

*НАНОМАТЕРИАЛЫ И
НАНОТЕХНОЛОГИИ*

**Галогенидосеребряные
светочувствительные
материалы**

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

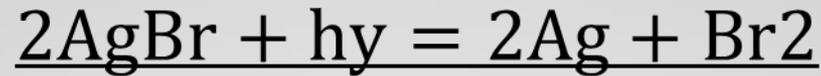
- ▶ 1839 г. – официальная дата изобретения фотографии – Л. Дагерр, доклад на заседании Парижской Академии наук об открытии способа получения стойких по времени изображений
- ▶ 1841 г. – патент У.Тальбота, Великобритания
- ▶ 1851 г. – разработан процесс негатив-позитив с использованием бумажной основы
- ▶ 1870 – разработка сухих бромжелатиновых слоев
- ▶ 1873 г. – открытие оптической сенсibilизации - Фогель

Г. ЛИППМАН – ЦВЕТНАЯ ФОТОГРАФИЯ

- ▶ 1850 – 1870 г.г. – обнаружение эффекта воспроизведения цвета А.Беккерель, Н.Ньепс
- ▶ 1894 г. – объяснение эффекта - Габриель Липпман.

**Отображение спектрального состава излучения
объемной картиной стоячих волн –
метод цветной фотографии Г.Липпмана**

Получение голограмм на традиционных фотоматериалах



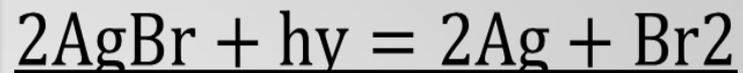
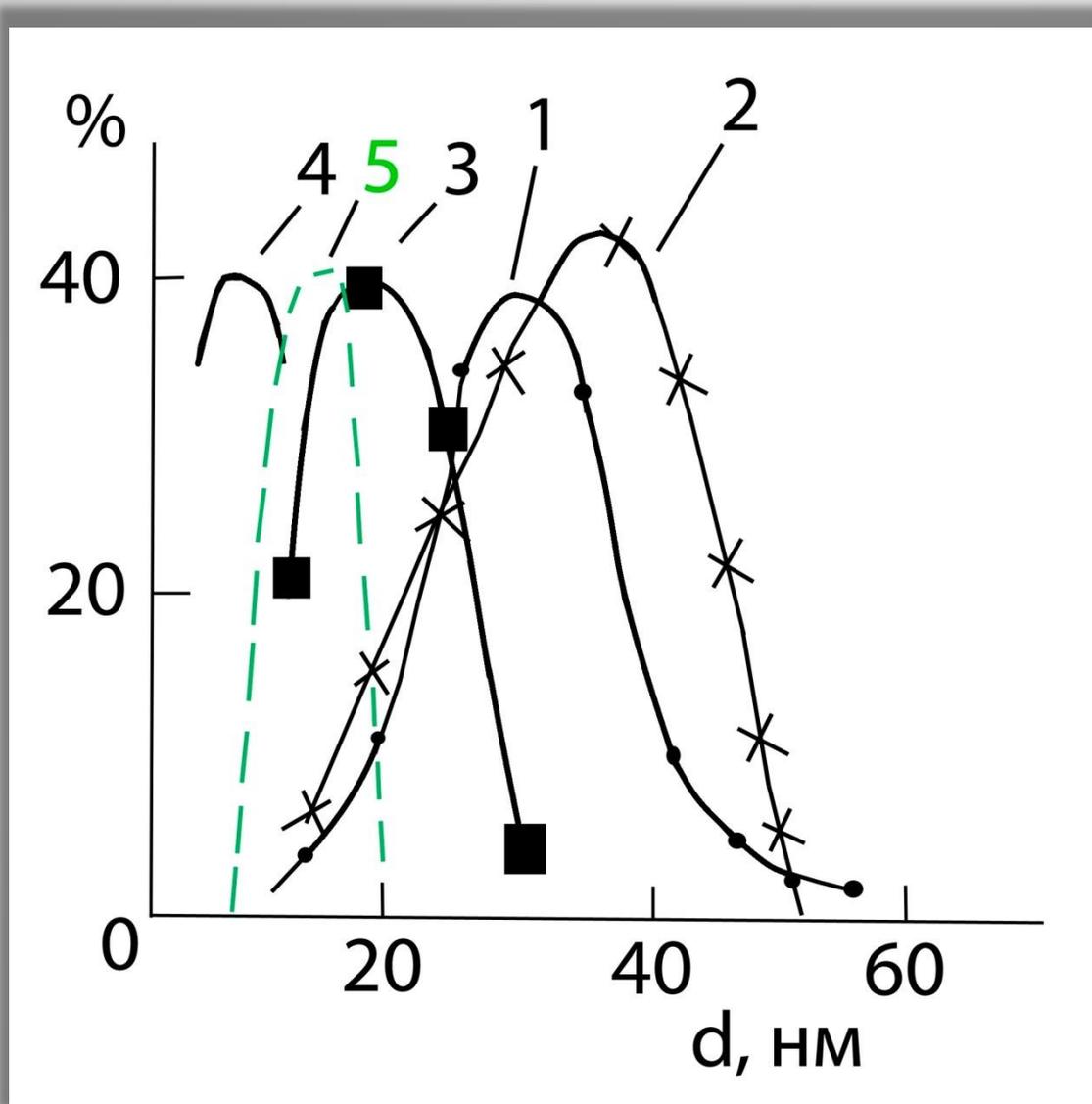
Процесс получения голограмм

- ▶ экспонирование
- ▶ *Постэкспозиционная обработка:*
- ▶ проявление
- ▶ фиксирование
- ▶ отбеливание
- ▶ промывка
- ▶ сушка

Отличительные особенности

- ▶ высокая чувствительность
- ▶ широта спектральной сенсibiliзации
- ▶ разнообразие методов постэкспозиционной обработки
- ▶ высокая разрешающая способность

Нанодисперсные галогенидосеребряные среды



1. Миз К., 1949
2. Ярославская Н.Н., 1976
3. Рябова Р.В., 2007
4. Ив Жентье, 2007

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРУКТУРУ ПРОЯВЛЕННЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА

- ▶ Размер частиц, задающий соотношение площади поверхности частицы к ее объему
- ▶ Наличие растворителей AgHal в проявляющем растворе и их активность

РАЗМЕР ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЧАСТИЦЫ И ЕГО РОЛЬ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

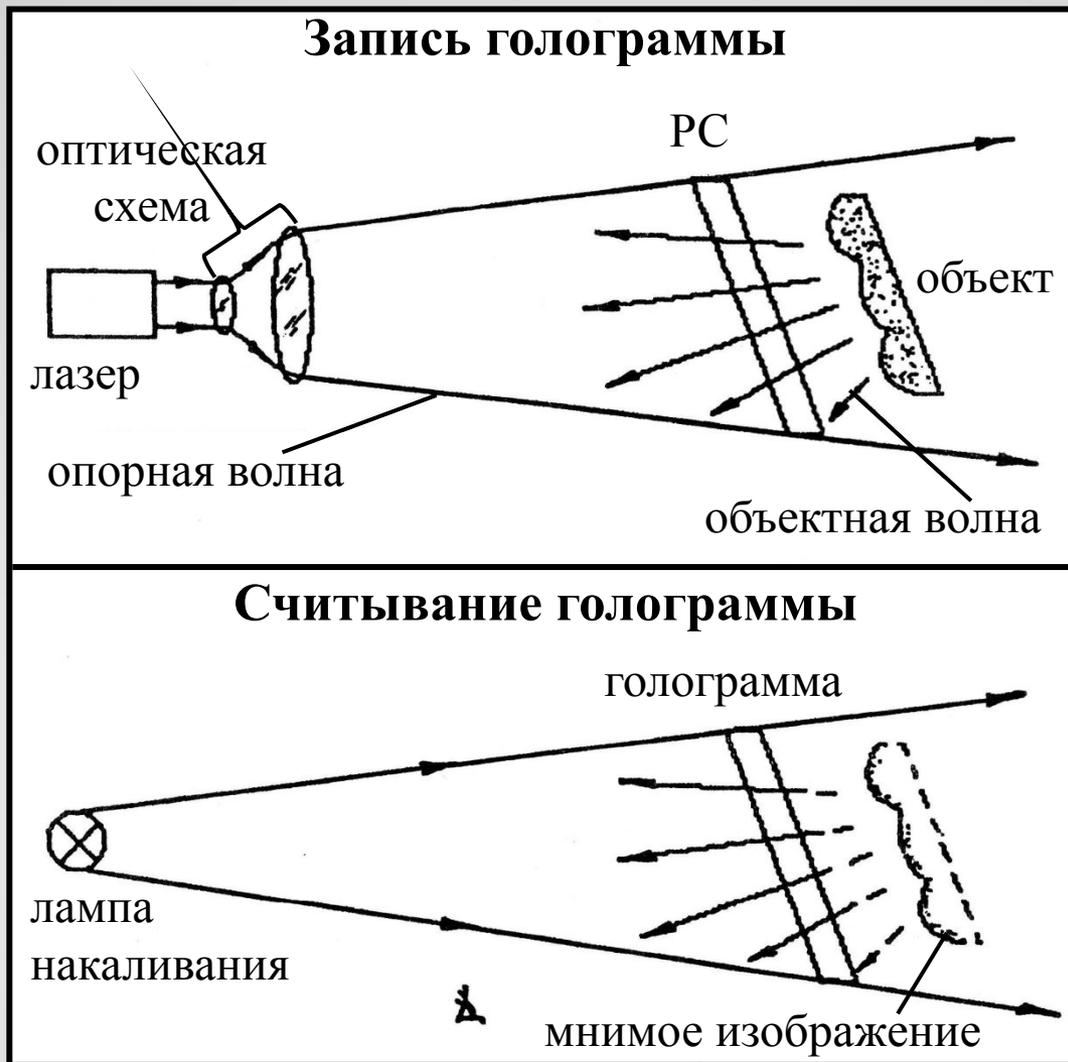
- ▶ Поверхность частицы - количество атомов, которые считаются поверхностными.
Остальные атомы составляют объем частицы и определяют «массивные» свойства частицы
- ▶ Количество поверхностных атомов при исследовании различных процессов может быть разным:
 - Сорбционные свойства (проявление, фиксирование и т.п.) – 3 слоя атомов от границы поверхности
 - Распределение свободных электронов на поверхности при возбуждении диэлектрика – более 100 слоев атомов

ИСТОРИЧЕСКИЙ ПРЕДШЕСТВЕННИК ГОЛОГРАФИИ - ЛИППМАНОВСКАЯ ЦВЕТНАЯ ФОТОГРАФИЯ

Первые объемные (трехмерные) голограммы
были получены Ю.Н.Денисюком
на липпмановских эмульсиях
с использованием проявителей,
разработанных для липпмановской цветной
фотографии

Денисюк Ю.Н., Протас И.Р., 1963 г.

ГОЛОГРАММЫ ДЕНИСЮКА



Carl Zeiss
23 JUL 1912
Bibliothek

Encyklopädie
der
Photographie.

Heft 2.

CARL ZEISS
JENA
Bibliothek

Handexemplar

Dr. G. Müller

**Die Photographie
in natürlichen Farben**

mit besonderer Berücksichtigung

des Lippmannschen Verfahrens

sowie jener Methoden, welche bei einmaliger
Belichtung ein Bild in Farben liefern.

Von

Eduard Valenta,

k. k. Professor und Sektionsvorstand an der k. k. Graphischen Lehr-
und Versuchsanstalt in Wien.

Zweite vermehrte und erweiterte Auflage.

Mit 32 Abbildungen im Text und 6 Tafeln



Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1912.

Инд. № 31145

0,3 mm $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute, während dieselbe bei weit geöffnetem Spalte und Anwendung einer Sammellinse auf 10 bis 20 Sekunden herabgedrückt werden kann.

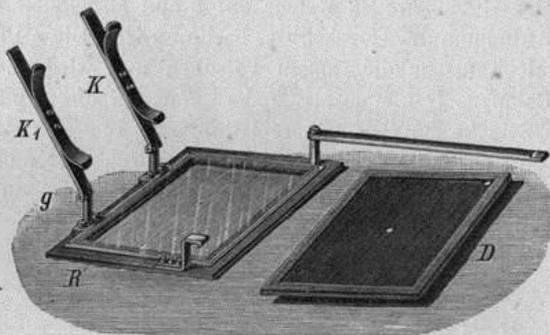


Fig. 18a.

Das Entwickeln der exponierten Platte kann nicht mit jedem beliebigen Entwickler vorgenommen werden; es darf der Entwickler, wie bereits erwähnt wurde, keine dunkle Silberausscheidung bewirken, sondern er soll einen möglichst weißen Silber-niederschlag auf der Platte hervorbringen. Es eignen sich daher zu diesem Zwecke beispielsweise jene Entwickler, welche für Bromsilber-gelatine-Ferrotypplatten benutzt werden, da in diesem Falle ebenfalls ein weißer Silber-niederschlag verlangt wird.

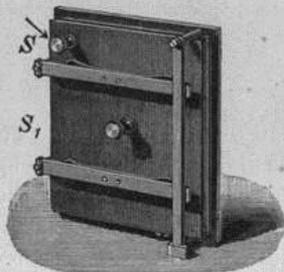


Fig. 18b.

✓ Ich benutzte hierzu den folgenden Entwickler:

- a) Pyrogallol 4 g,
- Wasser 400 „
- Salpetersäure 6 Tropfen.

- b) Bromkalium 10 g,
- Wasser 400 „
- Ammoniumsulfid 12 „
- Ammoniak ($D=0,91$) 14 ccm.

Man mischt 2 bis 3 Teile von b mit 1 Teil von a und 12 bis 14 Teilen Wasser.

Der Silber-niederschlag ist hell, und es tritt die Bildung der Farben nach dem Fixieren, Waschen und Trocknen lebhaft hervor.

Sehr gute Dienste erwies mir auch der von Lumière empfohlene Entwickler (siehe S. 45), welchen ich in etwas geänderter Form häufig benutzte, und zwar:

- a) Wasser 100 ccm,
- Pyrogallol 1 g,
- b) Wasser 200 ccm,
- Bromkalium 20 g,
- Ammoniak ($D=0,96$ bei $18^{\circ}C$) 67 ccm.

Man mische von:

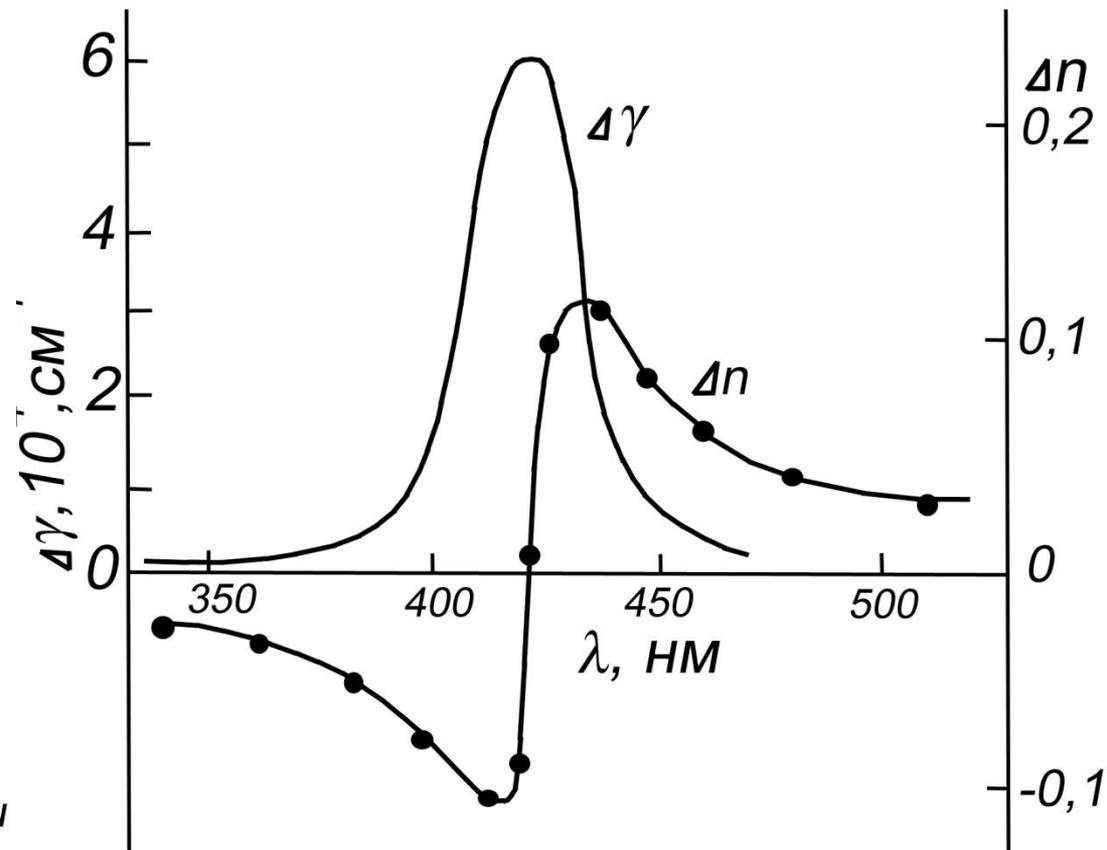
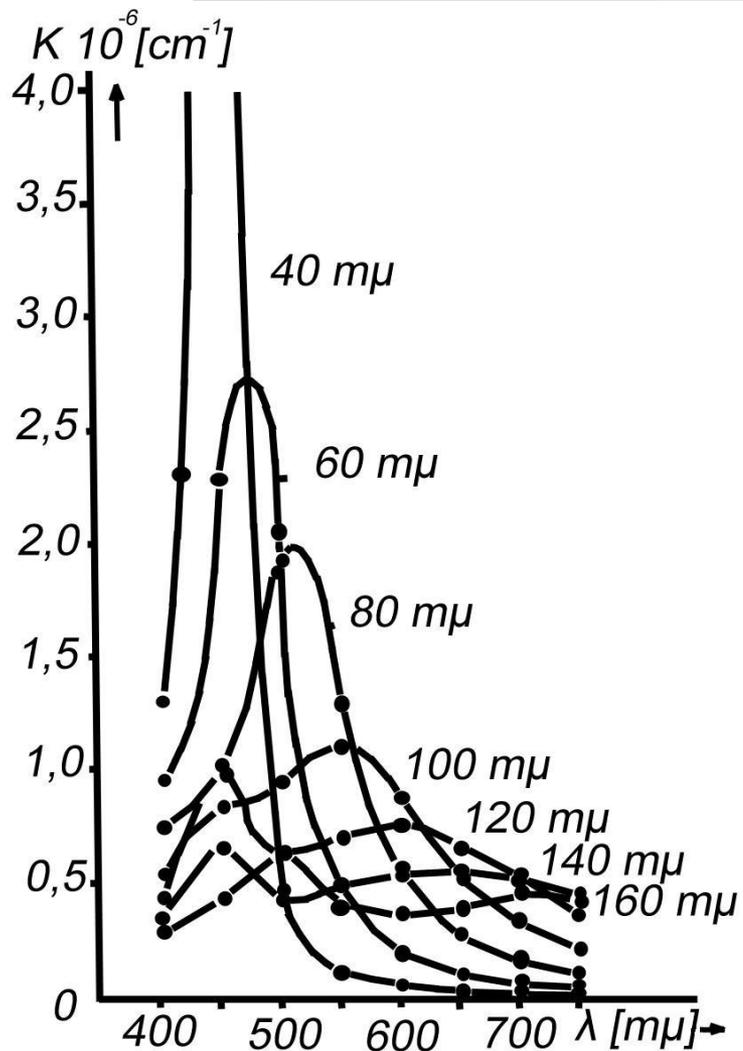
- a) 10 ccm,
- b) 20 „
- Wasser 70 „

Für Chlorbromplatten verdünnt man diesen Entwickler auf das Doppelte und belichtet reichlich; man entwickelt so lange, bis die nötige Dichte erreicht ist (bei Spektrum-aufnahmen das Band fast geschlossen erscheint).

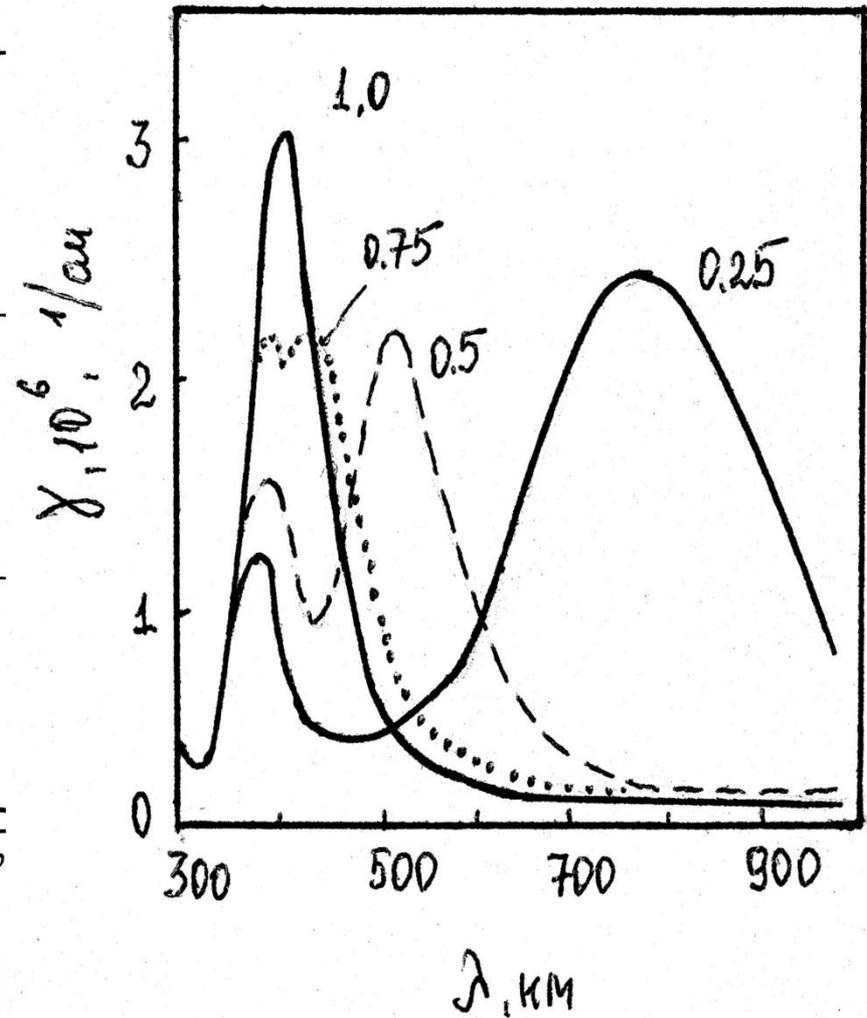
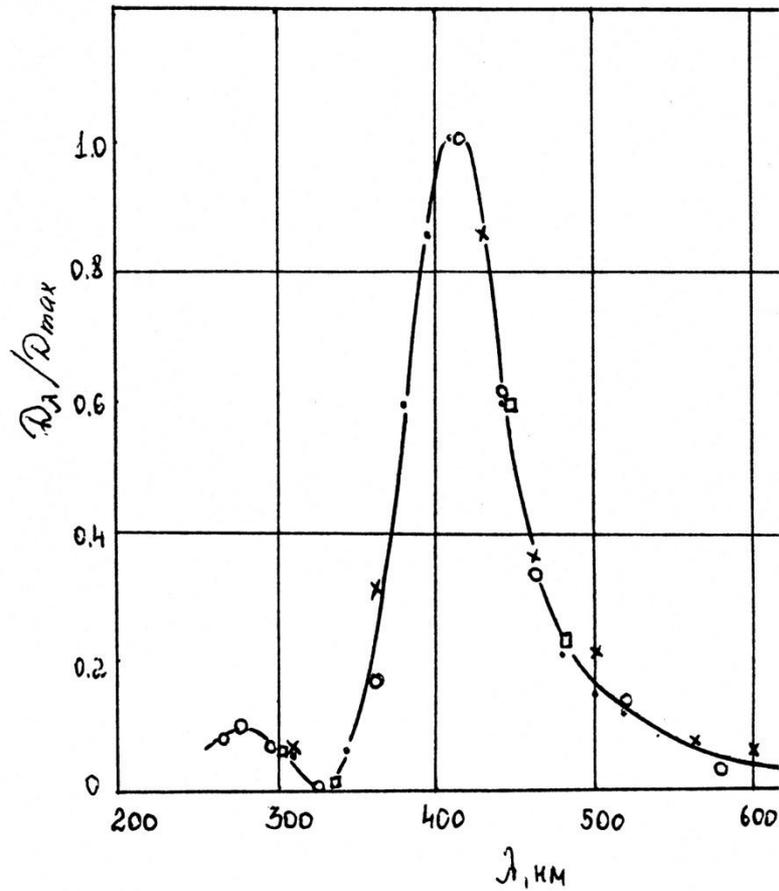
Fixiert werden sowohl die reinen Bromsilber- als auch die Chlorbromplatten nach dem Abwaschen am besten in einer vier- bis fünfprozentigen Zyankaliumlösung¹⁾. Die Fixage nimmt sehr kurze Zeit, 10 bis 20 Sekunden, in Anspruch, wenn die Platten dünn gegossen oder nach dem Guß zentrifugiert wurden. Das Auswaschen in fließendem Wasser dauert ebenfalls nur sehr kurze Zeit (einige

¹⁾ Schwache Schleier werden hierbei entfernt.

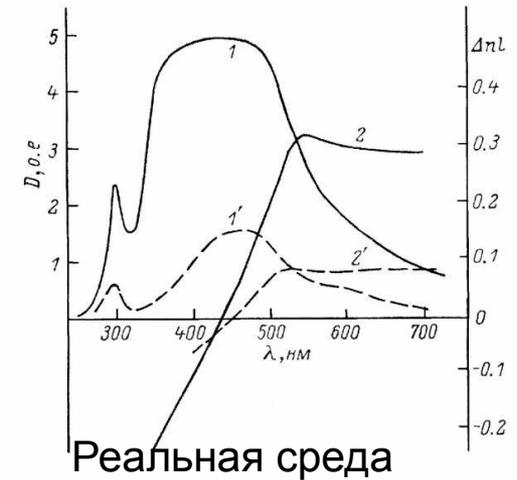
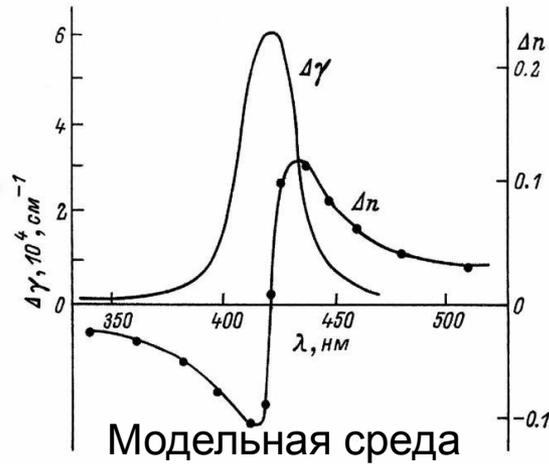
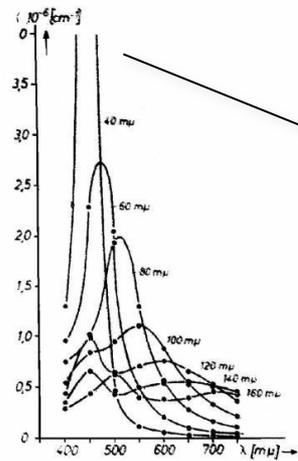
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА



СФЕРИЧЕСКИЕ И ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫЕ ЧАСТИЦЫ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА



ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СРЕДЫ С ЧАСТИЦАМИ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ

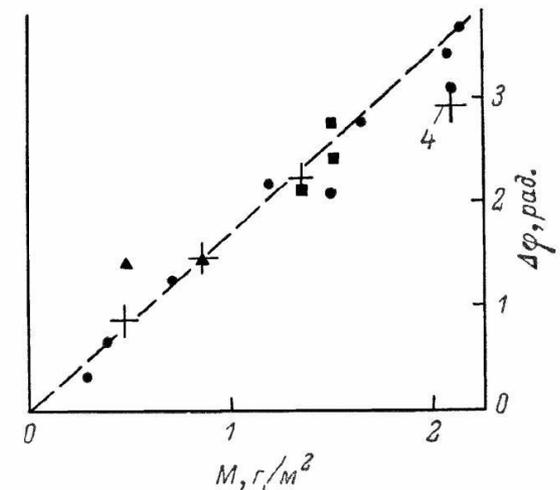


Расчет оптических постоянных среды
с использованием дисперсионных соотношений
Крамерса-Кронига

$$\Delta n(\nu) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\Delta \gamma(\nu_1)}{\nu_1^2 - \nu^2} d\nu_1,$$

где Δn и $\Delta \gamma$ – оптические постоянные среды,
обусловленные частицами серебра

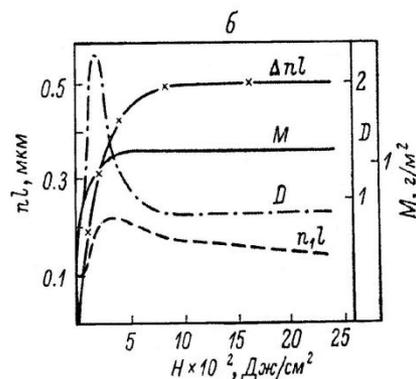
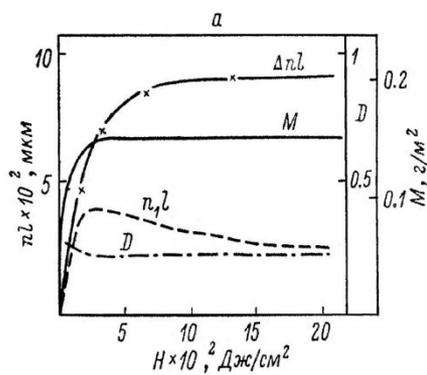
В предположении о малости изменения оптических постоянных, Dexter D., 1958



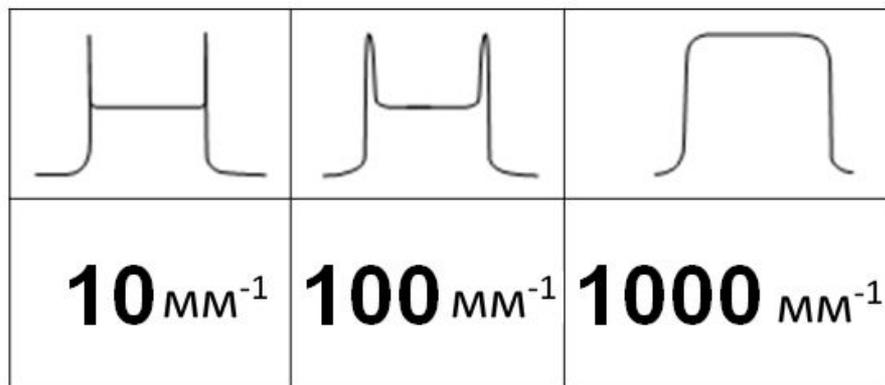
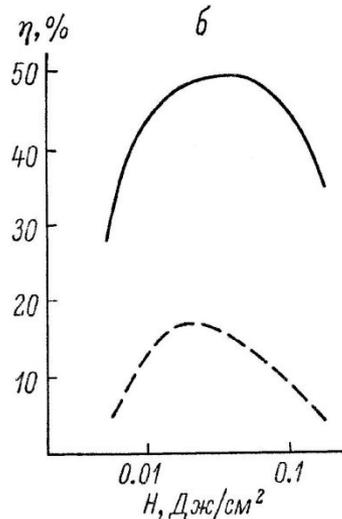
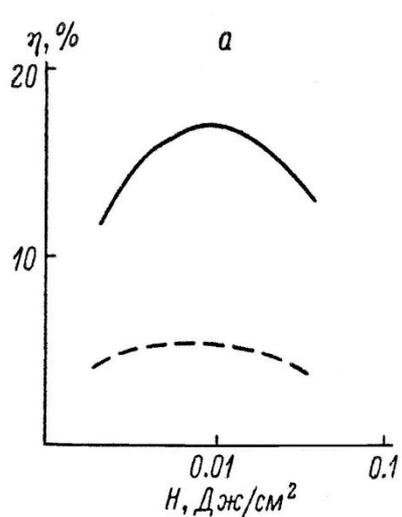
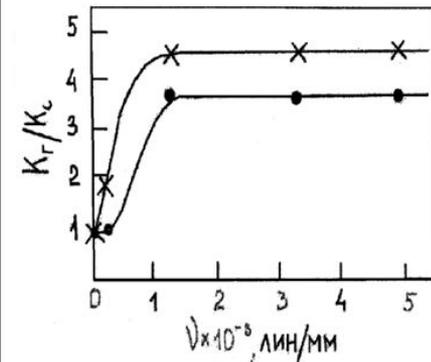
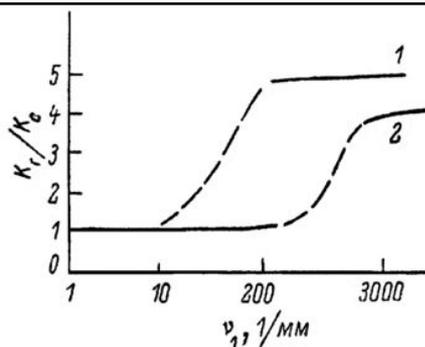
СТРУКТУРА ГОЛОГРАММ Ю.Н.ДЕНИСЮКА

- ▶ Высокоэффективные голограммы получены за счет образования в их объеме компактных частиц коллоидного серебра сферической формы в результате проведения постэкспозиционной химической обработки скрытого изображения.
- ▶ Фазовая модуляция голограммы в видимой области спектра и ближнем ИК диапазоне обусловлена в этом случае селективным характером спектрального распределения коэффициента поглощения с явно выраженным максимумом в коротковолновой области видимого спектра или ближнем УФ диапазоне.
- ▶ Образование проявленных частиц серебра в виде некомпактных агрегатов, нитевидных частиц или частиц неправильной формы, характеризующихся неселективным спектром поглощения, приводит к формированию амплитудно-фазовых голограмм с пренебрежимо малым значением фазовой модуляции.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ АМПЛИТУДНО-ФАЗОВЫХ ГОЛОГРАММ С УЧЕТОМ СТРУКТУРЫ РЕАЛЬНОЙ СРЕДЫ



Влияние граничных (краевых) эффектов проявления



ОТ ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЫ – К СИЛИКАТНОЙ:
ПЕРЕХОД В «ГЛУБОКУЮ ЗАПИСЬ»

**ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЙ АМПЛИТУДНО-ФАЗОВЫХ ГОЛОГРАММ
С ЖЕЛАТИНОВОЙ ГОМОГЕННОЙ МАТРИЦЕЙ**

Показано, что эффективность возрастает:

- ▶ При уменьшении размеров проявленных частиц
- ▶ При увеличении степени их монодисперсности
- ▶ При использовании специальных режимов проявления

Реализация затруднена:

- - Невозможно избавиться от крупных частиц
- - Невозможно создать безусадочную среду

ОБЪЕМНЫЕ РЕГИСТРИРУЮЩИЕ СРЕДЫ ДЛЯ ГОЛОГРАФИИ

Основные требования

- ▶ Большая толщина – миллиметры
- ▶ Высокие физико-механические свойства – обеспечение неизменности структуры голограммы в процессе постэкспозиционной обработки и эксплуатации
- ▶ Высокое разрешение – не менее 1000 лин/мм
- ▶ Достаточная энергетическая чувствительность к длинам волн существующих лазеров
- ▶ Прозрачность на рабочей длине волны
- ▶ Возможность длительного хранения информации и недеструктивного считывания голограмм

КОНСТРУИРОВАНИЕ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД ДЛЯ ГОЛОГРАФИИ

19

Принцип композиционной структуры:

жесткий каркас + светочувствительная композиция;

Композиционные материалы на основе пористых стекол.

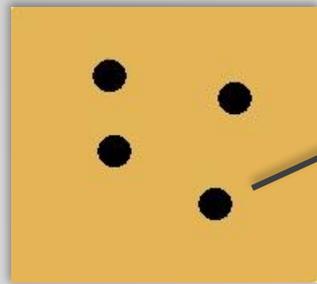
Пористое стекло – жесткий каркас. Светочувствительная композиция:

- ▶ бихромированная желатина
- ▶ галоидное серебро + желатина;
- ▶ другие химические соединения.

Регистрирующие среды на основе пористых стекол по физико-механическим свойствам близки к свойствам силикатного стекла и являются практически безусадочными материалами.

ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ МАТРИЦЫ

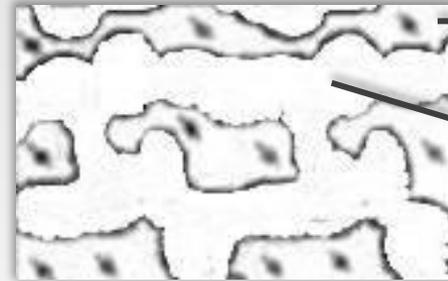
Гомогенная желатиновая матрица



AgHal

Желатина $n \approx 1.52$
(в воздушно-сухом состоянии)
Органический полимер

Гетерогенная силикатная нанопористая матрица



каркас, (V_K)

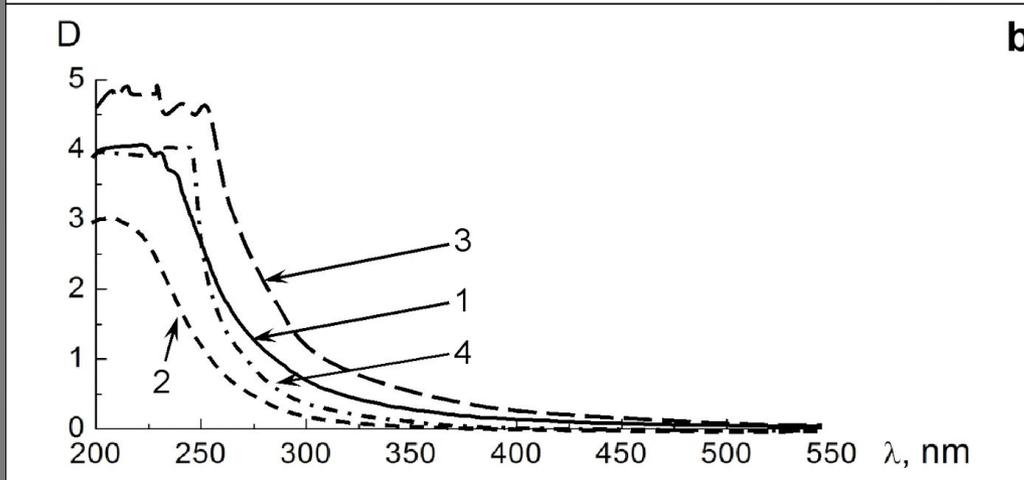
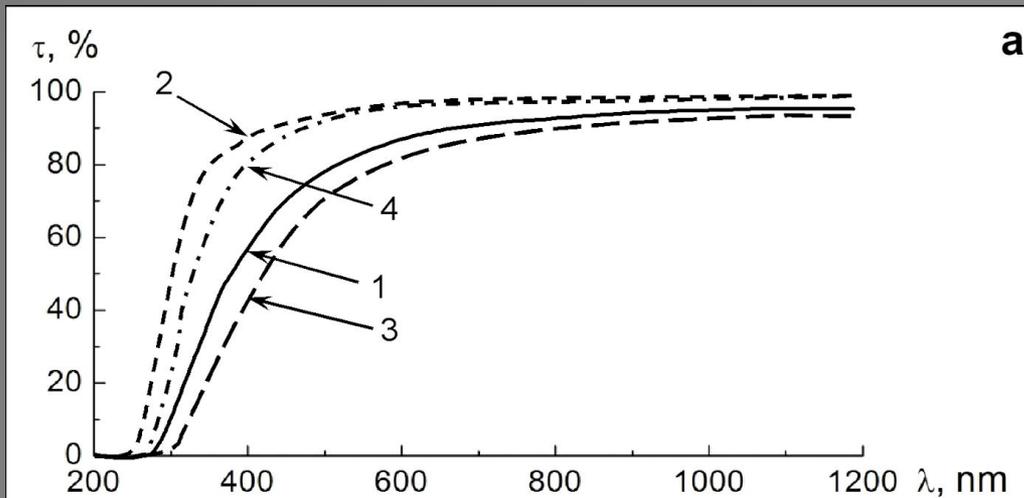
свободный объём пор, ($V_{пор}$)

Каркас – SiO_2 $n_K \approx 1.46$
Наполнитель свободного объёма пор
 $n_{им} \approx 1.0 \div \dots$

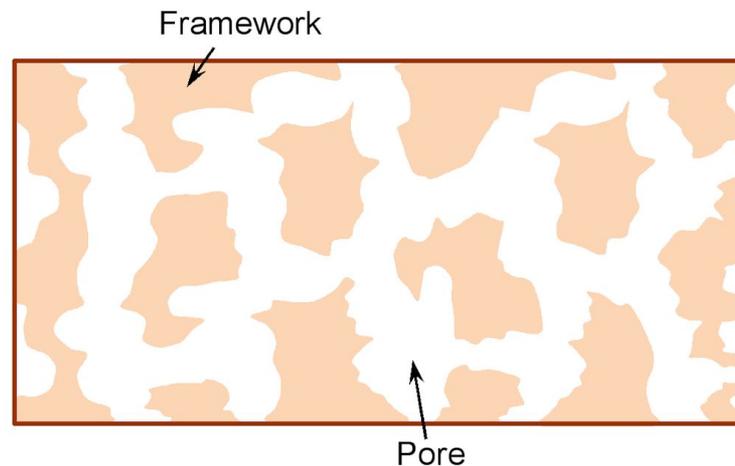
$$n_{эф} = \frac{n_K \cdot V_K + n_{им} \cdot V_{пор}}{V_K + V_{пор}}$$

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ОБЪЕМНАЯ СРЕДА НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА В НАНОПОРИСТОЙ СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЕ 20

Основа – нанопористые матрицы НПС-17

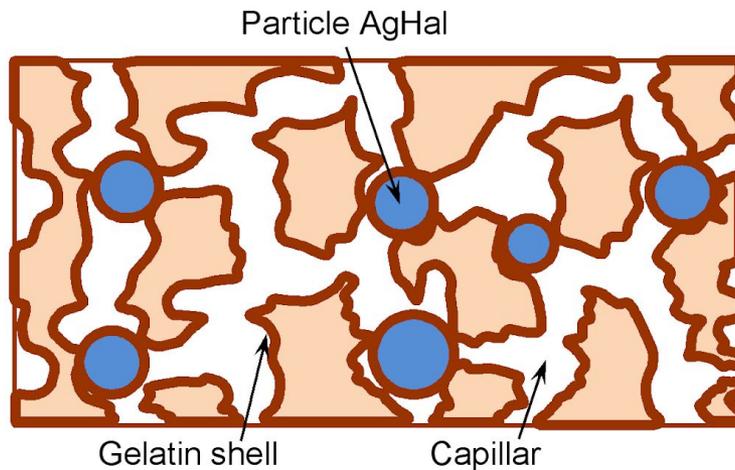


a

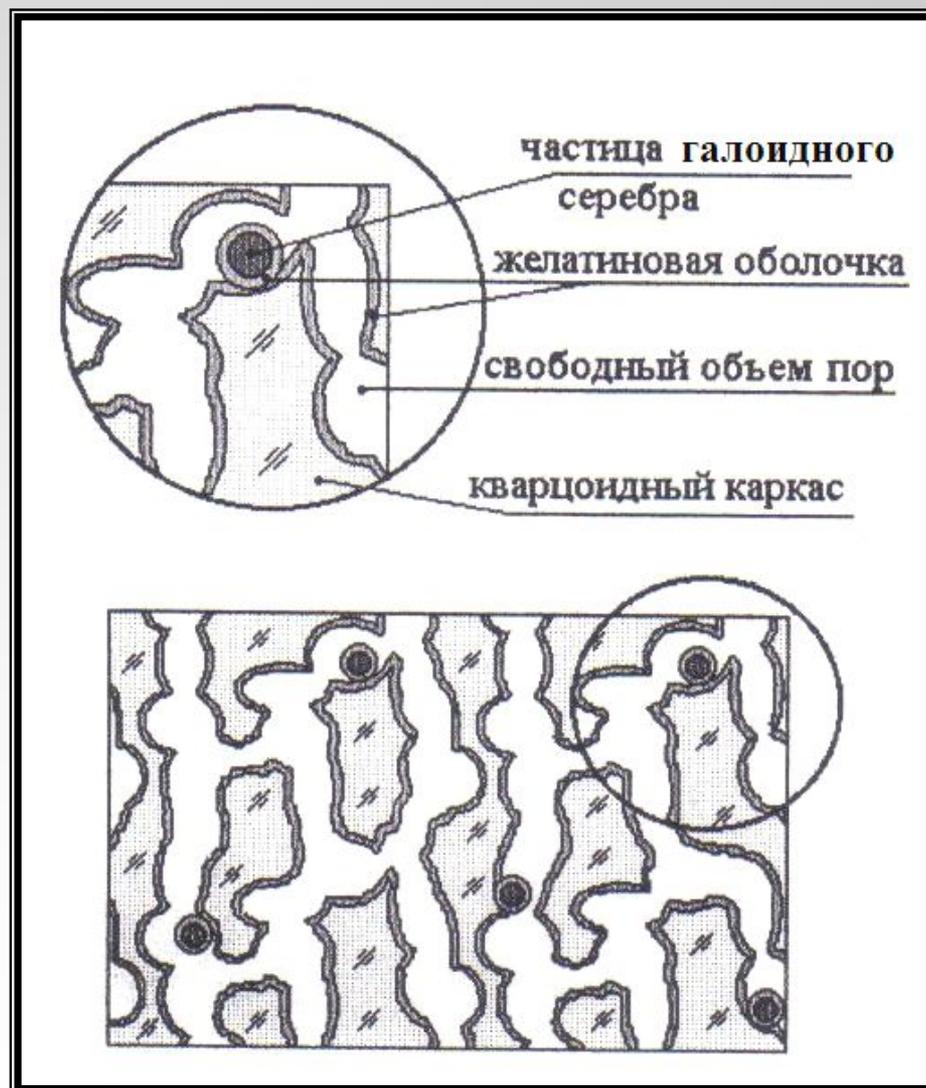
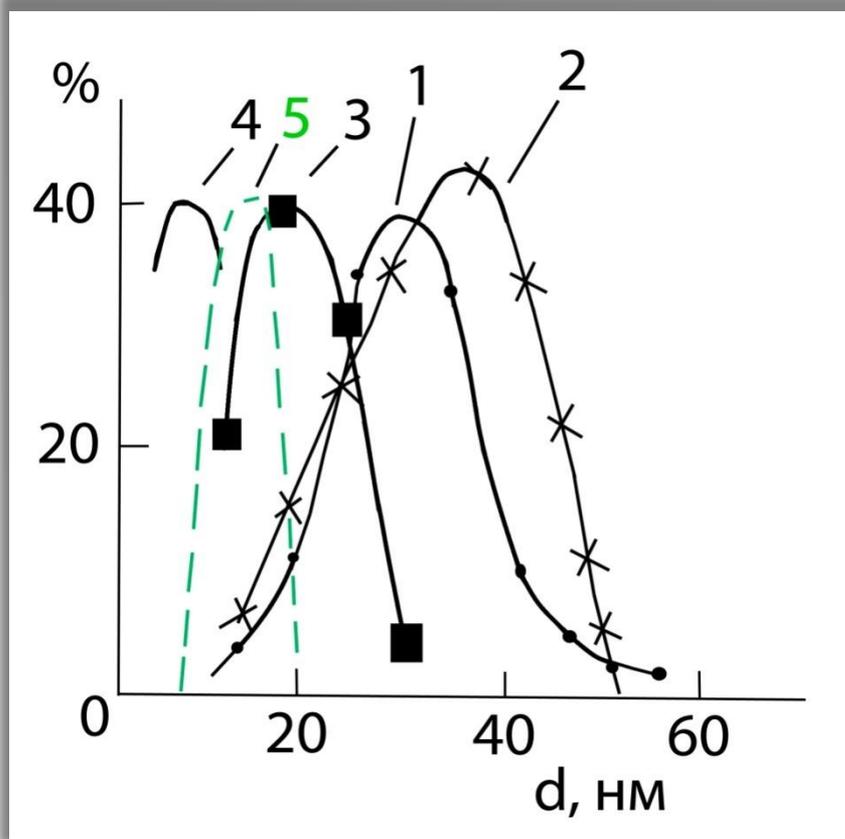


c

b



d



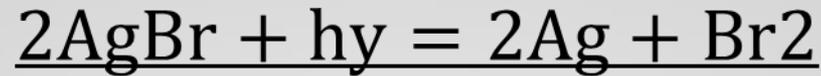
$d_{\max} \leq 20 \text{ nm}$ $d_{\text{cp}} \sim 10 \text{ nm}$

Объёмная концентрация серебра $\sim 10\text{-}4$

Поверхностная масса

проявленного серебра, $M \approx (1\text{-}5)\text{г/м}$

Получение голограмм в гетерогенной среде



Процесс получения голограмм

- ▶ экспонирование
- ▶ *Постэкспозиционная обработка:*
- ▶ проявление
- ▶ фиксирование
- ▶ отбеливание
- ▶ промывка
- ▶ сушка

Отличительные особенности

- ▶ высокая чувствительность
- ▶ широта спектральной сенсibiliзации
- ▶ разнообразие методов постэкспозиционной обработки
- ▶ высокая разрешающая способность

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЫ

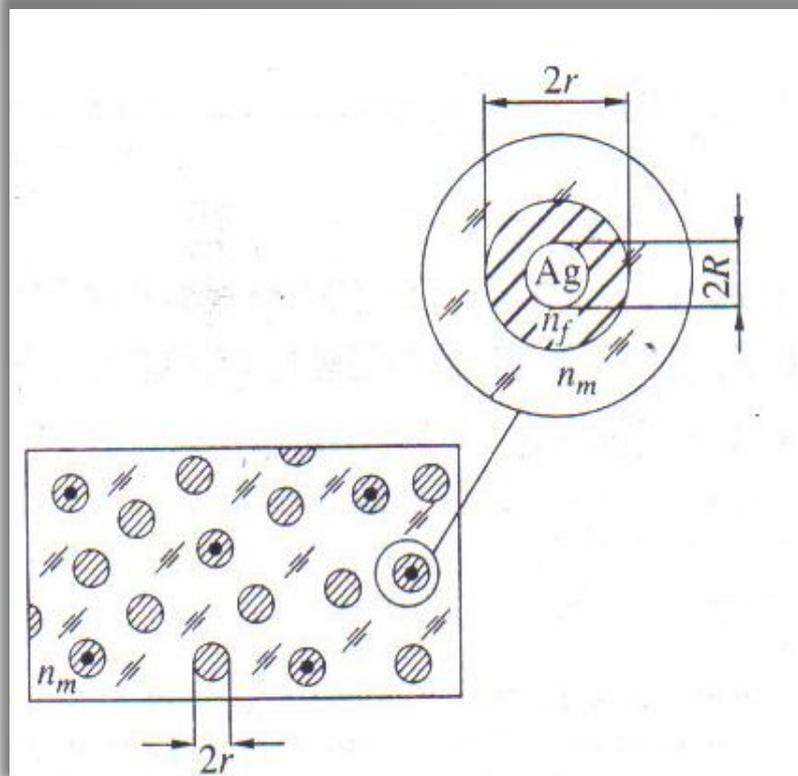
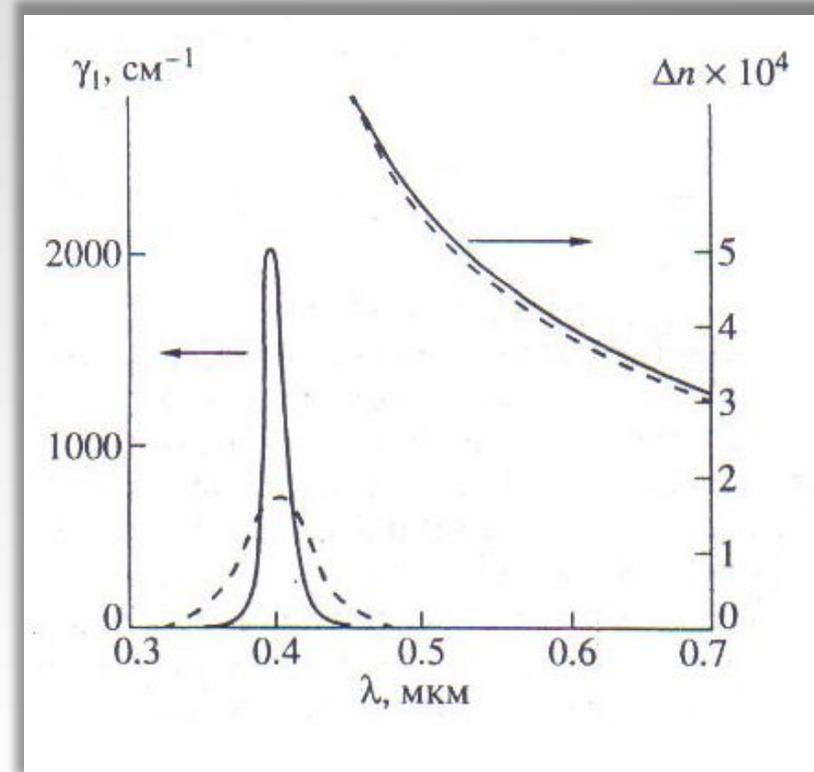
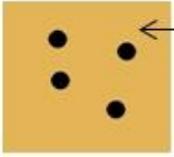
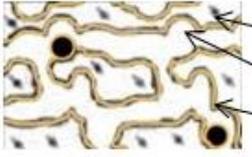
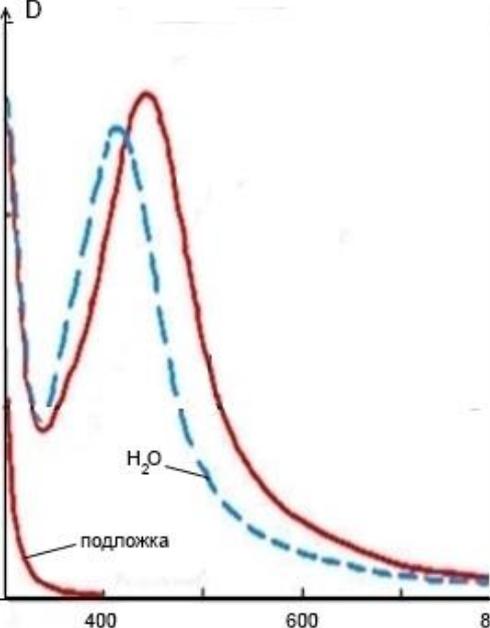
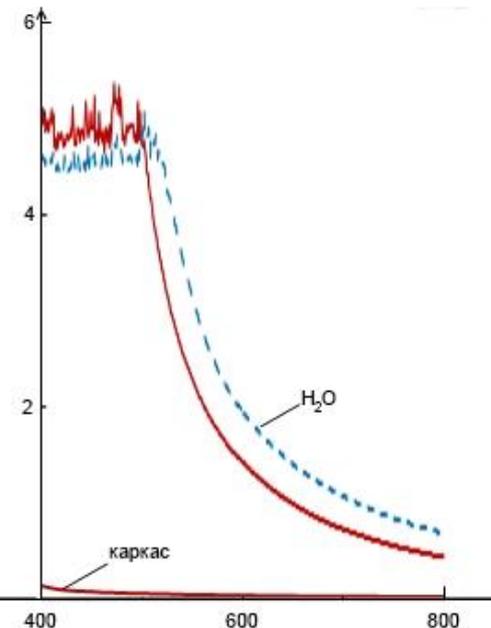
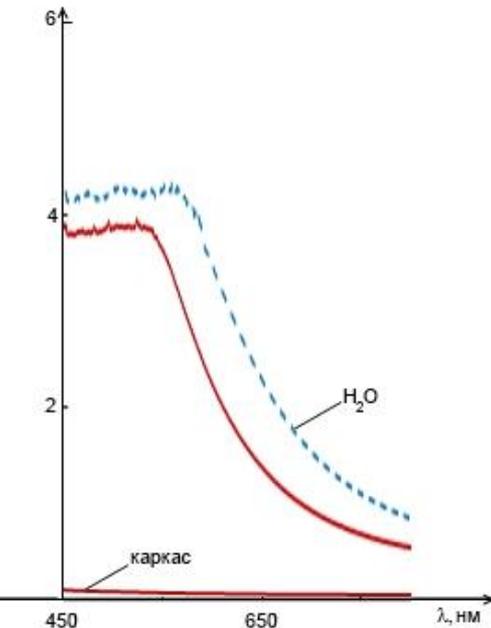
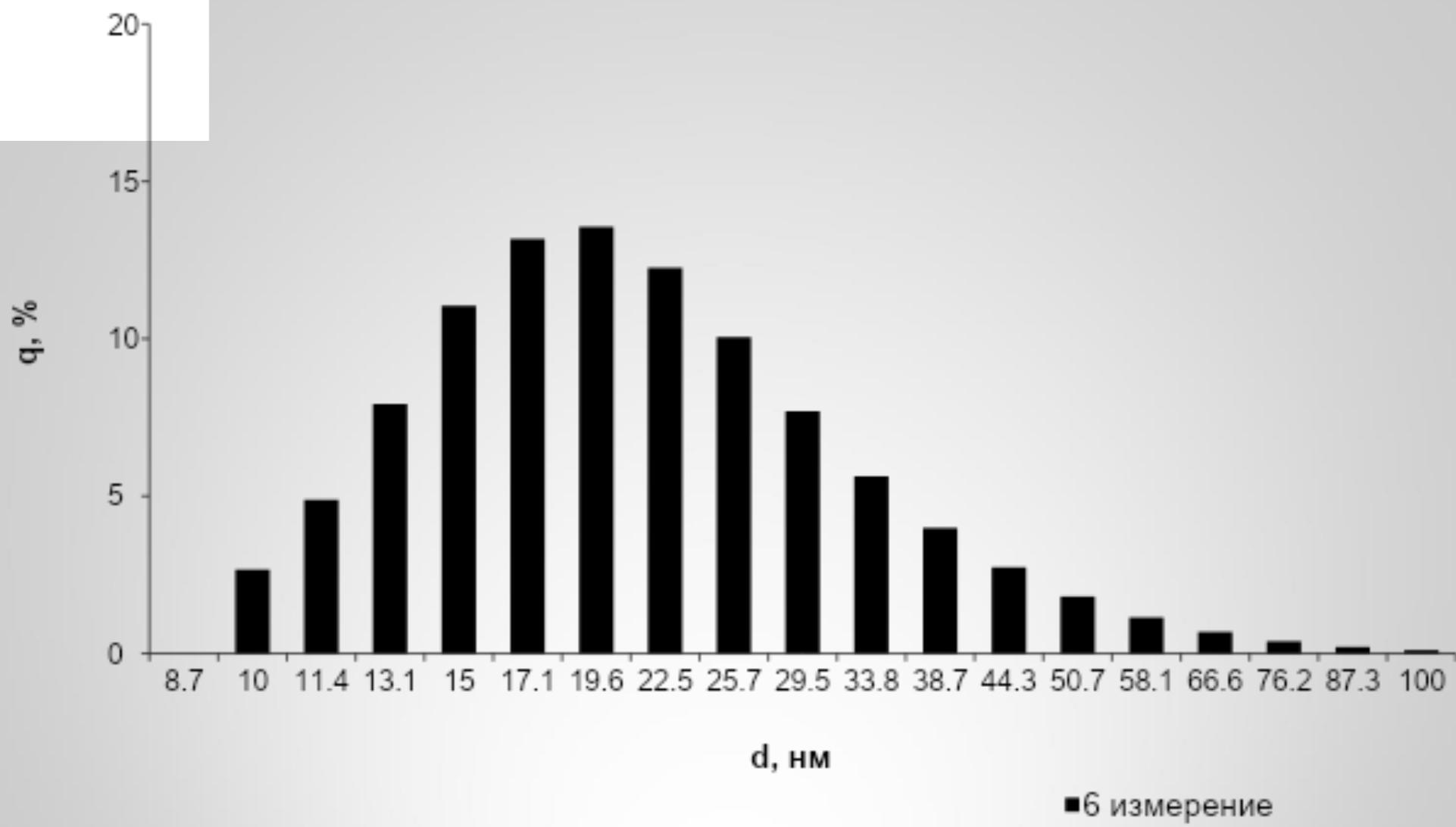


Схема модельной среды



ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ МАТРИЦЫ

Тип среды	① ПФГ-03	② AgHal-НПС	③ Ag-НПС
Схема среды	 <p>желатина (желатина + вода)</p>	 <p>каркас воздух (вода) желатина</p>	 <p>каркас воздух (вода)</p>
$n_{эф}$	1,52→1,35	1,28→1,41	1,22→1,38
Спектры ослабления воздуха/вода	 <p>6 ↑ D 4 2 400 600 800 подложка H₂O</p>	 <p>6 ↑ D 4 2 400 600 800 каркас H₂O</p>	 <p>6 ↑ D 4 2 450 650 800 каркас H₂O λ, нм</p>



ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОДИСПЕРСНОЙ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБЯНОЙ РЕГИСТРИРУЮЩЕЙ СРЕДЫ С ГЕТЕРОГЕННОЙ МАТРИЦЕЙ

33

Получение объемных пористых галогенидосеребряных фотографических материалов представляет собой сложный и трудоемкий процесс, однако совокупность параметров таких как:

- ▶ разрешение,
- ▶ чувствительность,
- ▶ широта спектральной сенсibilизации,
- ▶ толщина регистрирующей среды,
- ▶ стабильность и воспроизводимость параметров

не может быть достигнута
при использовании других светочувствительных сред

Спасибо за внимание!