

5. Шевченко Г. П., Афанасьева З. М., Свиридов В. В. // Весті АН БССР. Сер. хім. наук. 1990, № 2. С. 115.

6. Шевченко Г. П., Руткевич Д. Л., Свиридов В. В. // Там же. 1987. № 3. С. 92.

7. Сальников Ю. И., Глебов А. Н. // Журн. неорг. хим. 1987. Т. 32. № 10. С. 241.

УДК 771.537:778.38

Ю. В. НЕЧЕПУРЕНКО, А. М. ПОЛИКАНИН,
А. К. РАХМАНОВ, В. Г. СОКОЛОВ

ОСОБЕННОСТИ ЗАПИСИ ГОЛОГРАММ НА ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ТИТАНА

Ранее была показана возможность использования тонкопленочных диоксид-титановых фотографических слоев для записи голограмм в УФ-области спектра ($\lambda=337,1$ нм) на фиксированной пространственной частоте ~ 500 мм⁻¹ [1, 2], а также излучением гелий-кадмиевого лазера ($\lambda=441,6$ нм) на частотах вплоть до 2000 мм⁻¹ [3]. В настоящей работе ставилась цель оценить предельную разрешающую способность TiO₂-слоев различных модификаций интерференционным методом и изучить особенности записи голограмм в широком интервале пространственных частот при фиксированных условиях записи и проявления.

Фотографические слои получали путем последовательного нанесения на стеклянную подложку пленки диоксида титана (толщина 0,03 мкм) из изо-пропанольного раствора полибутилтитаната с последующим прогревом на воздухе при 100 °С в течение 20 мин и желатинового слоя (толщина 0,5 мкм), содержащего и не содержащего мероцианинового красителя. Для стабилизации скрытого изображения и повышения чувствительности слоев в состав полимерного слоя вводили нитрат серебра и лимонную кислоту.

Запись голограмм осуществляли излучением гелий-кадмиевого лазера (типа ЛГ-62) в сходящихся и встречных пучках. Диаметр активизирующего пучка, выходящий из коллиматора (ОМ-2/Юпитер-36В), составлял в плоскости регистрации голограммы 20 мм. Пространственная частота, на которой проводили запись, задавалась углом между интерферирующими пучками лазерного излучения. Экспонированные TiO₂-слои проявляли в никелевом физическом проявителе по методике, описанной в [4], при этом голографическая решетка формировалась в виде металлического рельефа на поверхности пленки TiO₂. Восстановление голограмм проводили посредством гелий-неонового лазера ($\lambda=632,8$ нм). Интенсивности предметного, опорного и дифрагированного лучей измеряли с помощью ФЭУ-27, сопряженного с милливольтметром В2-23, а абсолютные значения мощности излучения — калориметрическим прибором РСИ СМ «Титан» с точностью не менее 4 %.

Величина минимальной экспозиции, при которой начиналась запись дифракционных решеток на сенсibilизированных TiO₂-слоях, составляла 0,5 мДж/см². Чувствительность несенсibilизированных фотослоев к излучению с $\lambda=441,6$ нм была на 2,5 порядка ниже, поскольку край поглощения гидратированной аморфной пленки TiO₂ лежит в области $\lambda \leq 340-360$ нм [1].

Для оценки предельных резольвометрических характеристик рассматриваемых слоев интерференционным методом осуществляли запись голограмм плоского зеркала при различных углах между интерференционными пучками. Пространственную частоту регистрируемой голографической решетки рассчитывали по формуле [5]:

$$\nu = \frac{2n \sin(\alpha/2)}{\lambda},$$

где n — коэффициент преломления фотослоя, равный $\sim 1,65$; λ — длина волны записывающего излучения; α — угол между интерференционными пучками.

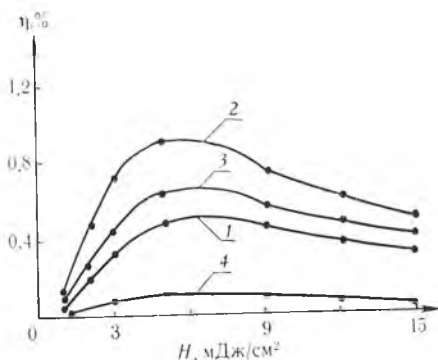
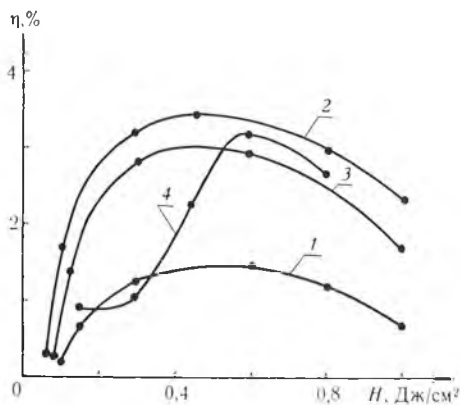


Рис. 1. Зависимость дифракционной эффективности голограмм, полученных на пропускание (1—3) и отражение (4), от экспозиции при различных временах проявления несенсибилизированных TiO_2 -слоев, мин: 0,5 (1), 1,5 (2, 4) и 2,5 (3). $\nu = 120 \text{ мм}^{-1}$

Рис. 2. Зависимость дифракционной эффективности голограмм, полученных на пропускание (1—3) и отражение (4), от экспозиции при различных временах проявления сенсибилизированных TiO_2 -слоев, мин: 0,5 (1), 1,5 (2, 4) и 2,0 (3). $\nu = 1700 \text{ мм}^{-1}$

Предельный угол, при котором надежно записывалась голограмма, составил $\sim 176^\circ$, что соответствует пространственной частоте $\sim 7500 \text{ мм}^{-1}$, при этом дифракционная эффективность полученных голограмм имела значение 0,01 %.

При изучении особенностей восстановления волнового фронта на дифракционных решетках, записанных на высоких пространственных частотах по схеме в сходящихся пучках ($\sim 3400 \text{ мм}^{-1}$, угол 48°), было обнаружено, что дифракционная волна порядка $i = -1$ выходит из решетки под углом, соответствующим углу полного внутреннего отражения светового луча в стеклянной пластине, на которой сформирована дифракционная решетка. Полученный результат свидетельствует о принципиальной возможности использования пленочных диоксид-титановых слоев для создания оптических элементов устройств ввода-вывода излучения. В случае решения задачи повышения дифракционной эффективности решеток в этой области $\nu \text{ TiO}_2$ -слои могут найти и практическое применение для указанных целей.

Изучение зависимости дифракционной эффективности от экспозиции в широком интервале пространственных частот показало, что данная зависимость, как и в [1], имеет экстремальный характер (рис. 1, 2). Вначале наблюдается резкое нарастание значений η , затем кривая η (H) проходит через максимум с последующим медленным спадом. Для сенсибилизированных и несенсибилизированных TiO_2 -слоев имеет место сходный характер влияния времени обработки в никелевом физическом проявителе на достигаемые значения η . Сначала увеличение времени проявления приводит к росту дифракционной эффективности формируемых на пленке TiO_2 -решеток, а после достижения некоторого $t_{\text{крит}}$ характер зависимости меняется на противоположный, что обусловлено зарастанием элементов периодических структур.

Толщина (h) осаждаемого на центры скрытого изображения металла является функцией времени проявления и может достигать нескольких микрон. Величина дифракционной эффективности определяется модуляцией коэффициента поглощения и толщиной слоя металла. Ввиду того, что толщина рассматриваемых TiO_2 -слоев не превышает 0,03—0,05 мкм, голограммы, регистрируемые на них, до некоторого предела h можно отнести к тонким амплитудным голограммам. При толщинах слоя металла свыше 0,1 мкм рост величины η обусловлен преимущественно изменением вклада фазовой составляющей, а модуляция светового потока имеет амплитудно-фазовый характер.

Для оценки качества голографических материалов наряду с разре-

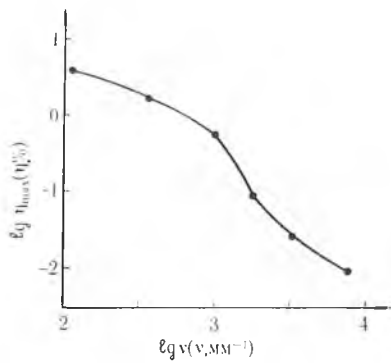


Рис. 3. Частотно-дифракционная характеристика несенсибилизированных TiO_2 -слоев

нижения на рост h , налагаемые величиной периода (Λ) решетки ($h \ll \Lambda$), значения Λ значительно выше, чем в области более высоких v . Отсутствие пространственных ограничений роста металлической фазы из раствора на поверхности пленки TiO_2 приводит к тому, что в определенный момент времени элементы периодических структур, на которых происходит дифракция, начинают зарастать, что сопровождается падением значений η , причем тем раньше, чем выше v . Это же является причиной прохождения η через максимум с увеличением времени проявления.

Следует отметить, что полученные в настоящей работе абсолютные значения η не являются предельными для рассматриваемых слоев. Один из путей повышения дифракционной эффективности — это формирование голограмм с профилем, близким к прямоугольному, что можно осуществить путем формирования высокого металлического рельефа на пленке TiO_2 . Как показано в работе [1], при записи голограмм по схеме с ахроматизацией полос, в которой в качестве светоделительного элемента применяли металлизированную дифракционную решетку, работающую на отражение, наблюдалось формирование голограмм с более высокими (в 1,5—2 раза) значениями η при сопоставимых энергиях излучения и пространственных частотах. Дифракционные решетки из никеля, изготовленные с использованием TiO_2 -слоев методом контактного копирования, при $v = 100 \text{ мм}^{-1}$ имели эффективность $\sim 20\%$.

Другой путь увеличения η при записи голограмм на высоких пространственных частотах — повышение селективности формирования периодических структур в процессе физического проявления и создание противоореального слоя, что особенно важно в случае TiO_2 -слоев, несенсибилизированных красителями. Реализация указанных путей повышения η является предметом самостоятельного исследования.

Анализируя полученные результаты и учитывая результаты работ [1—4, 6—9], можно заключить, что при экспонировании в области собственной чувствительности пленочных TiO_2 -слоев, легированных небольшим количеством соли серебра, формируется высокая концентрация локализованных в местах образования центров проявления (свыше 10^{11} ц/см²), что является необходимым условием формирования дифракционных решеток высокого разрешения. Дифракционные же свойства периодических структур в решающей степени определяются условиями химико-фотографической обработки слоев вследствие особенностей формирования и роста металлической фазы на пленках TiO_2 .

Список литературы

1. Нечепуренко Ю. В., Поликанни А. М., Соколов В. Г. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 1. С. 70.
2. Нечепуренко Ю. В., Поликанни А. М., Соколов В. Г. // Бессеребряные и необычные фотографические процессы: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. Черноголовка, 1984. Т. 1. С. 270.

3. Рахманов А. К., Нечепуренко Ю. В., Михайлов В. П. и др. // Респ. межвуз. конф. молодых ученых-химиков: Тез. докл. Мн., 1979. С. 96.
4. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Данильченко Е. М. и др. // Всесоюз. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации: Тез. докл. Мн., 1981. С. 248.
5. Кириллов Н. И. Высокоразрешающие фотоматериалы для голографии и процессы их обработки. М., 1979. С. 25.
6. Нечепуренко Ю. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1985. 21 с.
7. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 10. С. 2570.
8. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А. Электронно-микроскопическое исследование физического серебряного проявления фотослоев на основе пленок TiO_2 . Мн., 1981. 32 с. Деп. в ВИНТИ 20.05.81. № 2524-81.
9. Кузьмичев А. А., Нечепуренко Ю. В., Соколов В. Г. // Автометрия. 1990. № 3. С. 87.

УДК 541.182:546.723-31'732:539.232

М. В. БАЙКОВ, С. Н. МАЛЬЧЕНКО, П. А. БОГДАНОВ

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ФЕРРИТА КОБАЛЬТА ИЗ ВОДНОГО КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

Перспективным методом формирования тонких пленок оксидов металлов является метод их получения из золь (коллоидных растворов) оксидов. Обычно используются нестабильные золи гидратированных оксидов, образующиеся при гидролизе алкоголятов металлов и самопроизвольно переходящие в гель (золь-гель процесс) [1, 2]. Для этих целей предлагают использовать также золи гидроксидов, стабилизированные кислотами [3, 4].

Особенностью развиваемого нами подхода [5—7] является то, что образующая пленку фаза оксида предварительно формируется в виде мельчайших коллоидных частиц, которые стабилизируются с помощью ПАВ. Отсутствие агрегирования частиц позволяет формировать из таких коллоидных растворов сплошные однородные пленки с плотной упаковкой частиц оксида. При нанесении раствора в виде тонкого слоя на подложку и последующей термообработке происходит удаление дисперсионной среды и стабилизатора с образованием сплошной оксидной пленки. Некоторые закономерности этого процесса исследованы нами при формировании тонких пленок оксида железа (III) с использованием коллоидного раствора, в котором мелкие (около 10 нм) кристаллические частицы магнетита стабилизированы олеиновой кислотой в среде углекислого водорода [5, 6].

В данной работе представлены результаты исследования процесса формирования тонкой пленки феррита кобальта из водного коллоидного раствора, в котором мелкие частицы феррита стабилизированы анионоактивным ПАВ — олеатом аммония, разлагающимся при нагревании с образованием только летучих продуктов. Процессы удаления дисперсионной среды и стабилизатора и формирования кристаллической пленки $CoFe_2O_4$ изучались методами термогравиметрии, электронной микроскопии с микродифракцией и рентгенографии.

Методика эксперимента

Высокодисперсный феррит кобальта $CoFe_2O_4$ получали методом осаждения из растворов [8] при взаимодействии горячих (температура $85 \pm 2^\circ C$) растворов $NaOH$ и стехиометрической смеси солей Co (II) и Fe (III) мольного состава 1:2. Для полноты превращения соосажденных гидроксидов в феррит процесс проводили в щелочной среде (рН 9—10) с последующим старением осадка в маточном растворе в течение 1 ч при той же температуре.

Для получения коллоидного раствора осадок, отмытый декантацией в магнитном поле до начала пептизации, при температуре $60^\circ C$ пептизировали в водном растворе олеата аммония. Массовое отношение