

катном стеклах. Увеличение концентрации эрбия приводит к увеличению скорости миграции возбуждения между ионами эрбия, и различие между спектрами люминесценции соответствующих магнитных и электрических переходов уменьшается. Полученные данные могут быть использованы при расчетах и оптимизации волоконных и интегрально-оптических лазеров и усилителей света на основе материалов, активированных ионами эрбия.

### Литература

1. Kushida T, Takushi E, Oka V. // J. Luminescence. 1976. 12/13. P. 723–727.
2. Лебедев В.П., Пржеvusкий А.К. // Физ. твердого тела. 1977. 19. С. 1373–1376.
3. Holl D.W. and Weber M.J. // Appl. Phys. Lett. 1983. 42. №2. P. 157–159.
4. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М.: ГИФМЛ. 1959. 288 с.
5. Никоноров Н.В., Пржеvusкий А.К., Рохмин А.С., Чухарев А.В., Уляшенко А.М. Исследование поляризованной люминесценции в лазерных стеклах, активированных эрбием. // Оптика и спектроскопия, 2004. Т. 96. №2. С. 203–209.

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ****Н.А. Есикова****(Институт аналитического приборостроения РАН)  
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. А.А. Евстапов  
(Институт аналитического приборостроения РАН)**

Измерены спектральные характеристики двухфазных и пористых стекол. Рассмотрено влияние сорбируемой в порах воды на пропускание пористых стекол и подтвержден эффект релаксации в пористых структурах. Найдены спектральные диапазоны преобладания релеевского рассеяния, при котором применимы простые модели. Определены оптические и структурные характеристики пористых стекол. Оценены размеры пор и пористость.

**Введение**

Пористые стекла (ПС) – продукты химической проработки термообработанных щелочноборосиликатных стекол определенного состава. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими пористыми материалами: термической, химической и микробиологической устойчивостью, прозрачностью в видимой части спектра, лучевой прочностью, регулируемыми структурными характеристиками и превосходными адсорбционными свойствами [1]. Новые возможности и перспективы открываются в случае применения ПС как функциональных элементов микрофлюидных чипов (электроосмотических насосов, микро- и нанофильтров, индикаторных и сенсорных элементов). В связи с широким применением оптических методов детектирования в микрофлюидных аналитических системах (МФАС) и других микроаналитических системах, представляется целесообразным исследовать оптические свойства ПС с целью изучения возможности применения пористых структур, как сенсорных элементов. Актуальным в таком исследовании является получение максимальной информации о структурных характеристиках ПС из оптических спектров.

**Оценки и характеристики**

Измерение спектральных зависимостей светопропускания ПС позволяет получить интегральную информацию об образце и его структуре: о поглощении материала, об отражении и рассеянии светового потока от границ раздела сред и неоднородностей структуры. В двухфазных стеклах с низким поглощением света для оценки оптических характеристик (показателя преломления и коэффициента поглощения) вполне оправдано применение простых моделей, где предполагается, что коэффициенты поглощения и рассеяния малы по сравнению с коэффициентом преломления. В других случаях, когда существенную роль играет светорассеяние, необходимо использовать иные модели, учитывающие поглощение и рассеяние света.

Одним из наиболее вероятных источников светорассеяния двухфазных стекол, по мнению авторов [2, 3], является структурная неоднородность ликвационного типа (размеры каркаса кремнеземной фазы и ликвационных каналов, занимаемых нестойкой фазой), параметры которой определяются составом исходного стекла и режимом его тепловой обработки. Чем крупнее области структурной неоднородности, тем больше светорассеяние в двухфазных стеклах [2]. Пористые стекла также имеют неоднородности ликвационного типа, но отличаются от двухфазных наличием дополнительных неоднородностей – отложения кремнегеля (страты, стержневидные структуры и т.п.), поры и микровключения (микросталлические фазы). Эти неоднородности слабо поглощают свет, поэтому вклад в ослабление светового потока вносит светорассеяние. Пропускание в видимой области спектра пластин ПС снижается с увеличением размеров ликвационных областей неоднородности в исходных двухфазных стеклах [3].

В зависимости от размеров, формы и распределения неоднородностей следует ожидать различные варианты рассеяния света. Наиболее хорошо изучены случаи релеевского рассеяния, когда размеры фазовых неоднородностей гораздо меньше, чем длина волны зондирующего излучения. Наличие более крупных неоднородностей в ПС приводит к дифракционному рассеянию и рассеянию Ми. В реальных образцах не следует исключать наличие как мелких, так и крупных неоднородностей (хотя бы в силу того, что локальная концентрация мелких неоднородностей может рассматриваться как макровключение), что может приводить к сложной картине рассеяния света. Для некоторых образцов удается выявить спектральный диапазон, где превалирует тот или иной тип светорассеяния (обычно – релеевское) и определить характеристики микроструктур, используя достаточно простые модели и приближенные решения [4–6].

Авторы работ [7, 8] полагают, что в диапазоне  $\lambda = (350\text{--}800)$  нм строгая связь величин пропускания пластин ПС с размерами их пор при  $r \ll \lambda$  отсутствует. Это может быть обусловлено неоднородной структурой ПС, а именно, рассеянием светового потока на стратах, которое выражено тем в большей степени, чем больше рельефность поверхности раздела граничащих друг с другом слоев (толщиной, соизмеримой с  $\lambda$ ) [9, 10]. При полном удалении страт раствором щелочи наблюдается снижение прозрачности образцов ПС, вызванное увеличением размеров пор. При этом возрастает значение пропускания у образцов ПС, в которых рельефность поверхности раздела слоев до щелочной проработки была резко выражена, что вызывало значительное светоослабление. Уровень пропускания макропористых стекол определяется лишь релеевским рассеянием на границе кремнеземная фаза – пора (с размерами, равными размерам ликвационных каналов). Низкая прозрачность ПС обусловлена, по-видимому, рассеянием внутренними слоями образца, в которых расположены стержневидные кремнеземные неоднородности, и возможным присутствием микрокристаллических щелочеборатных фаз [11].

Таким образом, для более полного представления о структуре ПС необходимо изучение спектров отраженного света, которые позволяют дополнить информацию о неоднородности структуры и о состоянии поверхности ПС. Зная спектральные характеристики пористых стекол и исходных двухфазных, можно оценить их оптические характеристики показатель преломления и коэффициент поглощения.

### Оптические характеристики

По измеренным отражению  $R$  и пропусканию  $T$  для *слабопоглощающих и слабо-рассеивающих стекол* толщиной  $l$  коэффициент отражения от границы раздела сред  $r_0$ , коэффициент поглощения  $k$  и эффективный показатель преломления  $n$  можно определить по следующим формулам [12]:

$$r_0 = \frac{-(T^2 - R^2 + 2R + 1) \pm \sqrt{(T^2 - R^2 + 2R + 1)^2 + 4R(R - 2)}}{2(R - 2)},$$

$$k = -\frac{1}{2l} \ln \frac{r_0 - R}{r_0[r_0(2 - R) - 1]}, \quad (1)$$

$$n = \frac{1 + r_0 + \sqrt{4r_0 - (1 - r_0)^2 k_1^2}}{1 - r_0},$$

где  $k_1 = \frac{k\lambda}{4\pi}$ . Формулы применимы при выполнении условия  $k < 10^3 \text{ см}^{-1}$ , в случае слабого релеевского рассеяния и высокой прозрачности изучаемых образцов. Получаемая погрешность определения оптических постоянных зависит от точности измерения  $R$  и  $T$ .

## Структурные характеристики пористой среды

Так как ПС представляют собой сложную гетерогенную структуру, то поглощение и рассеяние, в основном, осуществляется на структурных неоднородностях, которые можно характеризовать средним размером неоднородностей и их количеством в единице объема. Поэтому, используя полученные оценки и выбрав соответствующую модель среды, можно найти характеристики пористой структуры: пористость (или количество рассеивающих частиц) и средний размер пор (или рассеивающих частиц). Расчет структурных характеристик основан на моделях эффективной среды, предполагающей, что эффективный показатель преломления связан с объемами и показателями преломления компонентов, составляющих среду.

В работе рассмотрены следующие модели пористой среды.

1. Для системы одинаковых произвольных частиц в случае, когда расстояние между частицами больше и длины волны, и размеров частиц, а размеры неоднородностей пренебрежимо малы, в случае малых значений  $(n-1)$ , можно использовать выражение [13]:

$$\frac{n_{ef}}{n_m} = 1 - \frac{NV}{2} \left( \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2} \right) - i \frac{N2(\pi V)^2 (n_m^2 - 1)^2}{3\lambda^3 n_m}, \quad (2)$$

$$\frac{n_{ef}}{n_m} = \frac{n_{PG}}{n_m} - i \frac{k\lambda}{2\pi}, \quad (3)$$

где  $n_{ef}$  – эффективный показатель преломления,  $n_m$  – показатель преломления исходного двухфазного стекла,  $n_{PG}$  – показатель преломления пористого стекла,  $N$  – количество пор в единице объема,  $V$  – средний объем пор,  $\lambda$  – длина волны. Воспользовавшись оценками (1) и подставив их в формулы (2) и (3), можно определить объем пор, их количество в единице объема и средний радиус, предположив, что рассеяние происходит на сферических частицах.

2. Для прозрачных ( $k=0$ ) тонких пористых сред, поры которых – пустоты сферической формы, соединяющиеся между собой, с эффективным размером  $d_{пор} \sim 0,5-10$  нм (модель открытых пор) применима формула Бруггемана [14].

$$\eta \frac{n_{por}^2 - n_{ef}^2}{n_{por}^2 + 2n_{ef}^2} + (1 - \eta) \frac{n_m^2 - n_{ef}^2}{n_m^2 + 2n_{ef}^2} = 0, \quad (4)$$

где  $n_{por}=1$  – показатель преломления пустот (воздуха),  $\eta$  – пористость.

3. В гетерогенной системе одинаковых сферических частиц из материала с показателем преломления  $n$  в матрице с показателем преломления  $n_m$  эффективный показатель преломления может быть определен как [5]

$$n_{ef} = n_m \sqrt{\frac{(1 + 2f)n_{por}^2 + 2(1 - f)n_m^2}{(1 - f)^2 + (2 + f)n_m^2}}, \quad (5)$$

где  $f$  – относительный объем, занимаемый частицами в среде.

## Образцы и оборудование

В работе исследовались образцы двухфазного стекла NFF и пористого стекла PG9 (по данным электронной микроскопии пористость образцов около 30 %) толщиной 1, 2 и 4 мм. Образцы предоставлены профессором Т.В. Антроповой, институт химии силикатов РАН. Спектры пропускания и отражения измерялись на спектрофотометре HITACHI U3410 (Япония).

## Результаты и обсуждение

### Пропускание

Из полученных спектров (рис. 1) следует, что пропускание двухфазных стекол выше, чем пористых. При выщелачивании двухфазных стекол происходит изменение

их оптических характеристик, связанных с формированием новых поглощающих и рассеивающих структур – пор. В коротковолновой области спектра (менее 700 нм) пропускание ПС значительно меньше, чем у двухфазных стекол. Для ПС наблюдаются три явно выраженных пика поглощения, максимумы которых соответствуют 1400, 1900 и 2200 нм. Аналогичные пики поглощения, но значительно меньшей интенсивности, проявляются и для двухфазных стекол на длине волны 1400 и в диапазоне 2200–2350 нм.

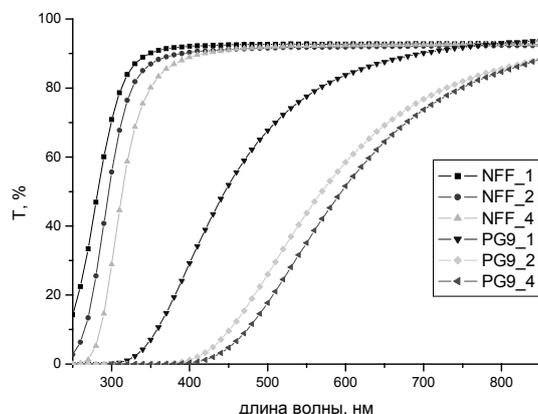


Рис. 1. Пропускание двухфазных стекол NFF и ПС PG9 в видимой части

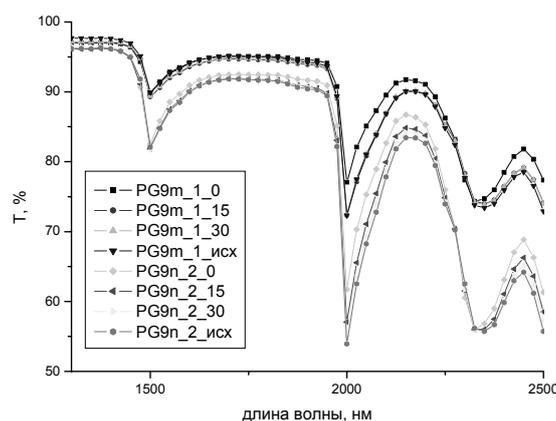


Рис. 2. Пропускание ПС PG9 до и после термической обработки

Обнаруженные характерные пики поглощения в большей степени проявлялись для ПС. Можно предположить, что изменение пропускания в ближней ИК области связано с пористой структурой. Но сами пористые структуры не могут вызывать высокое ослабление светового потока. Рассеяние в ближней ИК области на порах должно быть невелико. Сравнивая полученные результаты характерных пиков поглощения с литературными данными, можно предположить, что, в основном, поглощение определяют молекулы воды, адсорбированные в порах из окружающей среды. Эта гипотеза была подтверждена следующими экспериментами.

Образцы PG9 толщиной 1 и 2 мм в течение получаса сушили в печи при температуре 120 °С. После этого они помещались в двулучевой спектрофотометр, и измерялось пропускание в диапазоне 1200–2400 нм ( $4166\text{--}8333\text{ см}^{-1}$ ) непосредственно после сушки и через 15, 30 и 120 мин пребывания на воздухе при комнатной температуре.

Из полученных зависимостей (рис. 2) следует, что по мере пребывания высушенных структур на воздухе происходит релаксация спектральных свойств и возвращение их к начальным. Это, по-видимому, вызвано сорбцией в пористой среде вторичного кремнезема и воды [4], имеющей полосы поглощения на 1890–1960 нм, и 1410–1610 нм, относящиеся к обертонам и составным тонам валентных и деформационных

колебаний ОН-группы [15]. Для двухфазных стекол также наблюдаются подобные пики, но со значительно меньшей интенсивностью. Это может свидетельствовать о сорбции молекул воды на поверхности двухфазного стекла, в нанопорах и нанотрещинах.

### Определение спектральных диапазонов, в которых преобладает релеевское рассеяние

Чтобы получить достоверные оценки оптических характеристик стекол, необходимо использовать адекватные модели. Это, в свою очередь, приводит к задаче определения области применения тех или иных моделей. Большинство достаточно простых моделей разработано для случая релеевского рассеяния образцов. Поэтому первоначально необходимо определить, состоятельна ли гипотеза о релеевском светорассеянии образца и как соотносятся эффекты поглощения и светорассеяния в образце.

Ослабление светового потока в среде из частиц связано с поглощением и рассеянием на этих частицах. В случае малых частиц, когда преобладающую роль играет поглощение, спектр экстинкции меняется пропорционально  $1/\lambda$  ( $Q_{\text{abs}} \sim 1/\lambda$ ), если доминирует рассеяние (релеевское) –  $1/\lambda^4$  ( $Q_{\text{sca}} \sim 1/\lambda^4$ ). Предположим, что ослабление светового потока может быть выражено как  $\lg\left(\frac{1}{T}\right) = D_\lambda = C_1 \lambda^\beta$ , тогда после логарифмирования

получим

$$\ln(D_\lambda) = C_2 + \beta \ln(\lambda). \quad (6)$$

Линейность этой зависимости и соответствующие коэффициенты  $\beta$  могут являться подтверждением наличия рассеивающих частиц. Подобный подход может быть плодотворным при определении не только соотношения между поглощением и релеевским рассеянием, но и другими видами светорассеяния. Кроме того, аппроксимируя полученные зависимости прямыми линиями, можно определить и спектральные диапазоны, в которых эффективно будет использоваться та или иная модель [16].

Зависимость (6) для NFF (рис. 3) можно интерполировать двумя прямыми линиями. Причем, если в диапазоне (250–330) нм тангенс угла наклона достаточно большой, то в более длинноволновой области – он много меньше 1, т.е. можно предположить, что спектральной области от 340 до 450 нм преобладает поглощение.

Малость коэффициента  $\beta$  в длинноволновой области измерений для двухфазного стекла, может свидетельствовать о слабом уровне поглощения и отсутствии рассеяния, что еще раз подтверждает правильность использования простых моделей для двухфазных стекол при нахождении оптических постоянных.

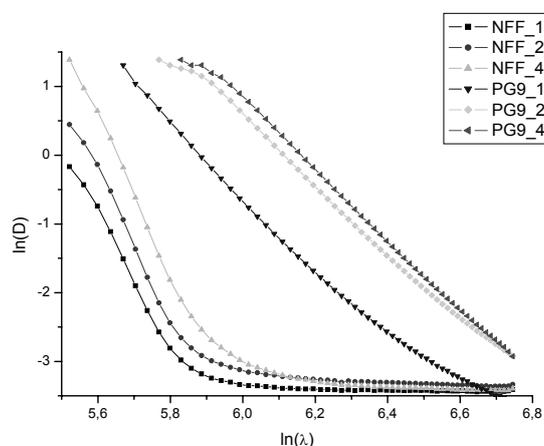


Рис. 3. Спектральные зависимости  $\ln(D)$  для двухфазных (NFF) и пористых стекол PG9

Для PG9 полученные зависимости (рис. 3) близки к линейным, а  $\beta=4.2$ , т.е. для этих образцов можно полагать, что преобладающую роль играет релеевское рассеяние света, и использовать ранее предложенный метод определения характеристик структур [17]. Конечно же, более корректным было бы определить спектральный диапазон, где  $\beta \rightarrow 4$ , а затем получить для него нужные оценки. Но такой подход значительно сужал бы рабочую спектральную область. С другой стороны, полученные значения коэффициентов  $\beta$  свидетельствуют о сложных процессах поглощения и рассеяния в двухфазных и пористых стеклах.

Из вышеизложенного следует, что релеевское рассеяние для стекла PG9 преобладает в области от 350 до 800 нм. Для двухфазного стекла поглощение превалирует в области от 250 до 850 нм.

### Оптические характеристики образцов

Значения коэффициента ослабления для двухфазного стекла NFF и ПС PG9 возрастают в коротковолновой части спектра. Коэффициент ослабления для ПС выше, чем для двухфазных. Это связано с многократным переотражением и рассеянием света в порах структуры, что подтверждается наиболее высоким ослаблением почти во всем видимом диапазоне длин волн у наиболее толстого образца ПС.

Для показателя преломления ПС (рис. 4) наблюдается нормальная дисперсия, кроме образца толщиной 4 мм в области 550-800 нм. Вероятно, при этой толщине превышена граница пропускания ПС PG9. Показатель преломления двухфазного стекла возрастает в диапазоне длин волн 500–850 нм. Показатель преломления двухфазного стекла выше, чем пористого.

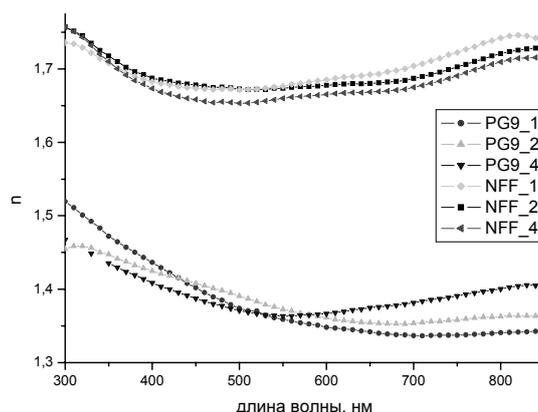


Рис. 4. Дисперсия показателя преломления для двухфазного стекла NFF и ПС PG9

Если ПС можно представить как гетерогенную систему с некоторым эффективным размером фазовых неоднородностей, то в случае, когда размеры неоднородностей много меньше, чем длина волны, а среда может быть представлена как система сферических частиц из материала с показателем преломления  $n_{ef}$ , то эффективный показатель преломления может быть выражен как  $n_{ef} = V_{SiO_2} n_{SiO_2} + V_{air} n_{air}$ , где  $V_{SiO_2}$  и  $V_{air}$  — соответствующие объемы фракций в ПС,  $n_{SiO_2}$  и  $n_{air}$  — показатели преломления матрицы и воздуха (поры). Это объясняет меньшую величину показателя преломления ПС по сравнению с двухфазным стеклом.

### Пористость и размер пор

На рис. 5 приведены оценки зависимости пористости образца PG9 толщиной 1 мм, полученные в соответствии с моделями, изложенными ранее (формулы (2), (3), (4), (5)).

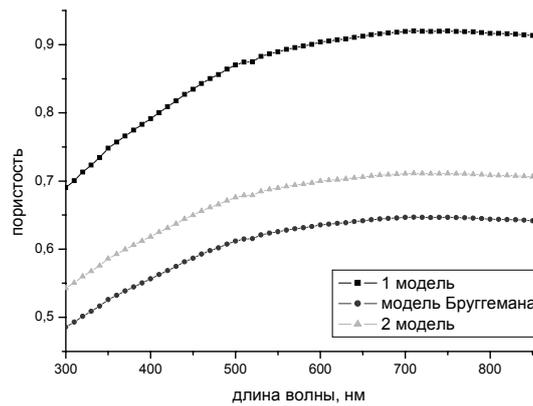


Рис. 5. Спектральная зависимость оценки пористости ПС PG9 толщиной 1 мм

Вид зависимостей во всех случаях одинаков. Для образца PG9 наблюдаются относительно низкие значения пористости в коротковолновой области и самые высокие, начиная от 600 нм. Модель 3 дает завышенные значения оценок пористости, а использование модели 2 позволяет получить оценки, близкие к оценкам, получаемым по результатам электронной микроскопии (пористость  $\approx 30\%$ ). Вероятно, завышенность результатов связана с тем, что в двухфазном стекле, показатель преломления которого использовался как показатель матрицы ПС, также имеются рассеивающие частицы. Разброс полученных результатов связан с тем, насколько показатель преломления матрицы влияет на пористость в каждом подходе.

С помощью электронного микроскопа невозможно обнаружить самые мелкие поры, поэтому их вклад в общее значение пористости не учитывается. Спектральными же методами значение пористости получается из интегральных оценок пропускания и отражения образцов. Возможно, этим и объясняется заниженная оценка, полученная для пористости с помощью электронного микроскопа.

Из формулы Рэля [18] и соотношения (6) следует, что с ростом длины волны размер частиц перестает влиять на процессы пропускания и рассеяния. Таким образом, наиболее достоверными оценками следует считать объем пор и пористость, определенные на минимальной длине волны части спектра, на котором наблюдается релеевское рассеяние. Для образца ПС PG9 это 350 нм. Тогда размер пор оценивается как 2,7 нм, а пористость образца – как 0,5 (или 50 %). Такой размер пор позволяет задерживать мелкие молекулы, некоторые типы вирусов, короткие фрагменты ДНК, что может быть использовано при фильтрации таких частиц. На рис. 6 приведена дисперсия оценок среднего объема пор, полученная из уравнения (2), из которого следует, что длина волны зондирования определяет величину определяемой оценки.

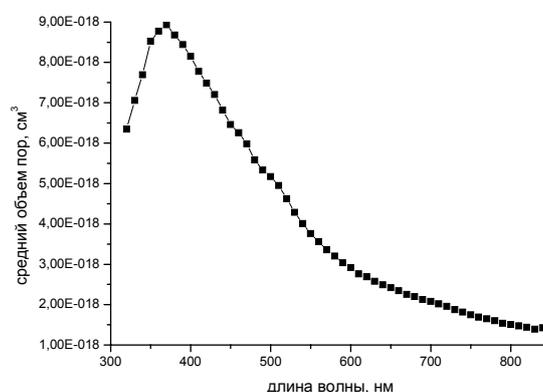


Рис. 6. Оценка средний объем пор ПС PG9

## Заключение

Проведены спектральные измерения слабо рассеивающих и слабо поглощающих образцов двухфазных (NNF) и пористых стекол (PG9) в проходящем и отраженном свете. Выявлено, что существенное влияние на спектры поглощения ПС в ближней ИК области оказывает сорбируемая в порах вода.

Рассмотрен способ проверки гипотезы релеевского рассеяния, основанный на анализе спектров светопропускания образцов, позволяющий определить спектральный диапазон, где могут быть получены эффективные оценки.

Для слабо поглощающих и рассеивающих образцов в рамках модели эффективной среды по данным спектрофотометрических измерений получены оценки для пористости образца с помощью нескольких методов.

Предложенный подход для определения оптических характеристик ПС может быть использован в случае применения пористых структур для обнаружения веществ или других объектов задерживаемых порами при использовании пористых стекол в качестве сенсорных элементов в микрофлюидных чипах.

## Литература

1. Антропова Т.В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем. // Автореферат на соискание ученой степени доктора химических наук. Санкт-Петербург. 2005. 45 с.
2. Порай-Кошиц Е.А., Левин Д.И., Андреев Н.С. О структуре натриевоборосиликатных стекол в связи с явлением опалесценции. Сообщение 4. Зависимость строения натриевоборосиликатных стекол от продолжительности их прогрева при постоянной температуре // Изв. АН СССР. ОХН. 1956. 3. С. 287–293.
3. Роскова Г.П., Морозова Э.В., Баханов В.А. Светопропускание пористых пластин, получаемых из двухфазных натриевоборосиликатных стекол с различной структурой. // Физика и химия стекла. 1991. 17. 4. С. 623–630.
4. Альтшулер Г.Б., Баханов В.А., Дульнева Е.Г., Мешковский И.К. Исследование оптических характеристик активных элементов из кварцевого микропористого стекла. // Оптика и спектроскопия. 1983. 55, 2. С. 369–374.
5. Кучинский С.А., Суханов В.И., Хазова М.В. Принципы формирования голограмм в капиллярных композитах. // Оптика и спектроскопия. 1992. 72, 3. С. 716–730.
6. Кучинский С.А., Суханов В.И., Хазова М.В., Доценко А.В. Эффективные оптические постоянные пористого стекла. // Оптика и спектроскопия. 1991. 70, 1. С. 150–154.
7. Роскова Г.П., Цехомская Т.С., Вензель Б.И. Светопропускание пористых стекол различной структуры. // Физ. и химия стекла. 1988. 14, 6. С. 911–914.
8. Крылова Н.Л., Антропова Т.В., Сидорова М.П., Ермакова Л.Э. Исследование структурного сопротивления и извилистости пор пористых стекол методом электропроводности. // Коллоид. ж. 1992. 54, 3. С. 86–91.
9. Евстапов А.А., Муравьев Д.О., Антропова Т.В., Ястребов С.Г. Изучение оптических свойств двухфазных и микропористых стекол. // Оптический журнал. 2001. 68, 1. С. 34–40.
10. Antropova T.V., Drozdova I.A., Yastrebov S.G., Evstrapov A.A. Porous Glass: Inhomogeneities and Light Transmission // Optica Applicata. 2000. 30, 4. P. 553–567.
11. Смирнова И.С., Антропова Т.В., Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Роскова Г.П. Влияние условий получения микропористых стекол на их светопропускание и величины коэффициентов структурного электросопротивления // Физика и химия стекла. 1996. 22, 4. С. 551–558.