Semiconductor Nanocrystals in Nanoporous Silicate Matrix. *Advanced Optical Materials*. 2018. Т. 6. No. 6. P. 1701055.
6. Кучинский С.А., Суханов В.И., Хазова М.В. Принципы формирования голограмм в капиллярных композитах. *Оптика и спектроскопия*. 1992. Т. 72. №. 3. С. 196–210.
7. Василевская Т.Н., Антропова Т.В. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния. *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51. №. 12. С. 2386–2393.
8. Ermakova L.E. *et al.* Structural characteristics and electrical conductivity of porous glasses with different compositions in solutions of sodium, lanthanum and iron (III) chlorides. *Colloid Journal*. 2020. Т. 82. No. 3. PP. 262–274.
9. Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах. Издательство Москва: Наука, 1973. 343 с.

nanoporous samples are approximated by two dependences:

$$I_{1,2}(\lambda) = I_0 t_1^2 t_2^2 e^{-\alpha_{1,2}^2 d}, \quad (8)$$

where I_0 - beam intensity at the inlet, I_1 and I_2 - beam intensity at the medium outlet at different extinction coefficients.

The transmission coefficient T is determined as follows:

$$T_{1,2}(\lambda) = I_{1,2}(\lambda)/I_0. \quad (9)$$

RESULTS

Spectral characteristics of two types of nanoporous silicate matrices were measured.

Transmission spectra of optical radiation of investigated samples are described using dependence (8). Figure 2 (a, b) shows experimental dependences of transmission spectra of the optical radiation of nanoporous samples 1 and 2 and two theoretical curves $T_1(\lambda)$ and $T_2(\lambda)$, obtained by using the following values of mathematical model parameters: $n_{ef} = 1.275$, $\langle \tilde{n}^2 \rangle = 0.39$, $l_c = 0.001$ nm и $\langle \tilde{n}^2 \rangle = 0.17$, $l_c = 0.0009$ nm for sample 1, $n_{ef} = 1.225$, $\langle \tilde{n}^2 \rangle = 0.4$, $l_c = 0.0012$ nm и $\langle \tilde{n}^2 \rangle = 0.22$, $l_c = 0.00095$ nm for sample 2. As can be seen from the above data, both calculated curves $T_1(\lambda)$ and $T_2(\lambda)$ describe the experimental dependence well.

CONCLUSIONS

The obtained results indicate that the proposed approach to description of the nanoporous silicate matrix as a random non-uniform medium allows to correctly describe the spectral characteristics of nanoporous samples in the visible and near-infrared spectral range if the parameters of the mathematical model are selected accordingly.

This makes it possible to further improve the used methodology in order to be able to compare the parameters of the mathematical model with the physical parameters of the nanoporous structure of the studied samples.

PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

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.