

## НАНОПОРИСТЫЕ МАТРИЦЫ НПС-7 И НПС-17 — ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОПТИЧЕСКОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

О. В. Андреева<sup>1</sup>, И. Е. Обыкновенная<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,  
механики и оптики  
olga\_andreeva@mail.ru

Приведены характеристики нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17, изготавливаемых из двухфазного стекла ДВ-1 по технологии, разработанной в Государственном Оптическом Институте им. С. И. Вавилова. Обсуждаются результаты их использования и возможности применения в различных научно-технических областях.

**Ключевые слова:** нанопористые стекла, нанокompозиты, диаметр пор, свободный объем пор, безусадочные регистрирующие среды, фуллерен-содержащие нанопористые матрицы, нанокompозит с диоксидом ванадия, диагностика фазовых состояний и фазовых переходов.

### 1. Введение

В последнее десятилетие наблюдается повышение интереса к нанопористым структурам оптического качества и значительное расширение спектра их использования [1, 2]. Нанопористые силикатные стекла (НПС) занимают особое место среди твердых нанопористых материалов, так как обладают свойствами, широко востребованными в современных научно-технических разработках. Это — высокая механическая и лучевая прочность в сочетании с высокой абсорбционной способностью и химической стабильностью; высокая прозрачность в видимой и ближней ИК областях спектра; возможность реализации широкого диапазона размеров пор и свободного объема пор; возможность регулировать оптические свойства образцов введением в свободный объем пор вещества с заданным показателем преломления; возможность получения образцов различных геометрических размеров; возможность получения композитных материалов с рабочим веществом в виде отдельных наночастиц, распределенных в макрообъеме.

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 стеклам и является в настоящее время предметом разносторонних исследований [3–5].

В области нанотехнологий, использующих жидкую фазу, особое внимание привлекает использование НПС для исследования гидродинамических процессов, происходящих в наноразмерных областях, соизмеримых с расстоянием между молекулами или с пространственным масштабом действия межмолекулярных сил [6–8]. Химические процессы в наноразмерных областях происходят иначе, чем в макроскопических объемах, это приводит к ярким эффектам, физический смысл которых понят лишь частично: изменяются условия фазовых переходов, изменяется вязкость жидкости и т. п.

Результаты использования прозрачных пористых матриц НПС-7 и НПС-17 в течение двух десятков лет, приведенные в данной работе, позволяют надеяться на расширение спектра их применения при проведении исследований оптическими методами.

## 2. Получение нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17 и их свойства

### 2.1. Получение нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17

Исходным материалом для получения нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17 является отечественное промышленное натриевоборосиликатное двухфазное стекло ДВ-1 варки 1990 г. (завод «Красный гигант», г. Пенза), которая была изготовлена по заказу Государственного оптического института им. С. И. Вавилова (ГОИ) для целей объемной голографии [9–12]. Варка имеет состав ( $Na_2O$  – 6,2%;  $B_2O_3$  – 25,1%;  $SiO_2$  – 67,8%), типичный для стекла, которое образовано двумя взаимопроникающими фазами: одна из них – химически нестойкая боратная фаза, вторая – химически устойчивая кремнеземная фаза. Боратная фаза легко разрушается раствором кислоты, тогда как кремнеземная фаза остается практически неизменной [13–17].

Процесс получения пористых образцов включает следующие основные технологические этапы, режимы проведения которых определяют параметры изготовленных пористых образцов:

- Отжиг (термообработка) промышленного стекла при определенном температурно-временном режиме, в течение которого происходит разделение компонентов стекла ДВ-1 на фазы, резко различающиеся по растворимости в водных растворах кислот.
- Изготовление из термообработанного (отожженного) стекла оптических заготовок, требуемой формы и размеров, например, плоскопараллельных полированных пластин или дисков заданных размеров.
- Обработка заготовок водным раствором соляной кислоты при определенном временном и температурном режиме. В результате легко растворимая фаза, обогащенная окислами бора и натрия, удаляется, и образец становится пористым при сохранении первоначальной формы. Остающийся каркас образца состоит в основном из окиси кремния (с небольшой примесью окислов бора). Согласно существующей терминологии [13, 14] стекло, полученное в результате обработки раствором кислоты, называют микропористым. Процесс кислотной обработки сопровождается образованием «вторичной» кремнекислоты и ее коагуляцией в полостях основного кремнеземного каркаса, что приводит к образованию частиц высокодисперсного аморфного, или «вторичного», кремнезема. При этом частицы «вторичного» кремнезема располагаются в области разрушения химически нестабильной боратной фазы. Именно структурой «вторичного» кремнезема определяются многие свойства пористых стекол этого типа [14–17], к которым относятся матрицы НПС-7.
- Обработка образцов микропористого стекла (типа НПС-7) щелочными растворами с последующим удалением водой продуктов реакции до полного извлечения из пористых образцов «вторичного» кремнезема. В результате обработки микропористого стекла раствором щелочи получают так называемые макропористые стекла [14], к которым относятся матрицы НПС-17. Структура и свойства таких пористых стекол определяются химически устойчивой кремнеземной фазой.

### 2.2. Свойства нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17

Основные свойства пористых образцов определяются следующими характеристиками:

- Средний диаметр пор (характерный размер полостей кремнеземного каркаса);
- Свободный объем пор — характеризует объем образца, не занятый кремнеземным каркасом;
- Удельная поверхность пор — характеризует общую поверхность внутренних полостей образца;
- Спектральное пропускание излучения — важнейшая характеристика для образцов, используемых в оптическом эксперименте.

Средний диаметр пор исследуемых образцов определялся экспериментально путем измерения изотерм адсорбции-десорбции этилового спирта на образцах НПС-7 и паров ртути на образцах НПС-17. Для соответствующих изотерм были рассчитаны зависимости величины объема пор от диаметра пор для образцов толщиной 1 мм (рис. 1, сплошные кривые). С целью оценки характера распределения пор по толщине образца (по направлению фронта травления) измерения и расчеты проводились также для вырезанной из образцов толщиной 1 мм центральной части толщиной 0,20–0,35 мм (рис. 1, пунктир). Расхождение средних размеров пор в обоих случаях не превышало 5%, что свидетельствует о равномерности протравливания пористых образцов и неизменности средних размеров пор в объеме образца.

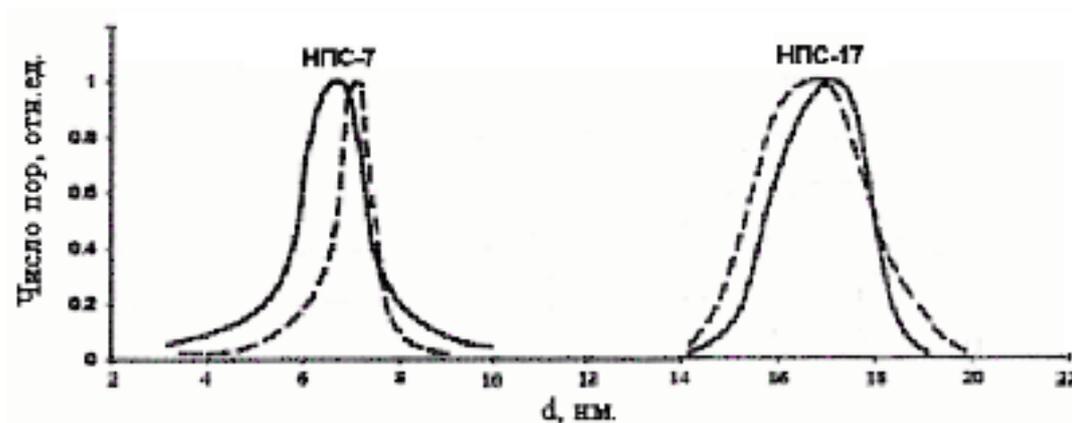


Рис. 1. Распределение пор по размерам в образцах НПС-7 и НПС-17; сплошные кривые — образец толщиной 1 мм, пунктир — середина образца толщиной 0,2 мм

Свободный объем пор определялся по анализу веса образцов в сухом состоянии и при заполнении свободного объема пористого образца водой.

Удельная поверхность пор определялась на приборе «Nova-3000» по ВЕТ-методике из опытов по адсорбции жидкого азота.

В таблице 1 даны характеристики нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17 для образцов толщиной 1 мм.

Как видно из приведенных данных в спектральной области  $\lambda > 600$  нм пропускание образцов толщиной 1 мм практически не зависит от размера пор и составляет величину  $(90 \pm 2)\%$ . Увеличение размера пор приводит к увеличению рассеяния в коротковолновой области видимого излучения.

Спектральные характеристики пористых стекол в воздушно-сухом состоянии исследовались относительно воздуха, а при заполнении образцов иммерсионной жидкостью — относительно этой же жидкости. Следует отметить, что измерения спектров пропускания пористых стекол относительно исходного нетравленного стекла, используемые в ряде работ

Характеристика		НПС-7	НПС-17
Средний размер пор, d, нм		7	17
Свободный объем образца ПС, %		26	52-54
Удельная поверхность пор, м <sup>2</sup> /г		100-120	
Светопропускание образца толщиной 1 мм, %			
λ, нм			
В воздухе	400	~ 70	~ 60
	> 600	90–92	88–90
В иммерсии (этанол)	400	до 98	до 96
	> 600	до 100	до 100

ТАБЛИЦА 1. Характеристики образцов нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17

по исследованию пористых стекол, не всегда оправданы, так как приводят к значениям пропускания более 100% из-за разного коэффициента отражения поверхностями исходного (нетравленного) и пористого образцов.

Введение в свободный объем пор иммерсионной жидкости с показателем преломления, близким к показателю преломления каркаса, увеличивает прозрачность пористых образцов во всей видимой области спектра. Следует отметить, что показатель преломления пористого стекла ( $n_{\text{ПС}}$ ) представляет собой эффективный показатель преломления гетерогенной (неоднородной) среды, величина которого обусловлена вкладом парциальных составляющих показателя преломления отдельных компонент среды — твердотельной матрицы (каркаса —  $n_m$ ) и наполнителя свободного объема пор ( $n_f$ ) с учетом их относительных объемов ( $V^*$ )

$$n_{\text{ПС}}(\lambda) = n_m(\lambda)V_m^* + n_f(\lambda)V_f^*. \quad (1)$$

Важное значение при использовании пористых регистрирующих сред имеет дисперсия показателя преломления среды, которая в воздушно-сухом состоянии пористого образца обусловлена дисперсией показателя преломления каркаса  $n_m(\lambda)$ , определяемой свойствами  $\text{SiO}_2$ , а при заполнении свободного объема иммерсией, соответствующие оценки можно сделать, используя конкретную зависимость  $n_f(\lambda)$ .

При рассмотрении оптических свойств пористых стекол в видимой области спектра и ближнем ИК диапазоне поглощением в образцах можно пренебречь ввиду малости этой величины, т.е. эффективные оптические постоянные образцов определяются только ослаблением излучения за счет рассеяния на пористой структуре и ее неоднородностях. Спектры образцов НПС-7 и НПС-17 толщиной 1 мм, измеренные в ближней УФ области, приведены на рис. 2. Оптическая плотность образцов в этом диапазоне спектра обусловлена рассеянием на структуре и поглощением материала. Спектры четырех образцов НПС-17 толщиной 1 мм, изготовленных в различное время, приведены на врезке и свидетельствуют о высокой стабильности основных параметров нанопористых матриц.

Образцы нанопористых матриц изготавливаются в виде полированных пластин (или дисков) с габаритами: НПС-7 — до (8 × 50 × 50) мм; НПС-17 — до (4 × 50 × 50) мм, а также в виде полированных брусков-параллелепипедов с требуемыми размерами (например, 6 × 6 × 10 мм). Многолетний опыт использования образцов НПС-7 и НПС-17 демонстрирует стабильность их параметров при соблюдении разработанных технологических режимов.

Существенно, что структуру макропористых стекол, к которым относится НПС-17, можно регулировать изменением технологических режимов в более широких пределах, чем у микропористых стекол, к которым относится НПС-7. В образцах пористых стекол,

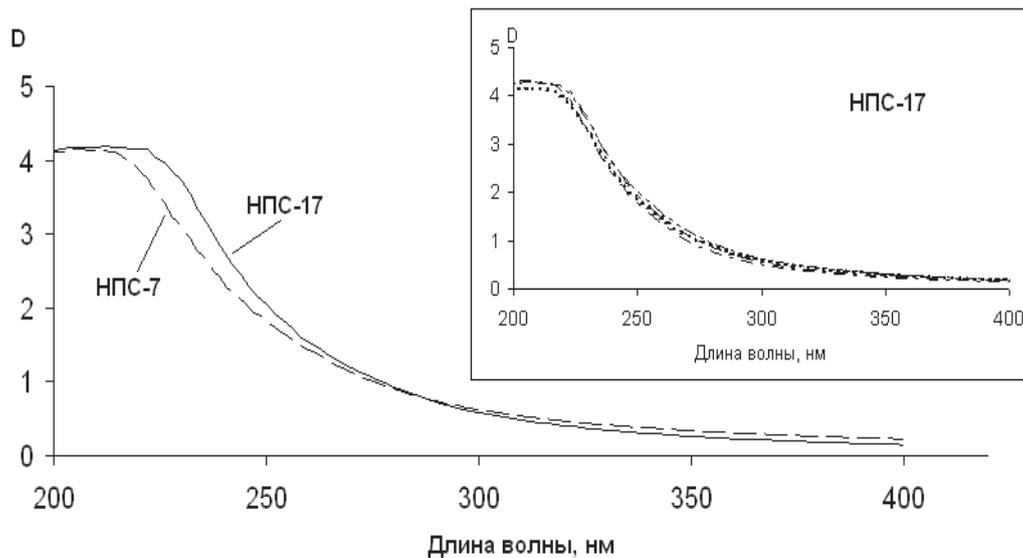


Рис. 2. Оптическая плотность воздушно-сухих образцов НПС-7 и НПС-17 толщиной 1 мм. На врезке – спектры четырех образцов НПС-17 толщиной 1 мм.

полученных в результате щелочной обработки, геометрия пор точно отвечает геометрии областей боратной фазы (химически менее стойкой) и существует довольно простое соотношение, связывающее размеры этих областей с изменением температуры и длительности обработки исходных стекол [14]

$$r^3/t = 1,2 \cdot 10^{27} \exp\{(86 \pm 4) \cdot 10^3/RT\} [\text{Ангстрем/час}], \quad (2)$$

где  $r$  – средний радиус областей боратной фазы стекла, отвечающий размеру пор (ангстрем);  $t$  – длительность изотермической выдержки (часы) при температуре  $T$  (К);  $R$  – газовая постоянная ( $R = 2,0$  кал/моль К). Соотношение (2) выведено для стекла состава (мол.%):  $Na_2O$  – 7%;  $B_2O_3$  – 23%;  $SiO_2$  – 70%, что практически соответствует составу стекла ДВ-1 используемой варки. Применение данного соотношения для оценки размеров пор образцов НПС-17 дало соответствие расчетных значений (в пределах указанной погрешности использования формулы (2)) и значений, полученных экспериментальным путем (по измерению изотерм адсорбции-десорбции паров ртути). Следовательно, имеется возможность определения температурно-временного режима проведения отжига исходного стекла ДВ-1, необходимого для получения образцов с заданными размерами пор (в диапазоне от 10 нм и более; объем пор при этом ограничен объемами существующих фаз в исходном стекле и составляет 50–60%).

### 3. Создание безусадочных объемных регистрирующих сред

#### 3.1. Принцип создания композиционного светочувствительного материала с капиллярной структурой

Необходимость обеспечить потребности объемной голографии, имеющей широкие перспективы практических приложений, стимулировала работы по созданию новых нетрадиционных регистрирующих сред для записи оптической информации. Одним из существенных достижений Государственного оптического института им. С. И. Вавилова (ГОИ) 80-х годов XX-го века явилась выработка принципов создания регистрирующих сред для

голографии в трехмерных средах и разработка принципиально новых регистрирующих сред для записи информации.

Один из главных принципов конструирования объемных безусадочных материалов для голографии состоял в следующем: объемная среда создается как гетерогенная структура, или композиционный материал с жестким каркасом, в объем которого внедрена светочувствительная композиция [9–12].

Данный принцип был реализован на основе использования нанопористых силикатных матриц и лег в основу создания ряда совершенно уникальных объемных регистрирующих сред со скрытым изображением и капиллярной структурой [9–12, 18]. Разработка технологии изготовления образцов пористых стекол для целей объемной голографии, обладающих высокими оптическими качествами в видимой области спектра, проводилась совместными усилиями Государственного оптического института им. С. И. Вавилова (ГОИ) и Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (ИХС) по инициативе отдела голографии ГОИ. Жесткий каркас таких сред обеспечивает пористое стекло, светочувствительная композиция формируется в виде твердофазной оболочки, жестко связанной со стенками каркаса, при этом центральные области внутренних полостей каркаса остаются незаполненными, образуя сеть сквозных капилляров. Существенной особенностью таких сред является то, что сеть сквозных капилляров обеспечивает доступ жидких и газообразных химических реагентов, необходимых для проведения разнообразной постэкспозиционной обработки. Именно наличие сети сквозных капилляров играет основную роль при двухэтапном получении голограмм (в средах с так называемым «скрытым изображением»), когда на первом этапе при регистрации голограмм оптические параметры среды практически не изменяются под действием излучения (что важно при получении голограммных оптических элементов), а на втором этапе, при постэкспозиционной обработке, проводится усиление, проявление, фиксирование, и т.д. скрытого изображения, полученного на первом этапе.

Капиллярная структура, обеспечивающая возможность постэкспозиционной обработки, обуславливает и наличие светорассеяния, которое резко возрастает с увеличением размера пор и уменьшением длины волны рабочего излучения. Наличие рассеяния, естественно, является нежелательным эффектом при использовании регистрирующих сред, а также созданных на их основе элементов и устройств. Однако уровень рассеяния может быть существенно снижен введением в свободный объем пор иммерсионного наполнителя, как на стадии регистрации голограмм, так и при их эксплуатации. Проведенные эксперименты и теоретический анализ [10, 11, 18, 19] показали, что специфика разработанных капиллярных оболочечных гетерогенных систем позволяет снизить уровень светорассеяния образцов до приемлемого на практике уровня введением иммерсии с показателем преломления  $n = 1,33 \div 1,54$  (показатель преломления каркаса  $n_k = 1,44 \div 1,46$ ).

Регистрирующие среды с капиллярной структурой, в отличие от гомогенных регистрирующих сред, открыли широкие возможности создания безусадочных объемных регистрирующих материалов, так как в процессе постэкспозиционной обработки геометрические размеры каркаса не изменяются, а локальные деформации твердофазной оболочки внутри одной поры существенно меньше длины световой волны и не приводят к искажению структуры голограммы.

### **3.2. Практическая реализация объемных светочувствительных сред с капиллярной структурой**

Практически реализован был целый ряд капиллярных сред с различными светочувствительными композициями, в том числе на основе традиционно используемых светочувствительных соединений.

Одним из основных традиционных материалов для записи голограмм до сих пор являются фотографические материалы на основе галогенидов серебра. Были разработаны пористые серебросодержащие регистрирующие среды на основе традиционной галогенидосеребряной композиции. Готовые фотографические эмульсии не могут быть внедрены внутрь каркаса по ряду причин, поэтому синтез светочувствительной композиции производился внутри каркаса в присутствии защитного коллоида, в качестве которого традиционно использовалась желатина.

Наиболее распространенный класс светочувствительных соединений, используемых в несеребряной фотографии, представляют собой соли диазония. Были разработаны капиллярные регистрирующие среды на основе солей диазония (СД), в которых пространственное распределение интенсивности регистрируемой интерференционной картины формируется в готовой голограмме в виде соответствующего распределения концентрации молекул азокрасителя и продуктов фотоллиза СД. Эти соединения нечувствительны, что обеспечивает фиксирование голограммы и возможность ее неструктурного считывания.

Были разработаны капиллярные регистрирующие среды на основе природных полимеров, используемых в фотографии для записи фазовых голограмм, к числу которых относятся бихромированная желатина (БХЖ) и шеллак. Такие среды обеспечивают получение высокоэффективных голограмм, обладающих низким светорассеянием при введении в свободный объем пор иммерсионного наполнителя.

Была создана модификация капиллярной регистрирующей среды, в которой каркас выполняет роль не только несущей конструкции, но и формирует голографическую структуру: пространственное распределение интенсивности в регистрируемой интерференционной картине преобразуется в этом случае в распределение характерного размера пор. Метод структурирования пористого стекла голографическим способом описан в работе [11] и основан на использовании фоторезиста, формирующего оболочку внутренней поверхности пор. После записи и проявления голограмма подвергалась травлению в растворе щелочи, в результате которого частично растворялись стенки пор с нарушенной оболочкой фоторезиста. Такое селективное травление каркаса приводит к появлению пространственной модуляции размеров пор, формирующей структуру голограммы. Голограммы, полученные структурированием пористого стекла, практически не подвержены деградации вследствие диффузионных и фотохимических процессов; обладают высокой дифракционной эффективностью, значение которой определяется выбором иммерсионного наполнителя.

Наибольший практический интерес вызвали капиллярные среды на основе бихромированной желатины и галогенидов серебра [18, 20–27]. На рис. 3 показана структура пористой регистрирующей среды на основе галогенидов серебра. Рис. 4 демонстрирует возможности разных типов пористых голограмм по снижению рассеяния путем введения иммерсии в свободный объем образцов.

Важно отметить, что галогенидосеребряные фотографические материалы по совокупности параметров остаются в настоящее время непревзойденными светочувствительными материалами в различных сферах современной научно-технической деятельности. Проводимые исследования выявляют различные свойства новых материалов, которые открывают новые возможности их применения, далеко выходящие за рамки узкопрофессионального использования регистрирующих сред. С этой точки зрения хочется обратить внимание на ряд особенных свойств, которыми обладают серебросодержащие регистрирующие среды и которые могут быть востребованы для решения неординарных задач в различных областях науки и техники.

Светочувствительность пористой серебросодержащей регистрирующей среды обеспечивает галоидосеребряная композиция с желатиной в качестве защитного коллоида —

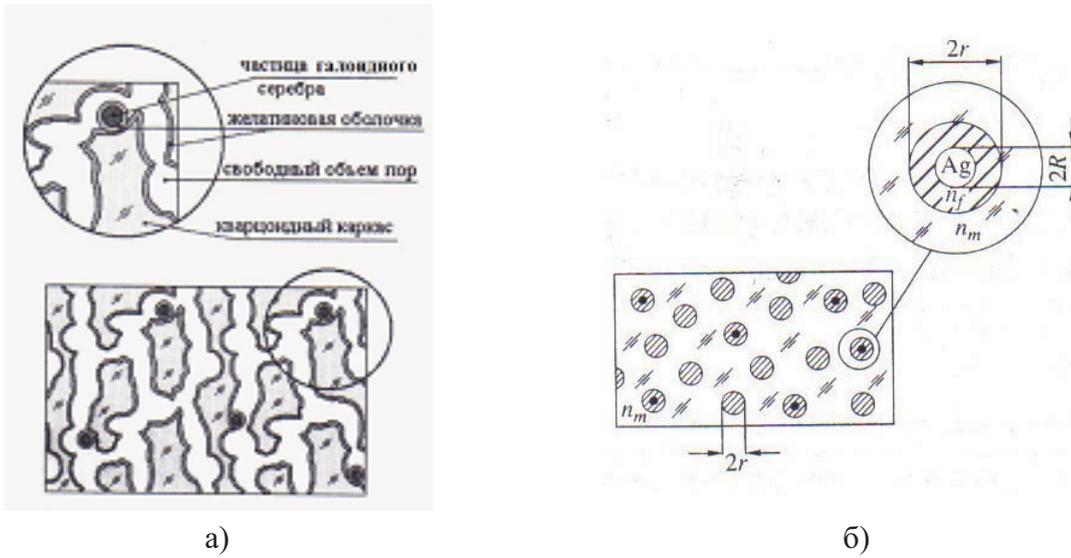


РИС. 3. Схематическая структура пористой серебросодержащей среды: а) — предполагаемый вариант, б) — модель для проведения расчетов

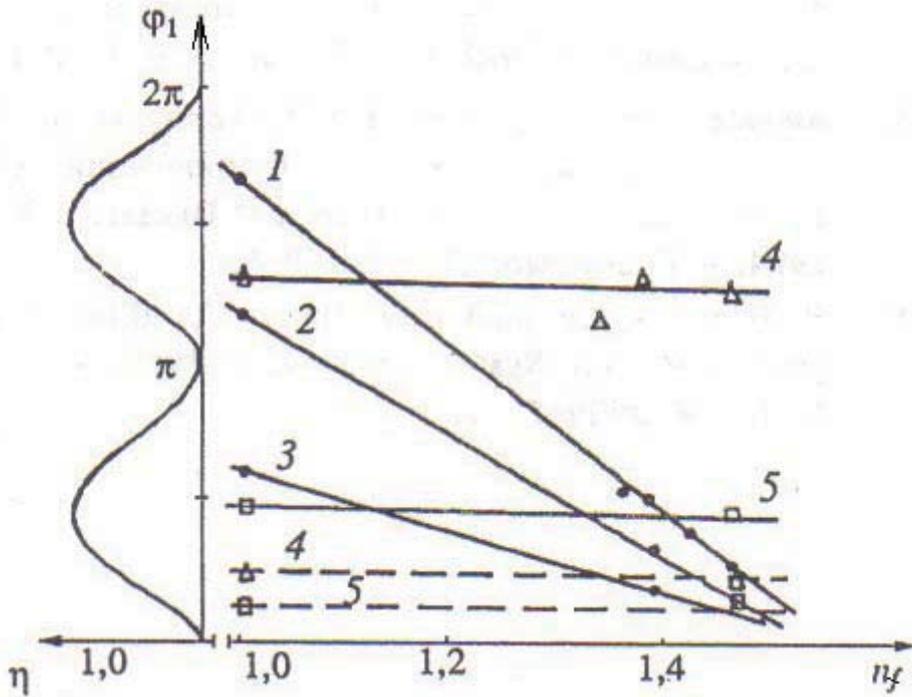


РИС. 4. Зависимость амплитуды фазовой модуляции  $\varphi_1$  пористых объемных голограмм от показателя преломления наполнителя свободного объема пор  $n_f$  при  $\lambda = 0,63$  мкм (сплошные кривые),  $\lambda = 1,56$  мкм (пунктир); 1, 2, 3 — пористое стекло с БХЖ при экспозициях 1 Дж/см<sup>2</sup>, 0,5 Дж/см<sup>2</sup>, 0,25 Дж/см<sup>2</sup> соответственно; 4, 5 — серебросодержащие пористые стекла при экспозиции 1 Дж/см<sup>2</sup>.

традиционная светочувствительная композиция для изготовления фотографических материалов. До сих пор фотографические галогенидосеребряные среды по совокупности параметров остаются непревзойденными светочувствительными материалами — их исследование и совершенствование имеют уже полуторавековую историю.

В список важнейших параметров традиционных фотоматериалов на основе галогенидов серебра (среди которых — возможность получения высокой чувствительности, широта спектральной сенсibilизации, разнообразие методов постэкспозиционной обработки и т.д.) капиллярные пористые галогенидосеребряные среды добавляют возможность получения безусадочной среды значительной толщины, допускающей постэкспозиционную обработку традиционными химико-фотографическими растворами. При этом проявленные частицы формируются в виде коллоидных частиц серебра сферической формы, размер которых не может превышать максимальный диаметр пор, т.е. в данном материале в результате постэкспозиционной обработки не может быть частиц серебра с размером более 20 нм. Это создает условия для формирования среды, прозрачной в ИК области спектра, с эффективной фазовой модуляцией при получении голограмм и допускает введение иммерсии в свободный объем пор без снижения эффективности полученных голограмм. Трудоемкость и сложность получения таких регистрирующих сред могут быть компенсированы совокупностью параметров, недостижимых при использовании других регистрирующих сред и методов обработки.

Для получения капиллярных регистрирующих сред, как правило, использовались плоскопараллельные полированные пластины пористого стекла толщиной порядка 1 мм.

#### **4. Разработка оптических элементов со специальными свойствами для работы в видимом и ближнем ИК диапазоне**

##### **4.1. Фуллерен-содержащие нанопористые матрицы**

Большой интерес к фуллеренам и фуллерен-содержащим средам обусловлен перспективностью практического использования нелинейно-оптических свойств данных материалов в самых различных областях, связанных с оптическим экспериментом. В процессе совместной работы исследователей разных направлений была разработана методика получения нанопористых образцов, содержащих молекулярно-диспергированный фуллерен в различных состояниях: в воздушно-сухом состоянии, адсорбированном и неадсорбированном на стенках пор; в толуольном растворе; а также исследованы спектральные характеристики образцов, допированных фуллереном, и показана возможность их применения для нелинейно-оптического ограничения лазерного излучения [28–30]. Фуллерен вводился в пористые стекла по методике, включающей выдерживание образцов пористого стекла в толуольном растворе фуллерена в течение нескольких часов и последующее удаление толуола из пор стекла.

Были разработаны и изготовлены твердотельные фуллерен-содержащие среды со стабильными характеристиками, обладающие практически безынерционным фотооткликом, пригодные для записи динамических голограмм и показана перспективность их практического применения в динамической голографии с использованием импульсного излучения с целью создания на их основе механически-прочных оптических элементов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами [28–31].

Проведено комплексное исследование процесса записи динамических голограмм импульсным излучением длительностью 20 нс и 300 пс в фуллерен-содержащих твердотельных нанопористых матрицах [30]. Показано повышение эффективности оптического

ограничения лазерного излучения при использовании динамических голограмм с высокими порядками самодифракции [31].

Тип среды	Плотность энергии излучения на образце, Дж/см <sup>2</sup>					Пропускание образца при $\lambda = 532$ нм
	0.1	0.5	1.0	2.0	4.0	
НПС + C <sub>60</sub>	-	-	-	±1	±2	44 %
НПС + C <sub>60</sub> + толуол	-	-	-	±3	±5	44 % (без толуола)
C <sub>60</sub> + толуол	-	±1	±2	±4	±7	85 %

ТАБЛИЦА 2. Количество порядков дифракции при записи голограмм в фуллерен-содержащих (C<sub>60</sub>) нанопористых матрицах импульсами с длительностью 20 нс с различной плотностью энергии (дифракционная эффективность регистрируемого порядка >0,5%)

Длительность импульса	Плотность энергии излучения	Плотность мощности излучения
300 пс	0.2 Дж/см <sup>2</sup>	650 МВт/см <sup>2</sup>
20 нс	2.0 Дж/см <sup>2</sup>	100 МВт/см <sup>2</sup>

ТАБЛИЦА 3. Пороговая плотность энергии и мощности импульсного излучения при записи голограмм в фуллерен-содержащих нанопористых матрицах ( $T_{532} \cong 43...44\%$ )

#### 4.2. Нанокompозит с фазовым переходом полупроводник-металл на основе диоксида ванадия

Диоксид ванадия (VO<sub>2</sub>) как материал для оптики и электроники привлекает внимание исследователей на протяжении многих десятилетий. Причиной этого является обратимый фазовый переход полупроводник-металл (ФППМ), который сопровождается чрезвычайно сильным изменением оптических и электрических свойств данного материала. Светоиндуцированный ФППМ обладает высоким быстродействием и может происходить за время порядка 100–200 фс. Поликристаллические пленки VO<sub>2</sub> также нашли применение, например, в зеркалах с управляемым коэффициентом отражения, нелинейно-оптических ограничителях излучения и др. [32]. В последние годы возник интерес к композитным средам с наночастицами VO<sub>2</sub>. Это связано с тем, что в композитном материале с VO<sub>2</sub> появляются дополнительные возможности варьировать в широких пределах его оптические и электрические свойства.

В работах [32–34] представлены результаты исследований по разработке метода синтеза в пористых стеклах наночастиц диоксида ванадия, обладающих фазовым переходом полупроводник-металл; показано, что композитная среда «нанопористое стекло — диоксид ванадия» обладает нелинейно-оптическими свойствами с пикосекундным быстродействием в видимом и ближнем ИК диапазоне; продемонстрирована возможность использования образцов среды «нанопористое стекло — диоксид ванадия» для создания быстродействующих

оптических переключателей и ограничителей лазерного излучения видимого и ближнего ИК диапазона.

В работе использовались образцы нанопористых стекол НПС-7 и НПС-17 в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной порядка 1 мм. Было показано, что частицы диоксида ванадия, синтезированные в матрицах указанных типов, находятся в кристаллическом состоянии; обладают фазовым переходом полупроводник-металл; имеют средний размер, не превышающий средний размер пор матрицы пористого стекла; изолированы друг от друга, благодаря внутренней архитектуре.

При исследовании диоксида ванадия в пористых образцах наблюдался гистерезис оптических свойств и сдвиг условий фазового перехода (рис. 5) по сравнению с  $VO_2$  в свободном объеме. Кроме того, в работах [33, 34] показано, что переход  $VO_2$ , находящегося в виде диспергированных частиц, в металлическое состояние сопровождается резким уменьшением сечений поглощения и рассеяния (теоретически в десятки раз) при выполнении условий резонанса, которые включают следующие параметры: размер частиц  $VO_2$  и толщина ее воздушной оболочки, а также показатель преломления иммерсии — вещества, заполняющего свободный объем пор (рис. 6). Основной вклад в нелинейно-оптический отклик в этом случае вносит светоиндуцированное изменение сечения поглощения наночастиц с воздушной оболочкой. Утверждается, что возможно создать условия резонанса (при дополнительном заполнении пор стекла прозрачной иммерсией с определенным показателем преломления), приводящие к увеличению изменения сечения рассеяния и значительному резонансному увеличению отклика системы.

В работах [32–34] показано, что образцы на основе нанопористых стекол с диоксидом ванадия перспективны с точки зрения использования плазмонного резонанса и формирования частиц с определенным, заранее заданным размером для создания сред на основе фазового перехода полупроводник-металл, а также с точки зрения использования нелинейно-оптических свойств (см. рис. 7) для создания ограничителей мощного лазерного излучения.

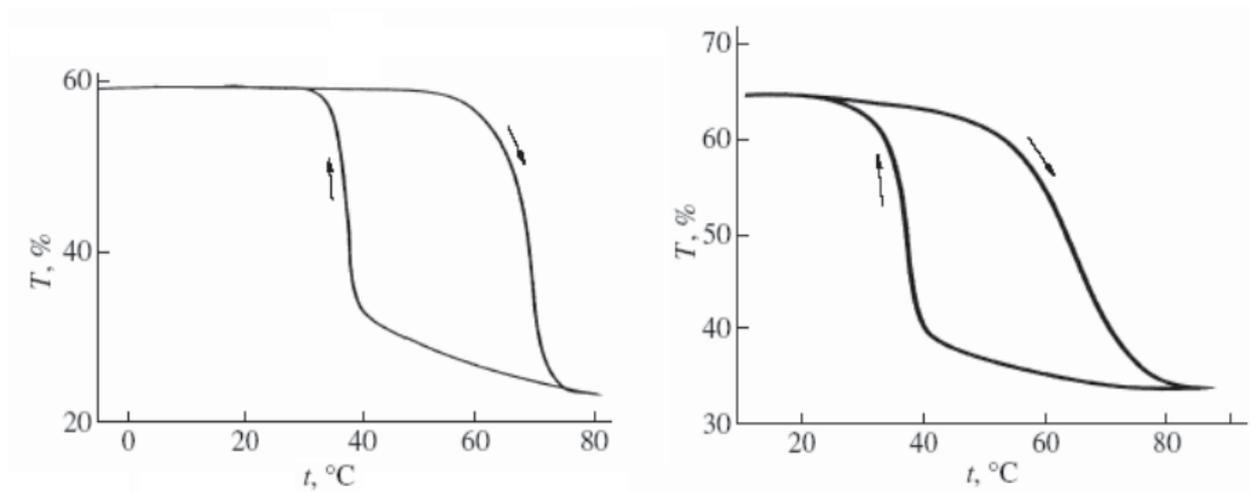


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента пропускания ( $T$ ) нанопористых матриц НПС-17 (а) и НПС-7 (б), допированных диоксидом ванадия [33]

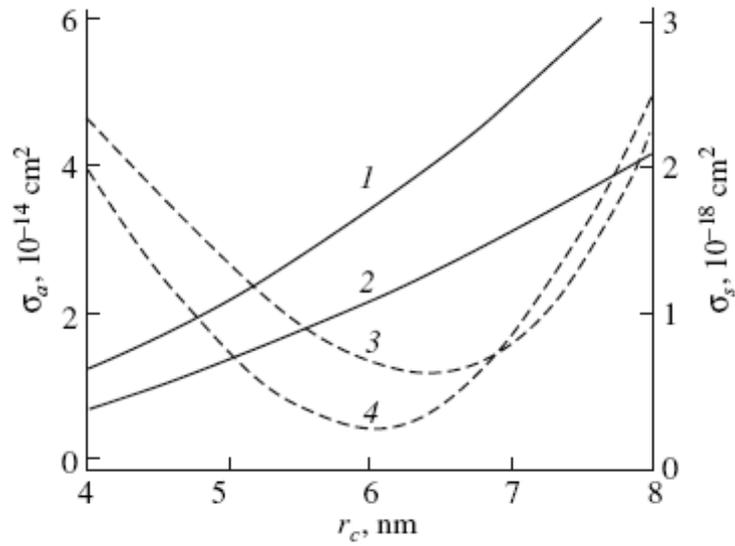


Рис. 6. Расчетные зависимости изменения сечений поглощения и рассеяния композитных образцов от радиуса наночастицы  $VO_2$  [34]

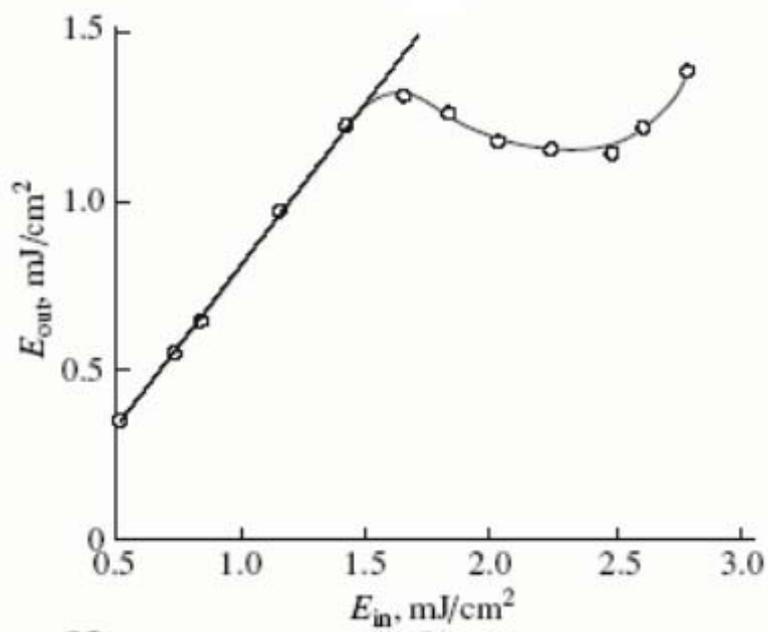


Рис. 7. Нелинейно-оптический отклик образца нанокompозита НПС-7:  $VO_2$  при воздействии излучения с длиной волны 530 нм и длительностью импульса 500 пс [34]

## 5. Исследование веществ в нанодисперсном состоянии с использованием макроразмерных образцов

### 5.1. Исследование и диагностика фазовых состояний и фазовых переходов молекулярных сред в нанопорах нелинейно-оптическими методами

Применение нанопористых матриц в данной области исследований связано с изучением следующих процессов:

- Переход молекулярной среды в конденсированное состояние в нанопорах различного диаметра;
- Сдвиг критической точки молекулярной среды в нанопорах;
- Особенности спектров колебаний молекул из приповерхностных слоев при их взаимодействии с примесными молекулами, адсорбированными на стенках пор;
- Замедленная динамика десорбции, характерная для пористых структур, представляющих собой взаимосвязанную сеть нанопор малого диаметра.

Преимущества использования образцов нанопористых стекол перед другими нанопористыми структурами обусловлены их специфическими свойствами, такими как:

- а) Прозрачность образцов, за счет которой имеется возможность проводить диагностику и исследования оптическими методами, обладающими высоким пространственным и временным разрешениями.
- б) Возможность создания структур с различными значениями диаметра пор при достаточно узком (близком к монодисперсному) распределении пор по размерам.
- в) Пространственные размеры нанопористых образцов существенно превосходят пространственный масштаб областей локальных измерений, что позволяет проводить диагностику как областей вблизи поверхности образца, так и областей, находящихся в толще образца.

В работах [35–37] изучалась трансформация колебательных спектров двуокиси углерода при адсорбции и конденсации в нанопорах. Исследовались спектры когерентного антистоксова рассеяния (КАРС-диагностика) при различных условиях проведения эксперимента (изменение температуры и давления). Полученные результаты демонстрируют возможность КАРС-диагностики перехода от адсорбированного на поверхности к конденсированному состоянию внутри пор. Обнаружено отсутствие конденсации при субкритической температуре, что дает возможность предположить, что диоксид углерода находится в порах в однородном состоянии, сходном с состоянием сверхкритического флюида (СКФ). Т.е. можно предполагать, что взаимодействие молекул со стенками пор, если поры достаточно малы, может приводить к исчезновению фазового перехода газ-жидкость при субкритических температурах, что можно трактовать как понижение критической температуры (см. рис. 8).

При проведении данных исследований были использованы образцы пористых стекол НПС-7 в форме параллелепипедов с размерами  $4 \times 4 \times 10$  мм и  $6 \times 6 \times 10$  мм [37] и стекло Vycor [35,36].

### 5.2. Другие исследования

Кроме перечисленных выше применений нанопористые стекла использовались в ряде отдельных уникальных экспериментов, таких как, например, исследование светоиндуцированной десорбции атомов щелочных металлов из пористых материалов [38, 39]. При использовании образцов нанопористых матриц НПС-17 размером  $(30 \times 15 \times 1)$  мм была продемонстрирована возможность использования нанопористых стекол для создания компактных контролируемых светом атомных диспенсоров.

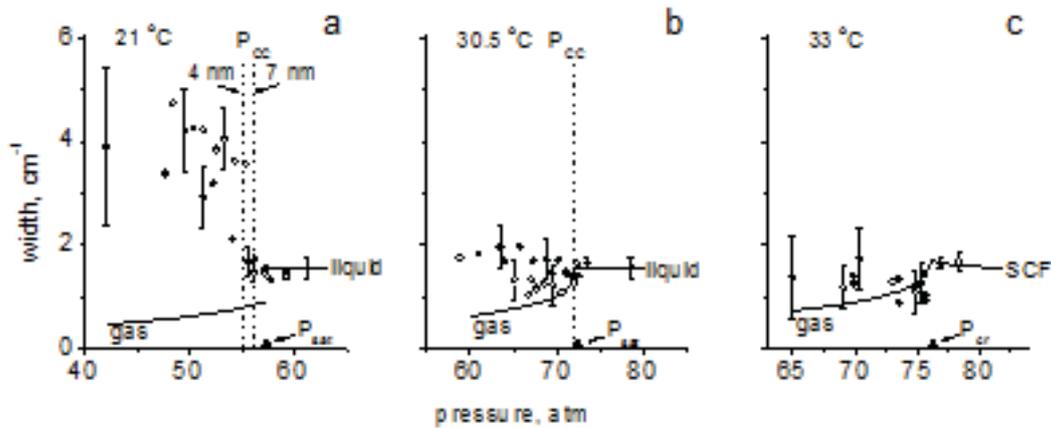


Рис. 8. Зависимость от давления ширины спектра  $1388\text{ см}^{-1}$  Q-ветви диоксида углерода, адсорбированного и конденсированного в нанопорах (точки и кружки соответствуют порам, диаметрами 4 нм и 7 нм соответственно). Сплошные линии показывают зависимость от давления ширины спектров, измеренных в газе, жидкости и сверхкритическом флюиде (SCF) в свободном объеме.  $P_{sat}$  (a,b) — давление насыщения;  $P_{cr}$  (c) — давление, соответствующее критической плотности в свободном объеме;  $P_{cc}$  (a, b) — капиллярное давление конденсации в порах, рассчитанное согласно уравнению Кельвина.

В центре лазерной физики МГУ было проведено исследование пространственной неоднородности нанопористых матриц с помощью третьей гармоники излучения Nd:YAG лазера в пикосекундном режиме [40, 41]. Полученные экспериментальные данные были сопоставлены с теоретическими моделями и показана возможность тестирования таким методом пространственной неоднородности нанопористых стекол с характерным размером неоднородностей (1–100) мкм. Использовались образцы нанопористых матриц НПС-7 в форме параллелипипедов с размерами  $(4 \times 4 \times 10)$  мм и  $(6 \times 6 \times 10)$  мм.

Оптические свойства реальных металлов и металлических частиц малых размеров являются предметом пристального внимания исследователей в различных областях. Разрабатываемые теоретические модели требуют экспериментальной проверки и сравнения с экспериментальными данными в широком диапазоне изменения физических параметров [1]. Нанопористые силикатные матрицы предоставляют возможность получения и исследования наночастиц серебра, размер которых не превышает 20 нм, [20, 23, 24, 26, 27]. В образцах НПС-17 толщиной до трех миллиметров (3000 мкм) формирование исследуемых частиц происходило в результате фототрансформации частиц галогенидосеребряной светочувствительной композиции с последующей химико-фотографической обработкой. Использование нанопористых матриц в данном случае обуславливает уникальную возможность получения ансамбля проявленных частиц серебра, размер которых ограничен сверху и не может превышать максимальный размер внутренних полостей кварцевого каркаса (силикатной нанопористой матрицы). При этом частицы в образце с толщиной в сотни микрометров расположены на таком расстоянии друг от друга, которое в несколько раз превышает диаметр частиц.

## 6. Заключение

Приведенные в статье материалы демонстрируют широкую область применения образцов нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17, изначально предназначенных для целей голографии.

Все эксперименты, ссылки на которые приведены в данной статье, проводились с образцами, параметры которых соответствовали исходным параметрам образцов данной геометрии. Средний размер пор, свободный объем образцов, спектральное пропускание в длинноволновой области спектра — эти характеристики стабильно воспроизводились в партиях образцов, изготавливаемых в течение двух десятилетий.

Интерес к нанопористым материалам и нанокompозитам возрастает с каждым годом. Авторы надеются, что представленная информация будет способствовать разработке и созданию новых образцов нанопористых матриц для современных задач в области нанотехнологий и расширению областей применения нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17, изготавливаемых в настоящее время.

В заключение авторы выражают свою благодарность за помощь в подготовке материалов В. Г. Аракчееву, Д. Д. Темновой, А. А. Кулешову, В. В. Лесничему.

## Литература

- [1] Климов В.В. Наноплазмоника. Физматлит, М., 2010, 480 с.
- [2] Marlow F., Dong W. T., Hoffmann K., Loerke J. // Handbook of Porous Solids / Ed. by F. Schuth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp. Weinheim, 2002, 5, p. 3029.
- [3] Enke D., Janowsky F., Schwieger W. P. Porous glasses in the 21st century — a shot review // Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 60, p. 19-30.
- [4] Nanoporous Materials — Science and Engineering. Series on Chemical Engineering / Ed. by G.Q. Lu. X. S. Zhao. 4. Singapore, 2004.
- [5] Zheltikov A. M. // Las. Phys. Lett., 2004, 1, p. 468.
- [6] Li T. D., Gao J., Szoszkiewicz R., Landman U., Riedo E. Structured and viscous water in subnanometer gaps // Phys. Rev. B, 2007, 75, 115415.
- [7] Chen Q., Herbeng J. L., Mogilexsky G., Wang H.-J., Stadermann W., Holt J. R., Wu Y. Identification of endohedral water in single-walled carbon nanotubes by  $^1\text{H}$  NMR // Nano Letters, 2008, 8(7), p. 1902–1905.
- [8] Naguib N., Ye H., Gogotsi Y., Yazicioglu A.G., Megaridis C.M., Yoshimura M. Observation of water confined in nanometer channels of closed carbon nanotubes // Nano Letters, V.4. N11. P.2237-2243.
- [9] Суханов В.И., Хазова М.В., Андреева О.В., Курсакова А.М., Роскова Г.П., Мазурин О.В. Регистрирующая среда для записи трехмерной голограммы и способ ее получения. Заявка на изобретение. А.С.СССР N1575759 от 08.07.88 г.
- [10] Суханов В.И., Хазова М.В., Курсакова А.М., Андреева О.В., Цехомская Т.С., Роскова Г.П. Запись объемных фазовых голограмм в светочувствительных системах с капиллярной структурой. //Письма в ЖТФ, 1988, т.14, вып.12, С.1060-1063.
- [11] Суханов В.И., Хазова М.В., Курсакова А.М., Андреева О.В. Объемные капиллярные регистрирующие среды со скрытым изображением//Опт. и спектр., 1988, Т.65, вып.2, С.474.
- [12] Суханов В.И., Хазова М.В., Курсакова А.М., Андреева О.В., Цехомская Т.С., Роскова Г.П., Соломатин Ю.В. Объемные фазовые голограммы в светочувствительных системах с капиллярной структурой. //В кн.:Оптическая голография с записью в трехмерных средах. Л.:Наука, 1989, С.86-105.
- [13] Жданов С.П. Структура пористых стекол по абсорбционным данным // Труды ГОИ, 1956. т.24. с.86-114.
- [14] Вензель Б.И., Роскова Г.П., Цехомская Т.С. Пористые стекла: процесс образования, структура и некоторые свойства// В кн.: Физикохимия силикатов и оксидов. — СПб.: Наука, 1998, с.199-216.
- [15] Евстапов А.А., Муравьев Д.О., Антропова Т.В., Ястребов С.Г. Изучение оптических свойств двухфазных и микропористых стекол // Оптический журнал, 2001, т.68, №1, с.34-40.
- [16] Обыкновенная И.Е., Веселова Т.В. Способ получения макропористого стекла оптического качества. — Патент RU 2250881 С2, 23.09.2002.
- [17] Алексашкина М.А., Вензель Б.И., Сватовская Л.Г. Пористые стекла как матрица для получения нанокompозитов// Физика и химия стекла, 2005, т.31, №3, с.361-368

- [18] Кучинский С.А., Суханов В.И., Хазова М.В. Принципы формирования голограмм в капиллярных композициях. //Оптика и спектроскопия, 1992, т.72, В.3, С. 196-210.
- [19] Кучинский С.А., Суханов В.И., Хазова М.В., Доценко А.В. Эффективные оптические постоянные пористого стекла// Оптический журнал, т.7-, вып.1, 1991, с.150-154.
- [20] Andreeva O.V. Analysis of Focar-tipe silver halide heterogeneous media.//SPIE,1989, V.1238, P.231-234.
- [21] Суханов В.И. Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи //Оптич. журн. 1994, №1, С.61-70.
- [22] Суханов В.И., Кучинский С.А., Андреева О.В. Дифракционная эффективность амплитудно-фазовых голограмм на серебросодержащем пористом стекле.//Оптика и спектр. 1996, т.81, вып.5, С.851-855.
- [23] Андреева О.В., Корзинин Ю.Л., Назаров В.Н., Гаврилюк Е.Р., Курсакова А.М. Угловая селективность и фазовая модуляция серебросодержащих пористых голограмм в красной и ИК областях спектра.//Оптика и спектр.,1996,т.81,вып.5,с.856-860.
- [24] Андреева О.В., Корзинин Ю.Л., Назаров В.Н., Гаврилюк Е.Р., Курсакова А.М. Дифракционная эффективность серебросодержащих голограмм на пористых стеклах в красной и ИК областях спектра.//Оптический журнал,1997,т.64,№4, с.142-146.
- [25] Андреева О.В., Деметьев Д.А., Парамонов А.А., Смолович А.М., Серов О.Б., Матвеев Ю.А., Чекалин С.В., Компанец В.О., Финоженкова М.А. Пропускающие голограммы в объемной пористой серебросодержащей среде при регистрации периодическими фемтосекундными импульсами. //Оптический журнал, 2001, т.68, №7, С.73-75.
- [26] Андреева О.В. Объёмные регистрирующие среды для голографии на основе пористого стекла с галоидным серебром и полимера с фенантренхиноном //В сб.: Проблемы когерентной и нелинейной оптики. Изд. СПбГУ ИТМО, 2004 г., С.58-90.
- [27] 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, №12, с.37-45.
- [28] Андреева О.В., Белоусова И.М., Веселова Т.В., Гавронская Е.А., Григорьев В.А., Обыкновенная И.Е., Скобелев А.Г., Черкасов А.С. Возможность применения насыщенных фуллереном пористых стекол для оптического ограничения лазерного излучения.// Оптический журнал, 2001, т.68, №12, С.20-22.
- [29] Андреева О.В., Белоусова И.М., Беспалов В.Г., Ефимов Ю.Н., Пяйт А.Л., Сизов В.Н., Черкасов А.С., Ютанова Е.Ю. Оптические ограничения в фуллерен-содержащих средах с использованием динамических голограмм. В кн.:Оптические технологии в фундаментальных и прикладных исследованиях. Под ред. В.Н.Васильева. ИТМО, СПб, 2001, с.120-130.
- [30] Андреева О.В., Беспалов В.Г., Пяйт А.Л., Сизов В.Н., Черкасов А.С. Запись динамических голограмм нано- и пикосекундными лазерными импульсами в твердотельных фуллерен-содержащих матрицах. //Оптика и спектроскопия, 2004, т.96, №2, С.181-189.
- [31] Андреева О.В., Белоусова И.М., Беспалов В.Г., Ефимов Ю.Н., Пяйт А.Л., Сизов В.Н., Черкасов А.С., Ютанова Е.Ю. Запись динамических голограмм в толуольных растворах фуллерена C<sub>60</sub>. //Оптический журнал, 2002, т.69, №3, с.43-48.
- [32] Сидоров А.И., Виноградова О.П., Обыкновенная И.Е., Хрущева Т.А. Синтез и оптические свойства наночастиц диоксида ванадия в нанопористых стеклах.//Письма в ЖТФ, т.33, вып.13, 2007, с.85-88.
- [33] Виноградова О.П., Обыкновенная И.Е., Сидоров А.И., Климов В.А., Шадрин Е.Б., Ханин С.Д., Хрущева Т.А. Синтез и свойства нанокристаллов диоксида ванадия в силикатных пористых стеклах.// ФТТ, т.50, вып.4, 2008, с.734-740.
- [34] Сидоров А.И., Виноградова О.П., Хрущева Т.А., Обыкновенная И.Е., Ермолаева Г.Н., Шилов В.Б. Оптические свойства наночастиц диоксида ванадия в нанопористых стеклах // Оптический журнал, т.75, №1, 2008, с.43-46.
- [35] Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Оленин А.Н., Попов В.К., Тункин В.Г. Уширение колебательных спектров двуокиси углерода при адсорбции и конденсации в нанопорах. Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. №6, 2008, с.20-24.
- [36] Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Оленин А.Н., Попов В.К., Яковлев Д.В. Спектральные особенности субкритического диоксида углерода в нанопорах// Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, т.4, №1, 2009, с.57-65.
- [37] Andreeva O.V., Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Morozov V.B., Popov V.K., Valeev A.A. CARS detection of critical point shift of molecular matter confined in nanopores. Тезисы доклада на конференцию «Lazer Physics Workshop, 2009»
- [38] Burchianti A., Marinelli C., Bogi A., and all. Light-induced atomic desorption from porous silica // Europhys. Lett., 67 (6), 2004, p.983-989.

- [39] Burchianti A., Marinelli C., Bogi A., and all. Light-induced atomic desorption from PDMS films and porous glass: application and fundamental issues // *Journal of Physics: Conference Series*, 19, 2005, p.78-85 (Conference on Atoms and Molecules near Surfaces)
- [40] Zaboltnov S.V., Fedotov A.V., Konorov S.O., Veselova T.V., Smirnova I.E., Kashkarov P.K., Zhelticov A.M. Effective-medium-controlled third-harmonic generation in lamellar-nonuniform porous glass // *Optics Communications*, 229, 2004, p.397-402.
- [41] Zaboltnov S.V., Fedotov A.V., Konorov S.O., Veselova T.V., Smirnova I.E., Kashkarov P.K., Zhelticov A.M. Third-Harmonic Generation in Porous Glass // *Laser Physics*, v.14, No.2, 2004, p.273-277.