

## Нанопористые силикатные матрицы для голографии и биомедицины

© О.В. Андреева<sup>1</sup>, Е.П. Быков<sup>1</sup>, А.О. Исмагилов<sup>1</sup>, А.Н. Pandya<sup>2</sup>, И.Ю. Щелканова<sup>1</sup>, Н.В. Андреева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> University of California,  
92521 Riverside CA, USA

e-mail: olga\_andreeva@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2020 г.

В окончательной редакции 16.12.2020 г.

Принята к публикации 22.12.2020 г.

Представлены характеристики нанопористых силикатных матриц (НПСМ) и этапы их получения из двухфазного сырого стекла ДВ-1. Рассмотрено применение НПСМ в голографии для создания объемных регистрирующих сред с высокими физико-механическими свойствами толщиной порядка миллиметра. Обсуждаются эксперименты по использованию НПСМ с золотым напылением в качестве подложки для детектирования малых количеств биомедицинских препаратов методом гигантского комбинационного рассеяния усиленного поверхностью (SERS).

**Ключевые слова:** нанопористые силикатные матрицы, регистрирующие среды, объемные голограммы, вынужденное комбинационное рассеяние.

DOI: 10.21883/OS.2021.04.50769.309-20

### Введение

Нанопористые матрицы на основе силикатного стекла со сквозными порами 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 таким матрицам в настоящее время [1,2]. В настоящей работе рассмотрены НПСМ, биография которых началась в 70-х годах XX века с постановки задачи создания объемных регистрирующих сред толщиной порядка миллиметра для голографии на основе пористых силикатных стекол. Выполнением этой задачи занимались соответствующие структурные подразделения Государственного оптического института им. С.И. Вавилова (ГОИ) и Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова [3,4]. Для ее решения требовались прозрачные (т.е. нанопористые) матрицы со свободным объемом, достаточным для введения светочувствительной композиции. Этапы технологического режима, разработанного для создания НПСМ, как основы объемных регистрирующих сред, используются и в настоящее время. В рабочем коллективе образцы НПСМ получают из двухфазного стекла одной варки, что при соблюдении технологического режима гарантируют стабильность и воспроизводимость характеристик получаемых образцов. В работе рассмотрены оптические

свойства НПСМ лабораторного изготовления и их актуальные применения.

### Нанопористые силикатные матрицы — основные характеристики

Образцы НПСМ получают из стекла марки ДВ-1М. Состав используемой варки представлен в табл. 1 и является типичным для стекла данного типа, которое образовано двумя взаимопроникающими фазами: одна из них — химически нестойкая боратная фаза, вторая — химически устойчивая кремнеземная фаза. Из кусков заводского стекла нарезаются заготовки определенного размера, соответствующего такому объему камеры муфельной печи, который способен обеспечить поддержание безградиентного нагрева образца при выбранном температурно-временном режиме. Дальнейшая обработка включает этапы изготовления заготовок и их химического травления.

- Образцы „сырого“ молочно-белого стекла подвергаются просветлению при температуре 815–830°C — получение прозрачных заготовок.

**Таблица 1.** Состав исходного стекла ДВ и нанопористой матрицы НПСМ-17

Состав образцов	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
ДВ (заготовка)	67.8%	25.1%	6.2%
НПСМ-17	91.4%	7.4%	1.2%

**Таблица 2.** Характеристики образцов нанопористых матриц НПСМ-7 и НПСМ-17

Характеристика	НПСМ-7	НПСМ-17
Средний размер пор $d$ , nm	7	17
Свободный объем образца (объем пор) $V_p$ , %	24–26	52–54
Средний показатель преломления образца в воздушно-сухом состоянии $n_0$	1.34	1.21
Удельная поверхность пор $m^2/g$	100–120	

- Отжиг (термообработка) промышленного стекла при определенном температурно-временном режиме, в течение которого происходит разделение компонентов стекла ДВ на фазы, резко различающиеся по растворимости в водных растворах кислот, и образование так называемых „ликвационных каналов“.

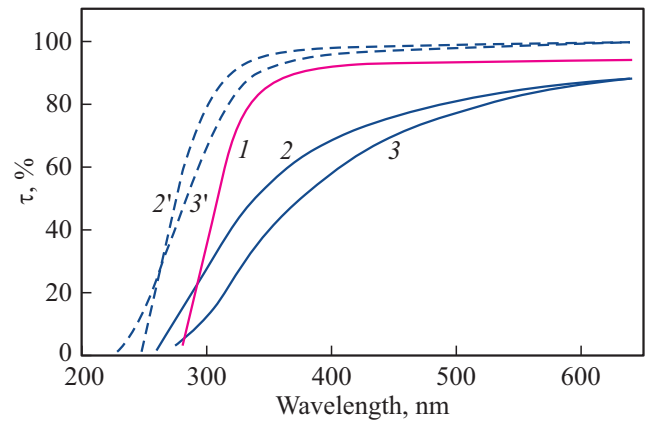
- Изготовление из термообработанного (отожженного) стекла оптических заготовок, требуемой формы и размеров, как правило, плоскопараллельных полированных пластин или дисков заданных размеров.

Этапы химического травления включают следующие мероприятия.

- Обработка заготовок водным раствором соляной кислоты при определенном температурно-временном режиме. В результате легкорастворимая 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). 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. Средний размер пор в таких образцах составляет величину 7 nm [5]. Именно структурой „вторичного“ кремнезема определяются многие свойства матриц этого типа, называемых НПСМ-7.

- Обработка образцов НПСМ-7 щелочными растворами с последующим удалением водой продуктов реакции. На данном этапе производится полное извлечение из образцов „вторичного“ кремнезема. Средний размер пор в таких образцах составляет величину 17 nm и матрицы имеют название НПСМ-17 [5]. Структура и свойства таких матриц определяются химически устойчивой кремнеземной фазой (табл. 1).

На рис. 1 и табл. 2 и 3 даны основные характеристики НПСМ. Как видно из приведенных данных при заполнении свободного объема пор иммерсией с показателем преломления, близким к показателю преломления каркаса ( $n_s = 1.45–1.46$ ), образцы НПСМ имеют высокую



**Рис. 1.** Спектры пропускания образцов толщиной 1 mm. 1 — исходное стекло ДВ (относительно воздуха); 2 — НПСМ-7,  $V_p = 26.3\%$  (относительно воздуха); 3 — НПСМ-17,  $V_p = 50\%$  (относительно воздуха); 2' — НПСМ-7, 3' — НПСМ-17 в метилциклогексановой иммерсии (относительно метилциклогексана,  $n = 1.43$ ).

**Таблица 3.** Параметры образцов НПСМ-17 толщиной 1mm в воздушно-сухом состоянии ( $n = 1.00$ ) и при введении иммерсии\* с  $n = 1.43$  (метилциклогексан), где  $\tau$  — пропускание,  $\gamma$  — коэффициент ослабления,  $l$  — толщина образца

$\lambda$ , nm	$\tau$ , %		$\gamma$ , $1/cm \cdot 10^{-3}$ , $l = 1$ mm	
	Воздух	Иммерсия	$n = 1.00$	$n = 1.43$
400	45	88	8.0	1.3
450	65	99	4.3	1.0
500	78	100	2.5	0.0

*Примечание.* \* Спектры пропускания измерялись: в воздушно-сухом состоянии относительно воздуха, с заполнением иммерсией — относительно иммерсии.

прозрачность во всей видимой области спектра. Образцы НПСМ-17, в которых свободный объем образца составляет более 50%, оказались вполне пригодными для введения различных компонентов светочувствительной композиции [5].

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 средний показатель преломления пористого образца ( $n_0 = n_{ef}$ ) представляет собой эффективный показатель преломления неоднородной среды, величина которого определяется парциальными вкладками показателей преломления силикатного каркаса и наполнителя свободного объема, и вычисляется по простой формуле:

$$n_{ef} = \frac{n_s V_s + n_f V_p}{V_s + V_p},$$

где  $n_s$  — показатель преломления каркаса,  $V_s$  — относительный объем образца, занятый каркасом,  $n_f$  — показатель преломления наполнителя свободного объема пор,  $V_p$  — относительный объем образца, занятый порами.

Значения среднего показателя преломления для образцов НПСМ в воздушно-сухом состоянии приведены в табл. 2.

## Галогенидосеребряная нанопористая среда для получения объемных голограмм

В последние десятилетия XX века сотрудниками отдела голографии ГОИ были разработаны принципы конструирования объемных безусловных регистрирующих сред для голографии [6]. Один из главных принципов, принцип композиционной структуры, состоял в следующем: объемная среда создается как композиционный материал с жестким каркасом, в объем которого внедрена светочувствительная композиция. Данный принцип был реализован с использованием нанопористых силикатных матриц и лег в основу создания ряда уникальных объемных регистрирующих сред со скрытым изображением и капиллярной структурой [7,8].

Жесткий каркас таких сред обеспечивает нанопористая матрица, а 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. Важно, что сеть сквозных капилляров обеспечивает доступ жидких и газообразных химических реагентов, необходимых для проведения разнообразной пред- и постэкспозиционной обработки. Именно наличие сети сквозных капилляров играет ключевую роль при двухэтапном получении голограмм в средах с так называемым „скрытым изображением“. На этапе регистрации голограммы оптические параметры среды практически не изменяются под действием излучения (что важно при получении голограммных оптических элементов), а на этапе постэкспозиционной обработки проводится усиление, проявление, фиксирование и т.д. скрытого изображения, полученного на этапе регистрации.

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 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 (рис. 1 и табл. 3).

Лабораторные образцы капиллярных сред были получены с различными светочувствительными композици-

ями, в том числе бихромированная желатина (БХЖ), хромированный поливиниловый спирт (ХПВС) и галогенидосеребряная композиция (AgHal). Наибольший интерес вызвала AgHal-среда на основе НПСМ-17 (AgHal/НПСМ) [9]. Пример структуры капиллярной среды с галогенидосеребряной светочувствительной композицией схематически представлен на рис. 2.

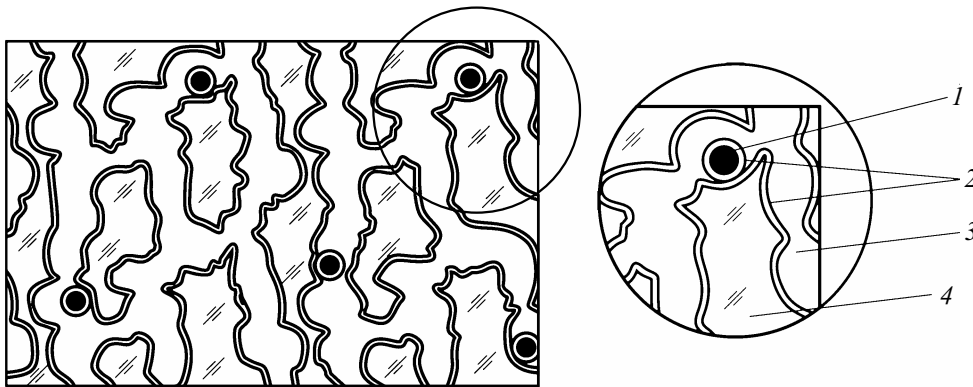
В список важнейших параметров традиционных светочувствительных галогенидосеребряных сред (возможность получения высокой чувствительности, широта спектральной сенсibilизации, разнообразие методов постэкспозиционной обработки и т.д.) нанопористые силикатные матрицы с галогенидами серебра добавляют возможности, недостижимые при использовании традиционных фотоматериалов с желатиновой матрицей, а именно возможность получения безусловной светочувствительной галогенидосеребряной среды толщиной несколько миллиметров, допускающей проведение оптической сенсibilизации и постэкспозиционную обработку химико-фотографическими растворами, причем физико-механическая прочность образцов и их химическая инертность близки к параметрам силикатного стекла. Такую возможность обеспечивает нанопористая силикатная матрица.

Синтез светочувствительной композиции проводился внутри свободного объема пор по режиму, максимально приближенному к режиму проведения синтеза традиционных высокоразрешающих фотоматериалов для голографии, в соответствии с которым вводились необходимые ингредиенты KBr, KJ, AgNO<sub>3</sub> в присутствии желатины, которая традиционно используется в качестве защитного коллоида и ингибитора брома.

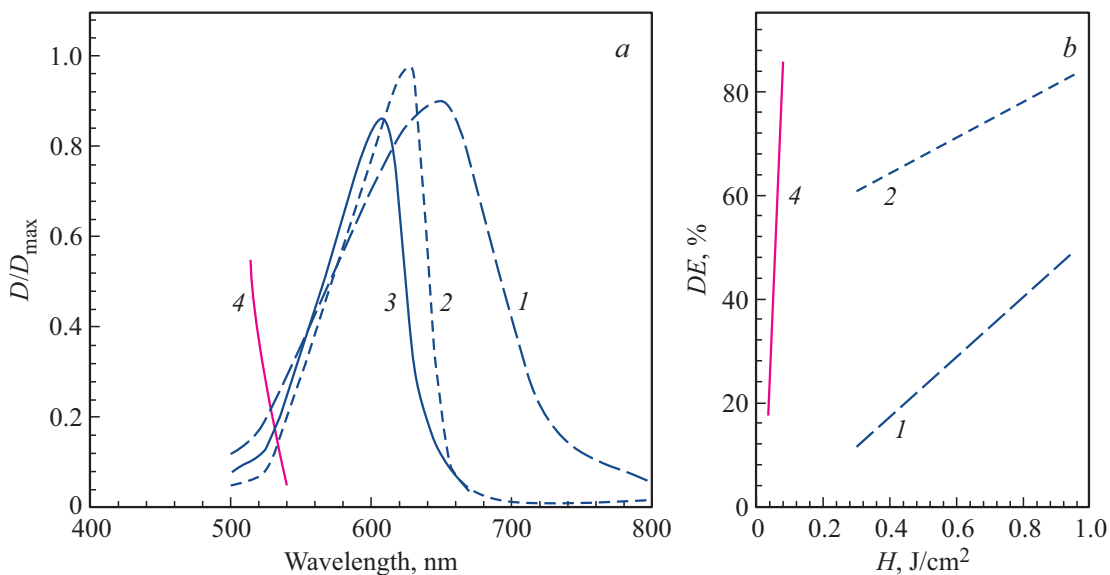
При синтезе размер образовавшихся светочувствительных частиц и изменение их локализации в процессе постэкспозиционной обработки не может превышать максимальный размер пористых каналов, который при использовании матриц НПСМ-17 составляет величину около 20 nm.

Эта особенность принципиально отличает капиллярные пористые среды от традиционных материалов с желатиновой матрицей, в которых получение ансамбля частиц с ограничением максимальных размеров и обеспечение их жесткой локализации в процессе получения голограмм практически невозможно.

Несенсибилизированные образцы среды на основе нанопористых силикатных матриц с галогенидами серебра обладают чувствительностью в области собственной чувствительности солей AgHal в спектральной области  $\lambda < 510$  nm. Наличие капилляров в образцах среды позволяет проводить оптическую сенсibilизацию AgHal-композиции с использованием красителей для видимой и ближней ИК областей спектра. На рис. 3 представлены результаты использования стандартных промышленных красителей для сенсibilизации галогенидосеребряных нанопористых образцов и результаты использования сенсibilизированных образцов для записи голограмм-



**Рис. 2.** Структура капиллярной среды AgHal/НПСМ. На врезке: 1 — частица AgHal; 2 — желатиновая оболочка; 3 — свободный объем образца; 4 — силикатный каркас.



**Рис. 3.** Оптическая сенсбилизация образцов среды AgHal/НПСМ. (a) Нормированные спектры оптических красителей-сенсбилизаторов (номера завода-изготовителя): 4506 (1), 2943 (2), 5510 (3), область собственной чувствительности AgHal (4). (b) Экспозиционная зависимость дифракционной эффективности  $DE$  голограмм, зарегистрированных в образцах, сенсбилизированных красителями 1 и 2 при  $\lambda = 63 \text{ nm}$  и в несенсбилизированных образцах при  $\lambda = 488 \text{ nm}$  (4).

решеток в красной области спектра излучением He–Не-лазера с длиной волны 633 nm.

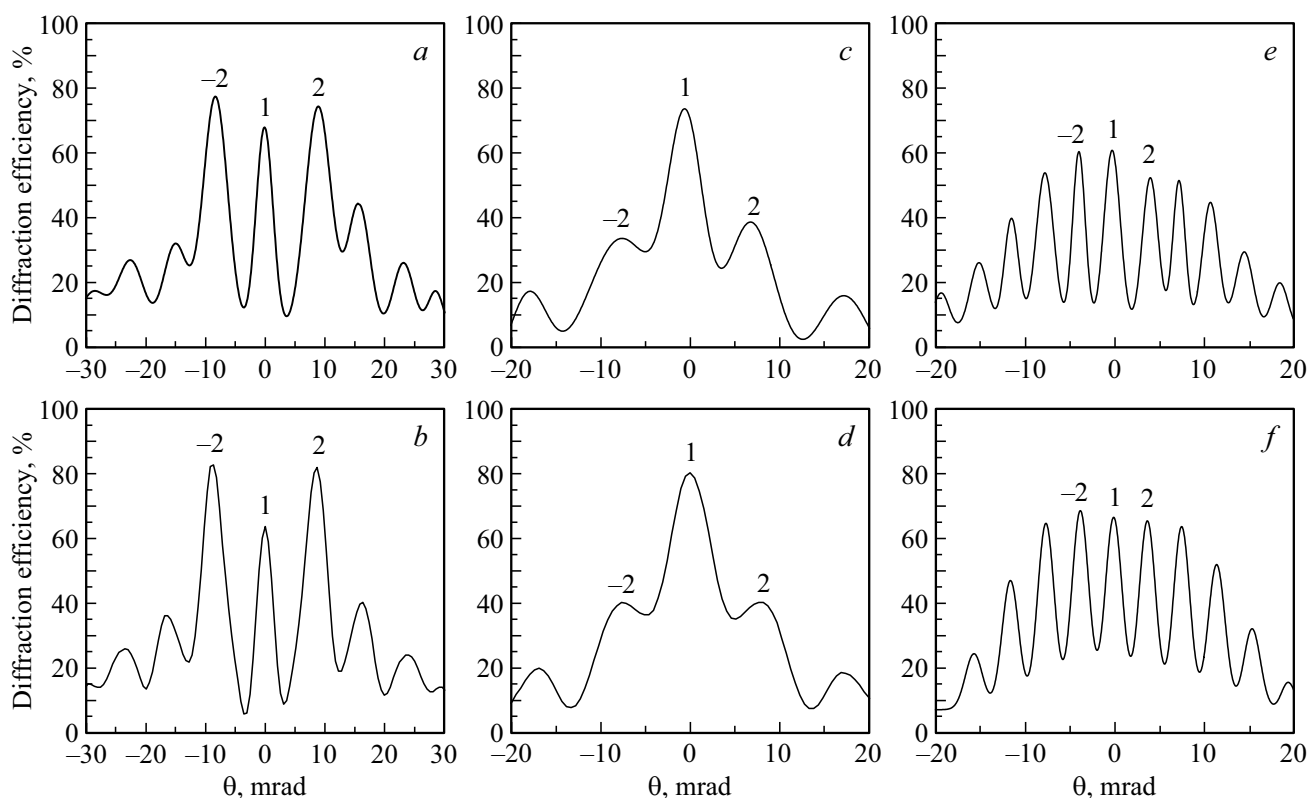
Полученные результаты демонстрируют возможность получения голограмм с высокой дифракционной эффективностью ( $DE$ ) при записи и считывании голограмм на одной и той же длине волны в видимой области спектра, что чрезвычайно важно при записи голограмм сложных волновых полей в ряде практических приложений, в том числе и при их использовании для записи информации в системах архивной памяти.

При исследовании свойств высокоразрешающих регистрирующих сред для голографии наиболее эффективным и, пожалуй, единственно достоверным инструментом исследования являются сами голограммы. Теория связанных волн дает возможность количественного описания связи параметров среды с параметрами

голограмм-решеток различного типа [10]. Главными измеряемыми параметрами, как правило, являются  $DE$  и контуры угловой или спектральной селективности,<sup>1</sup> изменение которых свидетельствует об изменении структуры голограммы.

Проявленные частицы среды на основе нанопористых силикатных матриц с галогенидами серебра, так же как и проявленные частицы высокоразрешающих галогенидосеребряных фотоматериалов, политых на подложку, представляют собой компактные наночастицы восстановленного металлического серебра, спектры ослабления которых имеют ярко выраженный селективный характер с максимумом в коротковолновой области видимого спектра (0.39–0.43  $\mu\text{m}$ ), что свидетельствует

<sup>1</sup> То есть зависимости  $DE$  от угла падения или длины волны считывающего излучения.



**Рис. 4.** Сохраняемость структуры голограмм, зарегистрированных на образцах AgHal/НПСМ: контуры угловой селективности трех голограмм № 1 (*a, b*); № 2 (*c, d*); № 3 (*e, f*). Измерения проведены в 1988 г. (*e*), 1996 г. (*a, c*), 2019 г. (*b, d, f*).

**Таблица 4.** Значения дифракционной эффективности трех главных максимумов голограмм, измеренных после их получения (1988 и 1996 г.г.) и после их хранения в офисном помещении (2019 г.) (рис. 4; погрешность измерений находится в пределах  $\pm 2\%$ )

	<i>DE</i> , %								
	Голограмма № 1 (толщина 1.42 mm)			Голограмма № 2 (толщина 1.14 mm)			Голограмма № 3 (толщина 1.22 mm)		
Максимум	-2	1	2	-2	1	2	-2	1	2
XX век	78	67	77	34	80	37	58	61	58
XXI век	83	64	82	40	80	40	66	65	64

о коллоидной структуре исследуемых частиц, форма которых близка к сферической [11]. Именно проявленные частицы формируют структуру нанопористой голограммы и определяют ее сохранность и эксплуатационные свойства. На рис. 4 приведены результаты измерений контуров угловой селективности трех голограмм, полученных еще в прошлом веке (в 1988 и 1996 гг.) на начальных этапах разработки таких сред. В настоящее время измерения проведены с использованием He–Не лазера ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) по аналогичным методикам. Значения *DE* трех главных максимумов (1, 2, -2) контуров угловой селективности исследованных голограмм приведены в табл. 4. Как видно из сравнения приведенных данных, структура голограмм остается неизменной, а значение *DE* главных максимумов за время хранения

голограмм в офисном помещении в течение 30 лет находится практически в пределах погрешности измерений.

Таким образом, регистрирующая среда AgHal/НПСМ, светочувствительность которой обеспечивается галогенидосеребряной композицией традиционных фотоматериалов, а эксплуатационные (физико-механические) характеристики — нанопористой силикатной матрицей, является перспективным материалом для систем оптико-голографической архивной памяти. Несмотря на трудоемкость изготовления, такая среда по сравнению с имеющимися аналогами [12] предоставляет уникальные возможности: толщину образцов порядка миллиметра, сроки хранения десятки лет, возможность записи и считывания информации на одной длине волны в видимой области спектра.

### Применения для биомедицины

Нанопористые матрицы дают возможность исследования взаимодействия отдельных компонент в ограниченном объеме с использованием малых количеств аналита. В таком состоянии жидкость проявляет нетипичные для объемного состояния свойства, например резкое увеличение или уменьшение вязкости возле стенок нанокпилляров, изменение термодинамических свойств жидкости, а также нетипичную химическую активность на границе раздела твердой и жидкой фаз. Современные публикации [13,14] свидетельствуют о высоком интересе научного сообщества к применению нанопористых сред в области биомедицинских исследований, а нанопористые силикатные матрицы, характерный размер пор которых не превышает 20 nm, являются одной из реализаций наноструктурных объектов, востребованных в области биомедицины.

Интерес к использованию НПСМ в биомедицине обусловлен не только внутренней структурой со стабильными и воспроизводимыми оптическими характеристиками, а также высокой биосовместимостью. НПСМ показали свою перспективность в качестве подложки для получения поверхностно-усиленного сигнала гигантского комбинационного рассеяния (SERS) от аналита с известным рамановским спектром [15]. Основной причиной интереса к использованию НПСМ в этом качестве явилось следующее обстоятельство. Внутренняя структура образцов НПСМ со сквозными порами, которые формируются в образцах-заготовках, прошедших этап глубокой шлифовки и полировки, обуславливает формирование структуры поверхности образцов с наноразмерными шероховатостями случайного характера. При напылении пленки золота на такую поверхность может быть сформирована наноразмерная шероховатость (неоднородность), которую можно использовать для создания сигнала SERS.

Этапы эксперимента, проводимого совместными усилиями сотрудников Университета ИТМО с коллегами из Университета Райерсона (Ryerson university, Канада), включали следующие мероприятия.

— Изготовление образцов НПСМ-7 и НПСМ-17 толщиной 1 mm.

— Профилактический отжиг.

— Изготовление необходимого количества идентичных рабочих образцов малой площади (1–3 mm<sup>2</sup>) из исходных образцов.

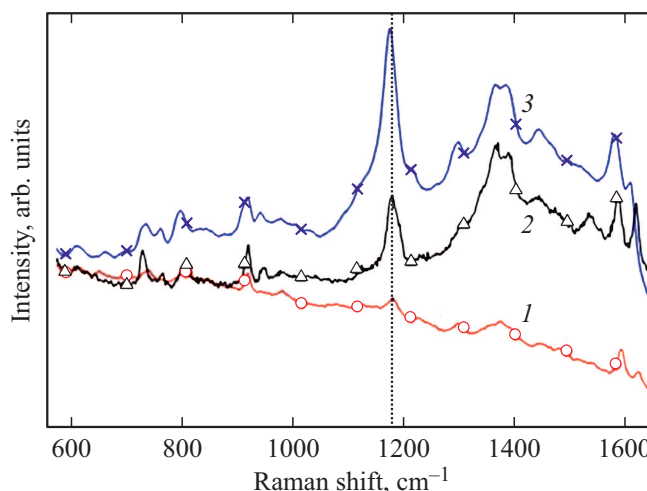
— Напыление на поверхность рабочих образцов пленки золота разной толщины.

— Контроль структуры поверхности рабочих образцов с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ).

— Нанесение на поверхность рабочих образцов (с золотым напылением и без него) раствора аналита определенной концентрации.

— Получение сигнала вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) и его обработка.

— Анализ полученных данных.



**Рис. 5.** Спектры ВКР при исследовании водного раствора красителя Crystal Violet на НПСМ-17 с разной толщиной слоя напыления.

**Таблица 5.** Результаты предварительного эксперимента — пояснения к рис. 5

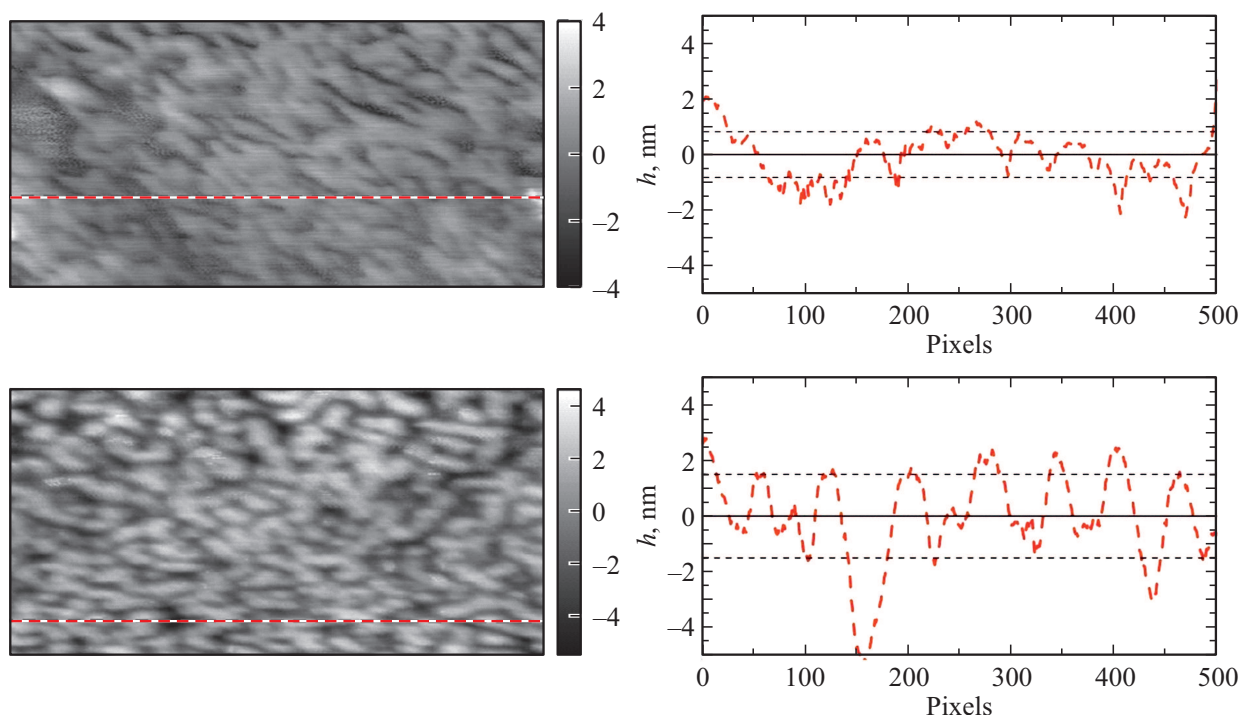
Номер кривой на рис. 5	1	2	3	—
Толщина золотого напыления, nm	0	25	50	500
Усиление сигнала ВКР, <i>k</i>	1	37	145	28

Процесс напыления золота производился методом магнетронного распыления в течение определенного времени. В качестве аналита был выбран краситель Crystal Violet (Sigma-Aldrich, США), который имеет ярко выраженный спектр комбинационного рассеяния (рамановский спектр). Измерения сигнала ВКР проводились на установке, описанной в работе [16] при использовании источника возбуждения с длиной волны 785 nm. Экспериментальные результаты анализировались путем сравнения интенсивности сигналов ВКР исследуемого аналита заданной концентрации, получаемых при использовании образцов НПСМ с золотым напылением ( $I_{SERS}$ ) по отношению к сигналу от образцов без напыления ( $I_{RS}$ ). Усиление сигнала, *k*, определялось по формуле:

$$k = I_{SERS}/I_{RS},$$

где  $I_{SERS}$  — интенсивность сигнала ВКР, полученного от образца с покрытием,  $I_{RS}$  — интенсивность сигнала ВКР, полученного от образца нанопористой силикатной матрицы без покрытия.

На рис. 5 и в табл. 5 представлены результаты проведения предварительной серии экспериментов и их обработки. Предварительная серия экспериментов, проведенная с образцами НПСМ-17, показала значительное влияние толщины золотого напыления на величину усиления сигнала и позволила выбрать диапазон толщин для последующей работы с обоими типами матриц.



**Рис. 6.** Изображения поверхности нанопористых силикатных матриц, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (слева) и профили высоты рельефа  $h$  вдоль штриховой линии на левых рисунках (справа). Толщина напыления золотого слоя 25 нм (3 min напыления), диаметр зонда АСМ 5 нм. Верхний ряд — НПСМ-7, нижний ряд — НПСМ-17.

**Таблица 6.** Данные для сопоставления времени напыления с толщиной пленки золота

Время напыления, min	1.5	3	6	9
Толщина покрытия, nm	12	25	50	75

Изучение нанорельефа поверхности матриц производилось с помощью атомно-силового микроскопа, АСМ (рис. 6). Снимки АСМ анализировались путем измерения зависимости высоты неровностей рельефа от координаты по сечению с максимальным градиентом изменения рельефа (рис. 6, справа) с использованием пакета MatLab и сглаживающего фильтра — диска диаметром 5 пикселей.

По данной зависимости определялось „нулевое сечение“, определяемое как среднеарифметическое между положительными и отрицательными разбросами высоты неровностей. Значение высоты рельефа  $h$  для данного сечения принималось как  $h = 0$ .

В качестве основного параметра, характеризующего рельеф (шероховатость), было рассмотрено среднеквадратичное отклонение  $\sigma$  высоты рельефа  $h$  от нулевого уровня (по данным рис. 6, графики справа). Предварительные эксперименты показали, что золотое напыление толщиной до 50 нм приводит к увеличению  $\sigma$  в образцах НПСМ-7 и уменьшению  $\sigma$  в образцах НПСМ-17.

Дальнейшие эксперименты, выполненные с разной толщиной золотого напыления, позволили сопоставить данные по величине коэффициента усиления ВКР с данными  $\sigma$  для матриц обоих типов в зависимости от времени напыления (рис. 7, *a* и 7, *b*). Сопоставление времени напыления с толщиной пленки золота дано в табл. 6.

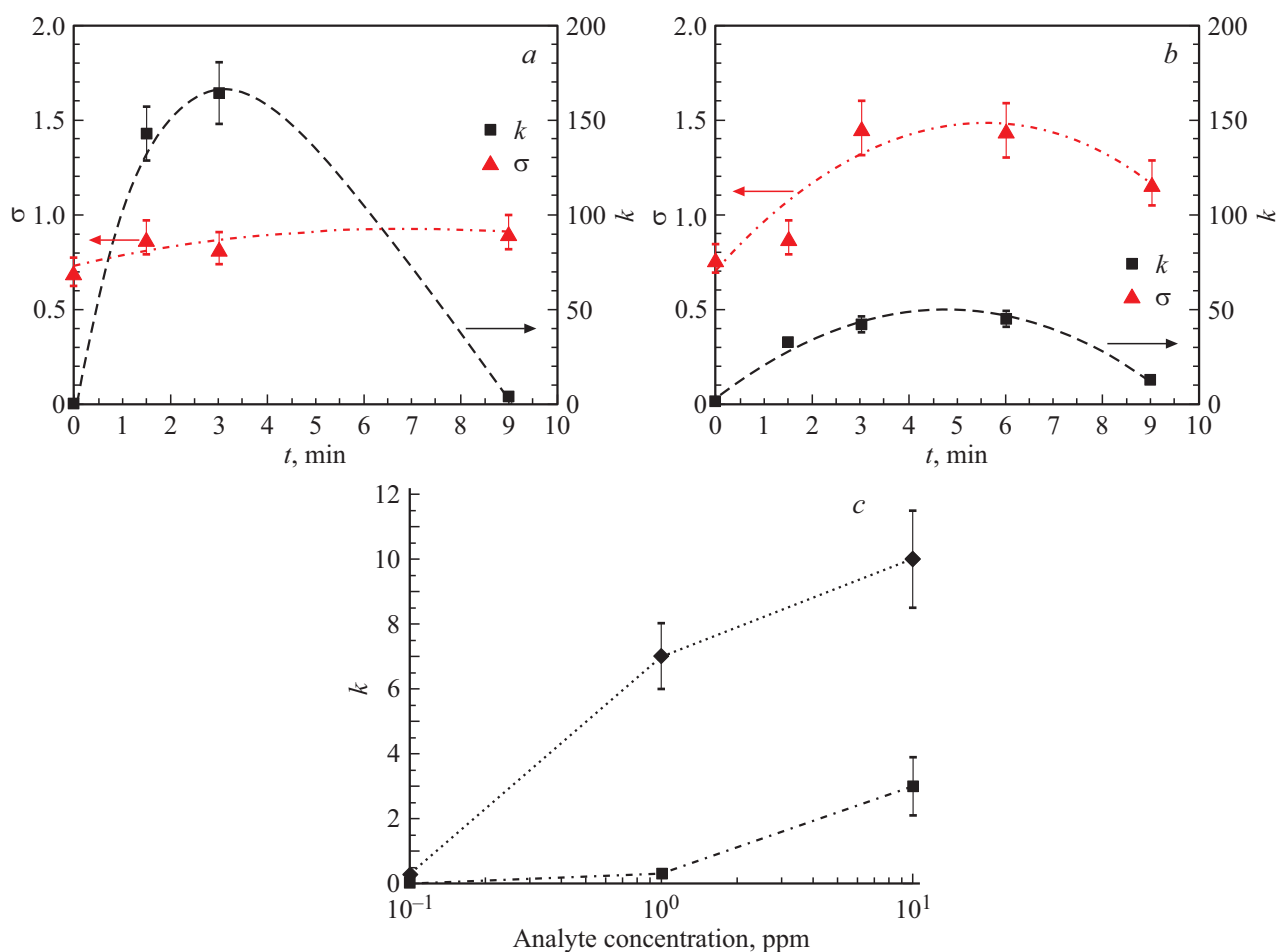
Анализ экспериментальных данных показал следующее.

— Для образцов НПСМ-17 наблюдается корреляция зависимостей  $\sigma$  и  $k$  от толщины напыления золотой пленки, в то время как для образцов НПСМ-7 такого заключения сделать нельзя.

— При использовании образцов НПСМ-7 достигается усиление сигнала ВКР в несколько раз больше, чем при использовании образцов НПСМ-17.

Можно предполагать, что в этом случае ключевую роль играет рельеф поверхности, обусловленный внутренней структурой матриц, но для однозначного вывода необходимы дополнительные исследования и эксперименты.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 7, *c* [5], указывают на возможность использования обоих типов матриц для обнаружения исследуемого аналита в концентрации  $10^{-6}$ – $10^{-7}$ , что близко к возможности детектирования отдельных молекул.



**Рис. 7.** Зависимости среднеквадратичного отклонения рельефа поверхности  $\sigma$  и коэффициента усиления сигнала ВКР  $k$  от времени напыления золота на поверхность образцов НПСМ-7 (а) и НПСМ-17 (б); зависимость коэффициента усиления сигнала ВКР  $k$  от концентрации аналита на поверхности образцов НПСМ-7 (пунктир) и НПСМ-17 (штрихпунктир) (с).

## Заключение

Нанопористые силикатные матрицы, разработанные с целью создания безвредных капиллярных регистрирующих сред для объемной голографии и обеспечивающие высокие эксплуатационные качества таких сред, могут быть использованы гораздо шире. Далеко не все достоинства НПСМ имеют в настоящее время практическое применение. К их числу относятся: прозрачность в видимой и ближней ИК областях спектра, механическая, лучевая, радиационная прочность, высокая абсорбционная способность, химическая устойчивость, возможность исследования свойств веществ в наномасштабном ограниченном объеме. При этом, конечно, надо иметь в виду и недостатки, сдерживающие этот процесс: трудоемкость изготовления образцов; ограничение размеров образцов по толщине и по площади ( $50 \times 50 \times 3$  mm); оптическая неоднородность образцов по площади при технологически доступной толщине образцов; разработанный технологический процесс не позволяет варьировать размер пор в широких пределах. Тем не менее стабильность

и воспроизводимость характеристик НПСМ поддерживается тем, что в процессе изготовления используется исходное двухфазное стекло ДВ одной варки и соблюдается разработанный технологический регламент. Таким образом, как видно из приведенных в работе материалов, несмотря на трудоемкость изготовления НПСМ, с их помощью можно получить уникальные результаты, недостижимые другими методами.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Deamer D., Akeson M., Branton D. // Nature Biotechnology. 2016. V. 34. N 5. P. 518–524. doi 10.1038/nbt.3423
- [2] Şeker E., Shih W.C., Stine K.J. // MRS Bulletin. 2018. V. 43. N 1. P. 49. doi 10.1557/mrs.2017.298
- [3] Суханов В.И., Хазова М.В., Андреева О.В., Курсакова А.М., Роскова Г.П., Мазурин О.В. А.С. СССР N1575759 от 08.07.88 г.



- [4] Суханов В.И., Хазова М.В., Андреева О.В., Курсакова А.М., Цехомская Т.С., Роскова Г.П. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 12. С. 1060–1063.
- [5] Андреева О.В., Обыкновенная И.Е. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. Т. 1. № 1. С. 37–53
- [6] Суханов В.И., Хазова М.В., Шелехов Н.С., Андреева О.В., Курсакова А.М., Цехомская Т.С., Раскова Р.П., Соломатин Ю.В. // Оптическая голография с записью в трехмерных средах. Л.: Наука, 1989. С. 86–105.
- [7] Суханов В.И. // Опт. журн. 1994. № 1. С. 61–70.
- [8] Суханов В.И., Хазова М.В., Курсакова А.М., Андреева О.В. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 2. С. 474–478.
- [9] Андреева О.В., Обыкновенная И.Е., Гаврилюк Е.Р., Парамонов А.А., Кушнарченко А.П. // Оптический журн. 2005. Т. 72. № 12. С. 37–45.
- [10] Kogelnik H. // Landmark Papers on Photorefractive Nonlinear Optics. 1995. P. 133–171. doi 10.1142/9789812832047\_0016
- [11] Skillman D.C., Berry C.R. // JOSA. 1973. V. 63. N 6. P. 707–713. doi 10.1364/JOSA.63.000707
- [12] Удинокоев С.Б., Бетин А.Ю., Бобринев В.И., Вереникина Н.М., Донченко С.С., Злоказов Е.Ю., Лушников Д.С., Маркин В.В. Методы и устройства оптико-голографических систем архивной памяти. М.: Техносфера, 2018. 234 с.
- [13] *Nanofluidics* / Ed. by Edel J., Ivanov A., Kim M. J., Royal Society of Chemistry, 2017. doi 10.1039/9781849735230.
- [14] Szultka-Mlynska M., Olszowy P., Buszewski B. // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2016. V. 46. N 3. P. 236–247. doi 10.1080/10408347.2015.1081051
- [15] Андреева О.В., Исмагилов А.О., Щелканова И.Ю., Рандуа А., Андреева Н.В., Douplik A. // International symposium fundamentals of laser assisted micro- and nanotechnologies. Abstracts. IET 2019. P. 86.
- [16] Исмагилов А.О., Щелканова И.Ю., Рандуа А., Андреева Н.В., Андреева О.В., Douplik A. // International symposium fundamentals of laser assisted micro- and nanotechnologies. Abstracts. IET 2019. P. 155.