

УДК 535.317.1: 778.38

ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫЕ ФОТОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

© 2005 г. **О. В. Андреева**, канд. физ.-мат. наук; **И. Е. Обыкновенная**, канд. физ.-мат. наук;
Е. Р. Гаврилюк, **А. А. Парамонов**, **А. П. Кушнаренко**

ВНЦ “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: olga_andreeva@mail.ru

Изложены результаты исследования регистрирующих композиционных нанопористых фотоматериалов со светочувствительной композицией из галоидного серебра в желатине, разработанных и созданных в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова.

Коды OCIS: 090.2900,160.4760.

Поступила в редакцию 26.04.2005.

Введение

Работы Денисюка [1, 2] положили начало развитию нового научного направления – объемной голографии, или голографии с записью в трехмерных средах. Исследование трехмерных голограмм, а также разработка и создание материалов для их записи стали традиционными научными направлениями Государственного оптического института им. С.И. Вавилова.

Развитие трехмерной голографии и ее практических приложений неотделимы от прогресса в области разработки и создания материалов для регистрации трехмерных голограмм. Необходимость обеспечения потребности объемной голографии, имеющей широкие перспективы практических приложений, стимулировали работы по созданию новых нетрадиционных регистрирующих сред для записи оптической информации. Разработка принципиально новых регистрирующих сред для записи высокоэффективных объемных голограмм, предназначенных для использования в качестве оптических элементов с длительным сроком эксплуатации без заметного ухудшения параметров, явилась одним из существенных достижений ГОИ в 80-х годах XX века [3].

Получение объемных голограмм с толщиной порядка 1 мм предъявляет высокие требования к физико-механическим свойствам среды. Наиболее плодотворной оказалась идея создания безусадочных объемных регистрирующих сред на основе пористых стекол [4–7]. Жесткий каркас таких материалов обеспечивает пористое стекло, а в качестве светочувствительной композиции применяется ряд разнообразных систем. Регистрирующие среды на основе

пористого стекла по физико-механическим свойствам близки к свойствам силикатного стекла, обладают таким же коэффициентом температурного расширения и являются практически безусадочными.

Одним из перспективных регистрирующих объемных материалов представлялись пористые фотоматериалы на основе галоидного серебра [8]. Однако изготовление пористых регистрирующих сред представляет собой трудоемкий технологический процесс с использованием дорогостоящей сырьевой базы, что существенно ограничивает возможность широкого применения таких регистрирующих сред и их интенсивного исследования. Тем не менее, уникальность оптимальных значений параметров, достижимость которых позволяет обеспечить жесткая силикатная матрица, не оставляла сомнений в том, что такие среды будут востребованы для решения неординарных задач, возникающих в различных областях науки и техники.

Интерес к сверхвысокоразрешающим галогенидосеребряным фотоматериалам чрезвычайно обострился в самое последнее время в связи с достижениями теоретических исследований по разработке метаматериалов в оптическом диапазоне электромагнитного излучения, осуществляющих за счет структуры среды такие преобразования излучения, которые невозможны при использовании природных материалов [9]. Среда, содержащая наночастицы металлического серебра, может представлять собой основу для создания метаматериалов с отрицательным показателем преломления, которые могут осуществлять перенос изображения волнового поля, каналирование излучения и ряд других нетрадиционных преобразований [10].

Именно возникший уже в XXI веке пристальный интерес к возможности создания материалов с наночастицами металлического серебра, ограниченными по максимальному диаметру, стимулировал ориентацию исследований по разработке пористых галогенидосеребряных фотоматериалов и написание данной статьи.

Пористое стекло – основа композиционных безусадочных регистрирующих материалов

Для получения пористых стекол (ПС), предназначенных для создания объемных регистрирующих сред, было использовано отечественное промышленное натриевоборосиликатное стекло ДВ-1М (состав: $\text{Na}_2\text{O} - 6,2$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 25,1$; $\text{SiO}_2 - 67,8\%$). Процесс получения образцов ПС включает следующие основные технологические этапы:

1. Отжиг промышленного стекла при определенном температурном режиме, в течение которого происходит разделение компонентов стекла ДВ-1 на фазы, резко различающиеся по растворимости в водных растворах кислот.

2. Изготовление из термообработанного стекла плоскопараллельных полированных пластин заданных размеров.

3. Обработка пластин водным раствором соляной кислоты при определенных временном и температурном режимах. 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). Условное название таких пористых стекол – тип I (рис. 1). Процесс получения пористых стекол типа I сопровождается образованием “вторичной” кремнекислоты и ее коагуляцией в полостях основного кремнеземного каркаса, что приводит к образованию частиц высокодисперсного аморфного, или “вторичного”, кремнезема. Именно структурой “вторичного” кремнезема определяются многие свойства пористых стекол этого типа.

4. Обработка образцов пористого стекла типа I щелочными растворами с последующим удалением



Рис. 1. Схематическое изображение структуры пористых стекол различных типов. d – средний размер пор.

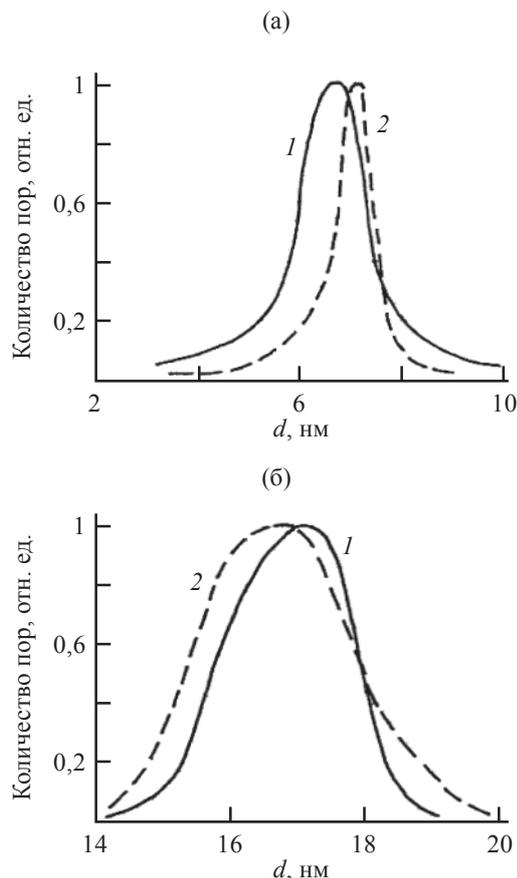


Рис. 2. Распределение пор по размерам в пористых стеклах различных типов: тип I (а), тип II (б). 1 – образец с толщиной 1 мм, 2 – середина образца с толщиной 0,2 мм.

водой продуктов реакции до полного извлечения из пористых стекол тонкодисперсного “вторичного” кремнезема. В результате данного процесса получаются пористые стекла типа II (рис. 2).

Характеристики образцов пористых стекол с толщиной 1 мм приведены в таблице.

Средний диаметр пор исследуемых образцов был определен путем измерения изотерм адсорбции–десорбции этилового спирта на ПС типа I и паров ртути на ПС типа II. Для соответствующих изотерм были рассчитаны зависимости объема пор от диаметра пор для образцов с толщиной 1 мм (рис. 2, кривые 1). С целью оценки характера распределения пор по толщине образца (по направлению фронта травления) измерения и расчеты проводились также для вырезанной из образцов с толщиной 1 мм центральной части с толщиной 0,20–0,35 мм (рис. 2, кривые 2). 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.

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

Характеристики пористых стекол различного типа

Характеристика		Тип I	Тип II
Средний размер пор, нм		7	17
Свободный объем образца ПС, %		26	52–54
Светопропускание образца с толщиной 1 мм, %			
в воздухе	при $\lambda = 400$ мм	~70	~60
	$\lambda > 600$ мм	90–92	88–90
в иммерсии (этанол)	$\lambda = 400$ мм	до 98	до 96
	$\lambda > 600$ мм	до 100	до 100

Спектральные характеристики пористых стекол в воздушно-сухом состоянии исследовались нами относительно воздуха, а при заполнении пористых стекол иммерсионной жидкостью – относительно этой же жидкости. Следует отметить, что измерения спектров пропускания ПС относительно исходного нетравленного стекла, используемые в ряде работ по исследованию ПС, не всегда оправданы, так как приводят к значениям пропускания более 100% из-за различия коэффициентов отражения поверхностей нетравленного и пористого образцов. Следует также обратить внимание на то, что при рассмотрении оптических свойств ПС в видимой области спектра и ближнем ИК диапазоне поглощением пористого стекла можно пренебречь ввиду малости величины, т. е. эффективные оптические постоянные образцов ПС определяются только ослаблением излучения за счет рассеяния на пористой структуре и ее неоднородностях.

На рис. 3 приведены типичные кривые пропускания для обоих типов пористых стекол. Как видно из приведенных данных, в спектральной области $\lambda > 600$ нм пропускание образцов с толщиной 1 мм практически не зависит от типа стекла (т. е. от размера пор) и составляет $90 \pm 2\%$. Увеличение размера пор приводит к увеличению рассеяния в коротковолновой области видимого излучения. Введение в свободный объем пор иммерсионной жидкости с показателем преломления, близким к показателю преломления каркаса, увеличивает прозрачность пористых образцов во всей видимой области спек-

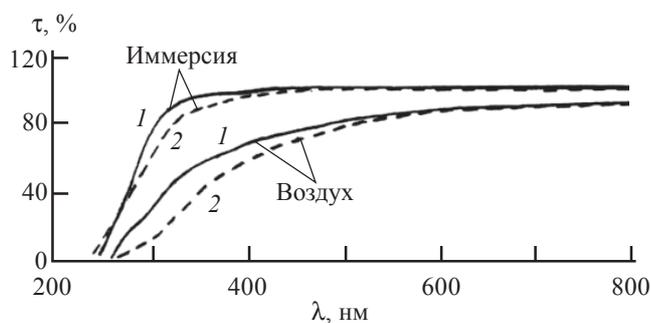


Рис. 3. Спектры пропускания пористых стекол различного типа: тип I (1), тип II (2).

тра. Следует отметить, что показатель преломления пористого стекла ($n_{ПС}$) представляет собой эффективный показатель преломления гетерогенной (неоднородной) среды, величина которого обусловлена вкладом парциальных составляющих показателя преломления отдельных компонентов среды – твердотельной матрицы (каркаса, n_m) и наполнителя свободного объема пор (n_f) с учетом их относительных объемов (V^*),

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

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 SiO_2 , а при заполнении свободного объема иммерсией, соответствующие оценки можно сделать, используя конкретную зависимость $n_f(\lambda)$.

Разработанные технологические режимы позволяют получать образцы пористых стекол со стабильными характеристиками в виде полированных пластин с габаритными размерами: тип I – до $10 \times 40 \times 40$ мм; тип II – до $3 \times 40 \times 40$ мм. Пористые стекла обоих типов обладают высокой абсорбционной способностью, высокими механической и лучевой прочностями, высокой прозрачностью в видимой и ближней ИК областях спектра. Они могут быть использованы в качестве жесткой объемной матрицы для введения различных композиций и решения широкого круга задач. Например, в работах [11, 12] сообщается об исследовании насыщенных фуллереном пористых стекол, изготовленных по разработанной технологии, и их применении для оптического ограничения лазерного излучения и для записи динамических голограмм.

Синтез светочувствительной композиции и роль желатины

Основной принцип создания безусадочных объемных галогенидосеребряных фотоматериалов на основе пористого стекла базировался на возможности использования хорошо разработанных химико-фотографических процессов традиционной фотографии и заключался в том, что используемая светочувствительная композиция должна занимать не весь свободный объем пористого образца, а только его часть, оставляя возможность осуществления обработки таких материалов водными растворами (включая проявление, фиксирование, отбеливание и т. д.). Этот принцип был реализован следующим образом: светочувствительная композиция объемных пористых фотоматериалов представляет собой твердофазную оболочку, которая жестко связана со стенками кремнеземного каркаса и занимает только часть свободного объема пор, что

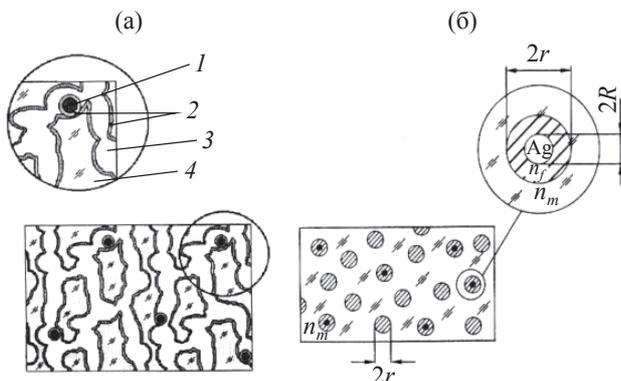


Рис. 4. а – схема галогенидосеребряной пористой среды; б – структура проявленного фотоматериала (модель, используемая при проведении расчетов, где r – радиус поры; R – радиус частицы серебра, n_m – показатель преломления каркаса (кремнеземной матрицы), n_f – показатель преломления наполнителя свободного объема пор). 1 – частица галогенидосеребра, 2 – желатиновая оболочка, 3 – свободный объем пор, 4 – кварцовидный каркас.

обеспечивает доступ растворов реагентов внутрь образца при его химико-фотографической обработке.

Синтез светочувствительной галогенидосеребряной композиции проводится внутри пористого каркаса. Для его проведения используются растворы желатины, KI, KBr, AgNO_3 . Основу для получения галогенидосеребряных объемных фотоматериалов в настоящее время составляют пористые стекла типа II. Геометрические размеры пор образцов типа I (диаметр пор менее 10 нм), по-видимому, не удовлетворяют условиям образования термодинамически устойчивых, способных к проявлению частиц галогенидосеребра (AgHal), о чем свидетельствуют данные, полученные при комплексном исследовании пористых галогенидосеребряных фотоматериалов, созданных на основе пористых стекол типа I.

На рис. 4а приведена схема галогенидосеребряного пористого фотоматериала в разрезе, сформированная на основе данных о структуре пористого стекла. (При проведении расчетов и различного рода оценок часто пользуются упрощенной моделью, которая приведена на рис. 4б для проявленной пористой серебросодержащей среды.)

Следует подчеркнуть многостороннюю роль желатины в процессе создания регистрирующей среды с заданными характеристиками. Желатина, выполняя функции защитного коллоида и ингибитора брома, при использовании водных растворов набухает и затрудняет диффузию компонентов химико-фотографических растворов в процессе обработки. Кроме того, при проведении оптической сенсibilизации желатина является адсорбентом органических красителей, что приводит к уменьшению пропускания в области спектральной чувствитель-

ности фотоматериала. Проведенные исследования позволили оптимизировать массу желатины в готовом фотоматериале и объем твердофазной желатиновой оболочки в воздушно-сухом состоянии фотоматериала. Для разработанного режима получения голограмм-решеток оптимальные результаты получены при формировании оболочки, занимающей 10% объема образца (около 20% свободного объема пор).

Условия проведения синтеза галогенидосеребряной композиции определяют ряд важнейших характеристик: размер и массу частиц галогенидосеребра, чувствительность среды, распределение светочувствительных зерен по объему образца, параметры постэкспозиционной обработки. Однако на максимальный размер образовавшихся частиц галогенидосеребра естественные ограничения накладывает размер пор кремнеземного каркаса, поэтому в отличие от фотоматериалов, формируемых на подложке, диаметр светочувствительных частиц ограничен сверху – он не может быть существенно выше 20 нм (в соответствии с максимальным размером пор образцов типа II – см. рис. 2). В действительности, по-видимому, размер образующихся частиц значительно меньше, так как по оценкам, которые проведены в работах [13, 14], размер проявленных частиц в таких фотоматериалах порядка 10 нм.

К процессу синтеза следует отнести и сенсibilизацию фотоматериала в длинноволновой области видимого излучения, о чем будет сказано ниже.

В настоящее время разработаны основные принципы проведения синтеза светочувствительной композиции, а также выявлены условия и режимы, варьированием которых можно изменять характеристики получаемых фотоматериалов и регистрируемых на них голограмм.

Оптическая сенсibilизация, экспонирование, постэкспозиционная обработка

Получение голограмм (как и запись какой-либо информации с использованием оптического излучения) на образцах пористой галогенидосеребряной регистрирующей среды включает следующие основные этапы: предэкспозиционная обработка образцов, экспонирование образцов, постэкспозиционная обработка экспонированных образцов (проявление, фиксирование, отбеливание), промывка голограмм.

Предэкспозиционная обработка включает подготовку образцов, связанную с созданием определенных условий для светочувствительной композиции и каркаса. Для уменьшения светорассеяния в коротковолновой области спектра рекомендуется иммертирование образцов – введение в свободный объем

пор иммерсии с показателем преломления, близким к показателю преломления кремнеземного каркаса. Условия введения и виды иммерсий, не изменяющие фотохимические показатели светочувствительной композиции, определены в результате проведенных исследований.

Экспонирование проводится излучением в области спектральной чувствительности образцов. Область спектральной чувствительности несенсибилизированных образцов определяется собственной чувствительностью галоидного серебра ($\lambda < 510$ нм). В настоящее время проведены успешные эксперименты по оптической сенсибилизации пористых галогенидосеребряных сред различными красителями и показана возможность записи голограмм на таких материалах во всем видимом диапазоне спектра вплоть до ~ 800 нм.

Постэкспозиционная обработка образцов проводится водными растворами реагентов, при использовании процессов, максимально приближенных к хорошо разработанным процессам химико-фотографической обработки традиционных фотографических материалов. Несмотря на то что образцы пористой регистрирующей среды имеют в воздушно-сухом состоянии свободный объем пор порядка 40%, процесс диффузии компонентов в капиллярах является весьма длительным, что определяет состав растворов и время проведения всех этапов, связанных с постэкспозиционной обработкой.

Процесс проявления объемных пористых сред разработан на основе проявителя ПРГ-1, предназначенного для получения голограмм на высоко разрешающих фотопластинках для голографии ЛОИ-2 [15]. При этом были учтены особенности синтеза светочувствительной галоидосеребряной композиции в нанопористой матрице, химическая активность кремнеземного каркаса и его влияние на процесс восстановления серебра. Для разработанного процесса синтеза, который использовался в качестве основного, используется следующий режим постэкспозиционной обработки. 1) проявление до 20 ч, 2) стоп-ванна (купание в 0,2%-ном растворе лимонной кислоты в течение 30 мин), 3) промывка в дистиллированной воде не менее 20 ч, 4) сушка. Проявляющий раствор готовится перед употреблением: сульфит натрия безводный – 0,2 г, гидрохинон – 0,2 г, бромистый калий – 0,15 г, вода – 100 мл. Время проявления 8–20 ч при температуре 20 °С.

Как показали эксперименты, при проявлении образуются коллоидные частицы металлического серебра сферической формы. В процессе проявления происходит увеличение массы проявленного серебра (по-видимому, за счет изменения размера и количества частиц при сохранении коллоидной

структуры и сферической формы), причем не замечено ее перераспределения по объему (толщине) образца. В процессе проявления возможно появление вуали, обусловленной чаще всего несоблюдением условий проведения технологических режимов и загрязнением используемых химических реактивов. При появлении вуали время проявления можно снизить до 6–10 ч. Появление вуали (которое происходит в процессе проявления, но не на его начальных этапах) и ее рост на неэкспонированных участках образца не оказывают заметного влияния на параметры зарегистрированной голограммы, так как галоидное серебро на экспонированных участках, как правило, уже преобразовано в металлическое серебро, формирующее голограмму.

При необходимости получения образцов, прозрачных во всей видимой области спектра (а также при получении образцов с высокой оптической плотностью), применяется процесс отбеливания, в результате которого металлическое серебро преобразуется в прозрачные соли серебра.

Отбеленные образцы обладают более высоким пропусканием в широком спектральном диапазоне, чем неотбеленные образцы, но, как правило, имеют и более высокое светорассеяние. Возможно снижение этого эффекта за счет оптимизации режима проведения отбеливания.

Проведенные исследования показывают, что разработанный режим синтеза светочувствительной галогенидосеребряной композиции в пористых стеклах типа II и разработанный режим постэкспозиционной обработки пористых регистрирующих сред позволяют получать образцы с размером проявленных частиц серебра около 10 нм и их объемной концентрацией порядка 10^{-4} [13]. При этом поверхностная масса металлического серебра для образцов с толщиной 0,5–1 мм оценивается в пределах 1–5 г/м², что по порядку величины близко к значениям массы проявленного серебра в фотографических слоях для голографии ЛОИ-2 при использовании проявителя ПРГ-1 [16].

Для пористых серебросодержащих регистрирующих сред найдены красители, позволяющие проводить эффективную оптическую сенсибилизацию в красной области спектра и ближнем ИК диапазоне (до 800 нм), и разработана методика проведения оптической сенсибилизации. При использовании когерентного излучения с $\lambda = 633$ нм получены голограммы-решетки с дифракционной эффективностью более 50%. При проведении оптической сенсибилизации получено увеличение светочувствительности материала также и в области собственной чувствительности галоидного серебра (при длине волны излучения 488 нм).

Пористые серебросодержащие регистрирующие материалы были использованы для исследования возможности записи голограмм излучением в широком спектральном диапазоне, представляющем собой фемтосекундные импульсы в периодическом режиме генерации [17]. Регистрация голограмм проводилась на длине волны 410 нм (вторая гармоника). В качестве источника излучения был использован твердотельный лазер на титан-сапфире с преобразователем частоты. Параметры излучения: длительность импульса 54 фс, частота следования импульсов 80 МГц, спектральная ширина полосы излучения на 820 нм составляла 25 нм. Были получены голограммы-решетки с пространственной частотой 640 мм^{-1} , дифракционная эффективность которых превышала 50%. Фазовая модуляция регистрирующей среды и форма контура угловой селективности при использовании импульсного излучения фемтосекундной длительности были сравнимы с аналогичными параметрами голограмм, зарегистрированных лазерным излучением в непрерывном режиме генерации.

Возможности спектральной сенсibilизации открывают перспективы использования пористых серебросодержащих сред для записи голограмм излучением как первой, так и второй гармоники лазерного излучения фемтосекундной длительности. Развитие работ в этом направлении позволит обеспечить источники излучения нового типа определенным ассортиментом светочувствительных сред для регистрации лазерного излучения.

Характеристики проявленных образцов галогенидосеребряных нанопористых фотоматериалов, параметры серебросодержащих пористых голограмм и их особенности

Один из важнейших аспектов исследования оптических параметров и характеристик голограмм, полученных в пористых регистрирующих средах, заключается в изучении структуры готовых голограмм, представляющей собой пространственное распределение проявленных частиц в пористой матрице. Первоочередной задачей стало исследование структуры проявленных частиц, которое невыполнимо прямыми методами, используемыми в традиционной фотографической сенситометрии.

Как было показано в работах [18, 19], образцы серебросодержащей пористой регистрирующей среды при проявлении по разработанному режиму позволяют получать проявленные частицы серебра, спектр поглощения которых имеет ярко выраженный селективный характер с максимумом в коротковолновой области спектра (0,39–0,43 мкм) (рис. 5а,

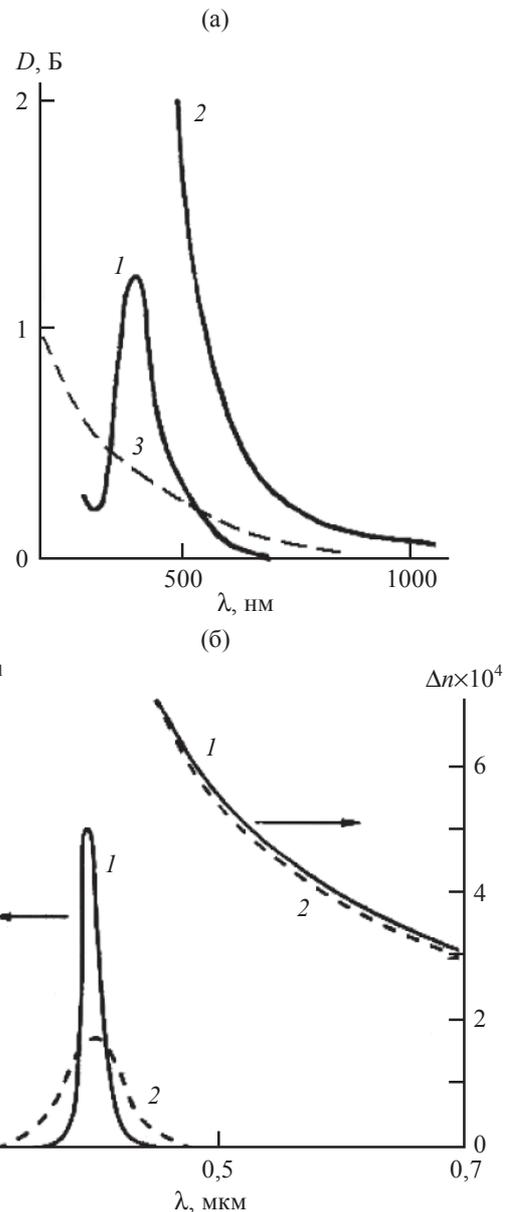


Рис. 5. Оптические характеристики проявленных образцов галогенидосеребряных нанопористых фотоматериалов. а – спектры поглощения: проявленных частиц в разбавленном препарате (1), проявленных (2) и отбеленных (3) образцов фотоматериала с толщиной 1 мм. б – оптические постоянные модельной среды, содержащей релеевские частицы серебра с “идеальными” (1) и реальными (2) параметрами. γ – коэффициент поглощения и Δn – показатель преломления среды, обусловленные наличием частиц.

кривая 1). Это однозначно указывает на то, что среда содержит коллоидные частицы серебра сферической формы [13, 20]. С увеличением длины волны поглощение проявленных образцов быстро падает, поэтому серебросодержащие голограммы, амплитудно-фазовые в видимом диапазоне спектра, в ближнем ИК диапазоне становятся чисто фазовыми (рис. 5а, кривая 2). Как видно из приведенных данных, при $\lambda > 1 \text{ мкм}$ оптическая плотность

образцов не превышает 0,1 Б (имеются незначительные полосы поглощения при длинах волн 1,4 и 1,7–1,9 мкм, которые обусловлены поглощением воды и желатины, адсорбированными поверхностью пор). Низкое поглощение в ближней ИК области делает серебросодержащие пористые материалы особенно привлекательными для получения голограммных элементов, работающих в этом диапазоне спектра.

Для проведения расчетов параметров пористых серебросодержащих голограмм необходимо знать зависимость эффективных оптических постоянных (эффективного показателя преломления и эффективного коэффициента поглощения) рассматриваемой гетерогенной среды от ее структуры и оптических постоянных составляющих ее ингредиентов. На рис. 5б приведены оптические постоянные серебросодержащего пористого стекла, содержащего релеевские частицы серебра (так называемые “идеальные” частицы по оптическим характеристикам – кривые 1), и оптические постоянные реального пористого стекла, содержащего проявленные частицы серебра (кривые 2) [13]. В последнем случае спектр поглощения соответствует реально измеренному спектру, на основании которого проведены расчеты показателя преломления среды в зависимости от изменения длины волны излучения при использовании модели пористой среды, приведенной на рис. 4б [13]. В цитируемой работе также было показано, что максимальные значения дифракционной эффективности могут быть получены для голограммы, образованной частицами проявленного серебра с диаметрами 15–20 нм, которые имеют минимальные дефекты кристаллической структуры и минимальное количество примесей.

Исследование экспозиционных зависимостей параметров серебросодержащих пористых голограмм, полученных при различных условиях синтеза светочувствительной композиции и различных условиях постэкспозиционной обработки, показали, что максимальные значения фазовой модуляции готовых голограмм определяются в первую очередь не уровнем экспозиции, а условиями синтеза, толщиной образца и режимом обработки экспонированных материалов.

Измерения и расчеты параметров серебросодержащих пористых голограмм проводились в воздушно-сухом состоянии образца ($n_f = 1$) и при введении иммерсии с различными показателями преломления – от 1,33 до 1,46. На рис. 6 приведены зависимости амплитуды фазовой модуляции пористых голограмм с различной светочувствительной композицией от разницы показателей преломления каркаса ($n_m = 1,46$) и иммерсии (n_f). Именно эта величина ($n_m - n_f$), как показано в работе [21], определяет светорассеяние пористого каркаса (кривая 4), “Оптический журнал”, том 72, № 12, 2005

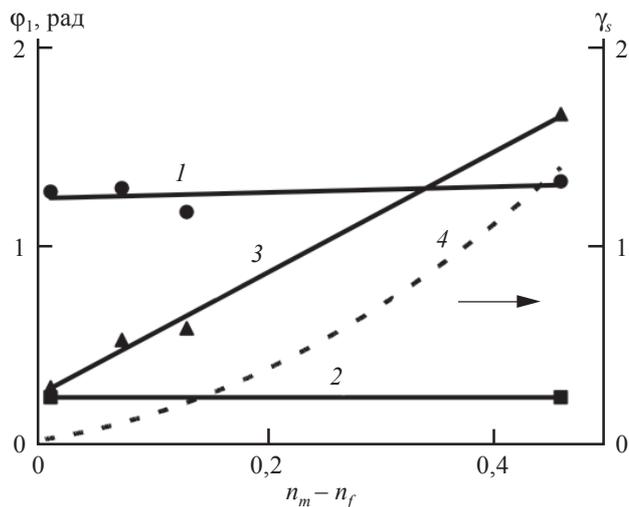


Рис. 6. Влияние разностного показателя преломления свободного объема пор на параметры голограмм-решеток, полученных при использовании галогенидосеребряной светочувствительной композиции ($\lambda = 0,63$ (1), 1,56 мкм (2)) и светочувствительной композиции на основе бихромированной желатины ($\lambda = 0,63$ мкм (3)); 4 – светорассеяние (γ_s) пористого стекла с толщиной 1 мм [21].

а следовательно, и уровень светорассеяния готовой голограммы.

Как видно из полученных данных, при введении в поры, заполненные воздухом, иммерсионной жидкости с показателем преломления 1,46 (близким к показателю преломления каркаса) амплитуда фазовой модуляции пористой голограммы, зарегистрированной на бихромированной желатине, уменьшается в 5 раз, в то время как для пористых серебросодержащих голограмм это изменение, независимо от длины волны исследуемого излучения, не превышает 15%. Таким образом, отличительной особенностью пористых серебросодержащих голограмм является также возможность введения иммерсии, снижающей светорассеяние образца практически без изменения параметров зарегистрированной голограммы.

Заключение

Объемные регистрирующие среды, разработанные в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова для целей объемной голографии, насчитывают десятки лет своего существования. Несмотря на то что в настоящее время создание таких материалов ограничено только выпуском лабораторных образцов, свойства материалов открывают новые возможности их применения, далеко выходящие за рамки узкопрофессионального использования регистрирующих сред для голографии.

Высокую светочувствительность пористой серебросодержащей регистрирующей среды обеспечи-

вает галогенидосеребряная композиция с желатиной в качестве защитного коллоида – традиционная светочувствительная композиция для изготовления фотографических материалов. До сих пор фотографические галогенидосеребряные среды по совокупности параметров остаются непревзойденными светочувствительными материалами в различных сферах современной научно-технической деятельности. В список важнейших параметров галогенидосеребряных фотоматериалов (среди которых: высокая чувствительность, большая ширина спектральной сенсibilизации, разнообразие методов постэкспозиционной обработки и т. д.) пористые галогенидосеребряные фотоматериалы добавляют еще один – безусадочность образцов, допускающую постэкспозиционную их обработку химико-фотографическими растворами [22]. Такое исключительно важное свойство обеспечивает твердотельный кварцовидный каркас – пористое стекло, физико-химическая прочность которого близка к прочности силикатного стекла.

Важным фактом является также то, что при химико-фотографической обработке пористых галогенидосеребряных сред формируются проявленные коллоидные частицы серебра сферической формы, размер которых не может превышать максимальный диаметр пор, т. е. в данной среде после ее обработки не может быть частиц серебра с размером более 20 нм. В этом заключается принципиальное отличие пористых фотоматериалов от стандартных фотоматериалов со светочувствительной композицией, которая сформирована в растворе желатины и нанесена на подложку.

Принципиальным преимуществом серебросодержащих пористых сред перед пористыми средами с другими светочувствительными композициями является возможность уменьшения светорассеяния пористых образцов за счет введения в свободный объем пор иммерсионного компонента с показателем преломления, близким к показателю преломления каркаса, без ухудшения параметров процесса регистрации информации (например, без снижения уровня фазовой модуляции зарегистрированных голограмм). Это создает условия для получения высокоэффективных элементов в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра, обладающих низким светорассеянием.

Трудоемкость и сложность получения галогенидосеребряных пористых фотоматериалов и оптических элементов на их основе могут быть возмещены совокупностью полученных параметров, не достижимых при использовании других регистрирующих сред и методов обработки.

Авторы глубоко признательны Т.В. Веселовой, М.А. Финоженковой, Н.Н. Ярославской, Р.В. Рябо-

вой за участие в проведении и обсуждении экспериментов и особо отмечают роль А.С. Черкасова (1923–2003 гг.), разносторонние знания и научная интуиция которого помогали на каждом этапе данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисюк Ю.Н. Об отображении оптических свойств объекта в волновом поле рассеянного им излучения // ДАН СССР. 1962. Т. 144. № 6. С. 1275–1278.
2. Денисюк Ю.Н., Протас И.Р. Усовершенствованные липпмановские фотографические пластинки для регистрации стоячих световых волн // Опт. и спектр. 1963. Т. 14. С. 721.
3. Суханов В.И. Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи // Оптический журнал. 1994. № 1. С. 61–70.
4. 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. В. 2. С. 474.
5. 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 // А. с. СССР № 1575759, кл. G 03H1/18. 1990.
6. 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. В. 12. С. 1060–1063.
7. 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 // Оптическая голография с записью в трехмерных средах. Л.: Наука. 1989. С. 86–105.
8. Andreeva O.V. Analysis of Focar-type silver halide heterogeneous media // Proc. SPIE. 1989. V. 1238. P. 231–234.
9. Simovski C.R., Belov P.A. Low-frequency spatial dispersion in wire media // Phys. Rev. E. V. 70. P. 046616 (1–8).
10. Schwartz B., Piestun R. Ultralow-index metamaterials present new possibilities for controlling light propagation // SPIE's OE-Magazine. 2005. Jan. P. 30–32.
11. 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.
12. 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 фуллеренсодержащих матрицах // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 2. С. 181–189.

13. Суханов В.И., Кучинский С.А., Андреева О.В. Дифракционная эффективность амплитудно-фазовых голограмм на серебросодержащем пористом стекле // Опт. и спектр. 1996. Т. 81. № 5. С. 851–855.
14. Kreibeg U. Lattice defects in small metallic particles and their Influence on size effects // Z. Physik B. 1978. Bd. 31. № 1. S. 39–47.
15. Андреева О.В., Ефремова Л.Д., Суханов В.И. Гидрохиноновый проявитель для трехмерных голограмм // Регистрирующие среды для изобразительной голографии киноголографии. Л.: Наука, 1979. С. 41–44.
16. Андреева О.В., Суханов В.И., Хазова М.В. Экспериментальное исследование оптических характеристик проявленных слоев для трехмерных голограмм // ЖНиПФиК. 1984. Т. 29. № 6. С. 435–438.
17. Андреева О.В., Дементьев Д.А., Парамонов А.А., Смолочков 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.
18. Андреева О.В., Курсакова А.М., Гаврилюк Е.Р. Особенности структуры и фазовой модуляции серебросодержащих капиллярных сред // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 11. С. 79–83.
19. 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.
20. 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 // Опт. и спектр. 1996. Т. 81. № 5. С. 856–860.
21. Кучинский С.А., Суханов В.И., Хазова М.В. Принципы формирования голограмм в капиллярных композициях // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. В. 3. С. 196–210.
22. Андреева О.В. Объемные регистрирующие среды для голографии на основе пористого стекла с галоидным серебром и полимера с фенантренхиноном // Проблемы когерентной и нелинейной оптики. СПб.: СПбГУИТМО, 2004. С. 58–90.