

УДК 778.38 023

С. Г. КУСАИНОВ, Н. С. БУКТУКОВ, А. С. КУСАИНОВ, Г. К. ТУРЛЫБЕКОВА, А. С. КУСАИНОВА

## НАНОТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА СОЗДАНИЯ НОВЫХ ГОЛОГРАММНО ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлена академиком НАН РК Э. Г. Боосом)

Рассматривается создание на базе физико-химических процессов, имеющих непосредственное отношение к нанотехнологии, голограммно оптических элементов на галогенидсеребряных регистрирующих средах. Указываются свойства и возможность регулирования положения нанокластеров серебра с помощью изменения фазового состояния органической основы, в котором диспергированы наночастицы серебра. В результате этого голограммно оптический элемент приобретает новые функциональные возможности.

Появившаяся в последней четверти XX в. отрасль науки, названная нанотехнологией, развивается настолько стремительно, что едва ли не каждый месяц появляются сообщения о новых проектах, казавшихся еще год-другой назад фантастичными. Это действительно «ожидаемая технология производства, ориентированная на дешевое получение устройств и веществ с заранее заданной атомарной структурой». Она оперирует с отдельными атомами для того, чтобы получить структуры с атомарной точностью. В этом коренное отличие нанотехнологии от современных «объемных» bulk-технологий, которые манипулируют макрообъектами.

Нанообъекты (например, наночастицы металлов), как правило, имеют физические и химические свойства, отличные от свойств более крупных объектов из того же материала, в частности температура плавления или оптические и электрические свойства.

Исследования, проводимые в наноразмерном диапазоне, а также изыскания затрагивают многие области, в том числе биотехнологию, физику твердого тела, электронику и др.

Наномир пока сложен и еще сравнительно мало изучен, хотя большинство из нас регулярно пользуются теми или иными достижениями нанотехнологий, даже не подозревая об этом. Например, современная микроэлектроника уже не микро, а нано: производимые сегодня транзисторы – основа всех чипов – лежат в диапазоне до 90 нм. И уже запланирована дальнейшая миниатюризация электронных компонентов до 60, 45 и 30 нм. Новая парадигма в технологии – «снизу вверх», вытесняющая и дополняющая старую – «сверху вниз» (т.е. от большой заготовки – к готовому изделию путем отсечения

лишнего материала), – базируется на глубоких знаниях устройств каждого атома из таблицы Менделеева и использует силы притяжения между ними при нанометровых расстояниях. В результате действия этих сил могут образовываться атомные конфигурации, стабильность которых определяется типом и прочностью внутренних связей, абсолютной температурой и характером окружения. Чем меньше частица и ниже температура, тем сильнее проявляются ее квантовые качества [1–3]. Свойства наночастиц сильно изменяются по сравнению с макрочастицами того же вещества, как правило, уже при размерах  $R_c < 10\text{--}100$  нм. Для различных характеристик (механических, электрических, оптических, магнитных, химических) этот критический размер может быть разным, как и характер их изменений при  $R < R_c$ . Ввиду резкой зависимости свойств вещества от числа одинаковых атомов в кластере ее иногда называют даже третьей координатой периодической системы Менделеева [4]. Это, возможно, происходит из-за проявления квантовых закономерностей [1–5]. Такие изменения оптических свойств рассматриваются и в предлагаемой работе.

### Стратегия наноконструирования

В наноразмерном диапазоне практически любой материал проявляет уникальные свойства. Достаточно активны и диспергированные наночастицы серебра, которые являются современным носителем информации в голографической технологии. Частицы серебра, диспергированные в органическом материале (желатине), имеют размер от нескольких единиц до десятков нанометров.

Средний же диаметр эмульсионных зерен различных современных высокоразрешающих фотоматериалов для голографии изменяется примерно от 5–10 до 80–90 нм, а их разрешающая способность – от 1000–1500 до 5000–10000 лин./мм (и более) при светочувствительности, измеряемой от 3–5 и до нескольких тысяч эрг/см<sup>2</sup> [4–8].

В исследованиях [5, 6] делается вывод, что картина стоячих световых волн ( $\lambda = 546$  нм) может быть зафиксирована, если диаметр эмульсионных зерен фотослоя составляет 70 нм, но наилучшие результаты получаются при диаметре зерен меньше 30 нм (т. е. меньше 1/10 расстояния между пучностями). В другой работе [8] указывается на то, что для регистрации интерференционной картины световых излучений размер эмульсионных зерен фотоматериалов должен быть много меньше 1/10 мкм.

Основываясь на некоторых расчетах и считая, что для обеспечения высокого качества голографического изображения рассеяние в эмульсионных слоях должно отсутствовать, делается вывод [7], что для наиболее жестких условий голографирования во встречных пучках они должны быть практически прозрачными. Иными словами, размер эмульсионных зерен в них должен измеряться несколькими нанометрами или находиться вблизи границы частиц истинных (прозрачных) и коллоидных (опалесцирующих) растворов. Имея в виду, что коэффициент преломления бромистого серебра составляет 2,25, а желатинового слоя – 1,5, можно считать, что наиболее оптимальным для получения «прозрачных» фотоматериалов является применение в них веществ с коэффициентом преломления, более близким к коэффициенту бромистого серебра.

Для наиболее жестких условий голографирования во встречных пучках необходимая разрешающая способность фотоматериала  $R_{встр}$  должна быть несколько больше требуемой передачи максимальной пространственной частоты, т. е.

$$R_{встр} \geq 2n/\lambda,$$

где  $\lambda$  – длина регистрируемой волны света в пустоте;  $n$  – коэффициент преломления фотослоя. Можно считать, что для четкой передачи требуемых пространственных частот разрешающая способность фотоматериала должна превышать их не менее чем на 20%. Отсюда были вычислены данные о требуемой разрешающей способности фотоматериала [7], приведенные в таблице, из которой видно, что требования к разрешающей способности фотоматериала при регистрации во встречных пучках структуры

Зависимость разрешающей способности и длин волн излучения при регистрации во встречных пучках

$\lambda,$ им	$\nu,$ лин./ММ	$R_{встр}$	
		лин./мм (4-20%)	лил./мм (округлено)
694	4400	5280	5000
633	4800	5760	6000
510	5950	7150	7000
488	6200	7440	7500
400	7600	9120	10000

стоячих волн разных видимых излучений ( $\lambda \approx 400$ –700 нм) резко изменяются (в 2 раза). Отсюда следует, что разрешающая способность «прозрачных» фотоматериалов ПЭ-1-633 [20], на которых были получены цветные импульсные голограммы в трехмерной среде [9], составляет не менее 10 000 лин./мм (имеется основание считать ее еще большей).

Поскольку светочувствительность фотоматериалов закономерно уменьшается с повышением их дисперсионных характеристик, между ними должен быть установлен некоторый компромисс, исходящий из достигнутых характеристик для различных типов существующих фотоматериалов для голографии. При этом практическую значимость имеет не общая, а спектральная светочувствительность, соответствующая излучениям используемых лазеров и выражаемая в энергетических единицах (эрг/см<sup>2</sup>). В [10] указывается, что условия спектральной сенсibiliзации одних высокоразрешающих фотоматериалов не могут переноситься на другие.

Анализ экспериментальных фактов дает основание считать, что высокое значение дифракционной эффективности записи наблюдается в тех случаях, когда проявленные частицы серебра имеют сферическую форму (рис. 1), во-первых, а их размеры значительно меньше длины волны падающего света; во-вторых, для получения таких частиц необходимо, чтобы происходил процесс физического проявления, регулируемый соотношением растворимости микрокристаллов галогенидов серебра в данном проявителе и скорости их восстановления.

Таким образом, анализ работ в этой области, в том числе [5], позволяет заключить, что дифракционная эффективность голограмм  $\eta$ , разрешающая способность фотоматериала  $R$  обусловлена наличием в слое высокодисперсных частиц проявленного серебра, вызывающих не только амплитудную, но и фазовую, а также спектральную модуляцию волнового фронта, т. е. наночастиц серебра.

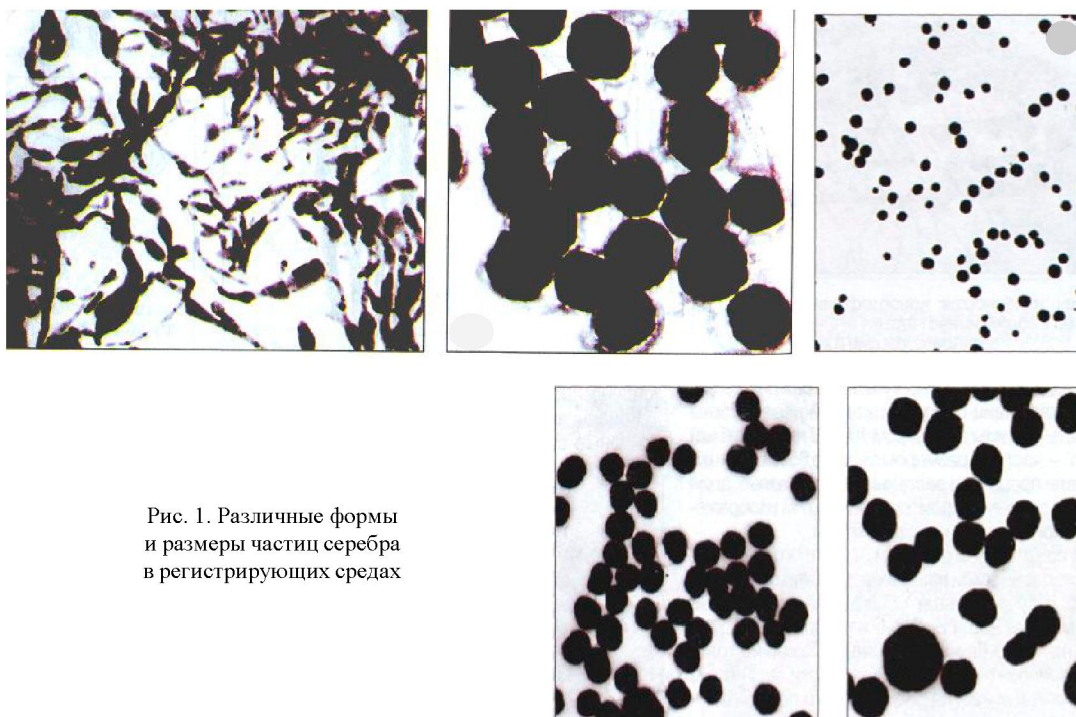


Рис. 1. Различные формы и размеры частиц серебра в регистрирующих средах

При уменьшении размеров частиц серебра в исходной высокоразрешающей эмульсии дифракционная эффективность достигает максимального значения при  $C_{\text{AgHal}} \approx 7$  г/л.

Для обычного черно-белого фотоизображения серебро имеет нитевидную структуру.

Важно понимать физику записи сигналов при использовании эмульсий с галоидным серебром. Такие эмульсии представляют собой желатиновую основу с взвешенными кристалликами галоидного серебра. Чтобы, например, получить полихромное изображение, необходимо сформировать сферические частицы серебра, при этом свет изображения зависит от размеров и формы частиц: рассеяние ее на частицах размером 250–300 нм дает зеленый оттенок, 150–180 нм – розовый, 100–200 нм – желтый, 50–70 нм – голубой. Как известно, в основе этого фотохимического процесса лежат два явления:

1. Распад молекул галоидного серебра на атомы серебра и атомы галогена под действием падающих фотонов.

2. Каталитический рост во время химического проявления эмульсии металлических зерен серебра, для которых зародышами служат атомы серебра, образовавшиеся при фотораспаде молекул галоидного серебра.

Имея представленные данные, мы исследовали при конструировании конкретного оптического

прибора свойства, приобретаемые наночастицами галогенидов серебра разного порядка.

Решалась задача управления нанокластерами так, чтобы получить конкретную конфигурацию проектируемого объекта, т. е. осуществление механосинтеза, составление молекул из атомов с помощью механического приближения до тех пор, пока не вступят в действие соответствующие химические связи. Для обеспечения механосинтеза необходим наноманипулятор, способный захватывать отдельные атомы и молекулы и манипулировать ими в радиусе до 100 нм. Наноманипулятор должен управляться либо макрокомпьютером, либо наноконピューтером. На сегодня подобные манипуляторы не существуют. Зондовая микроскопия, с помощью которой в настоящее время перемещают отдельные атомы и молекулы, ограничена в диапазоне действия, и сама процедура сборки объектов из молекул из-за наличия интерфейса «человек – компьютер – манипулятор» не может быть автоматизирована на наноуровне. Хотя работы в этом направлении ведутся и имеются положительные решения, которые стали универсальными средствами атомарного дизайна, для проведения химических реакций между двумя wybranными атомами (молекулами), записи и хранения информации с предельно возможным в природе разрешением –  $10^{-10}$  м (для атомарных структур), а также последующего считывания, для такой запредельно

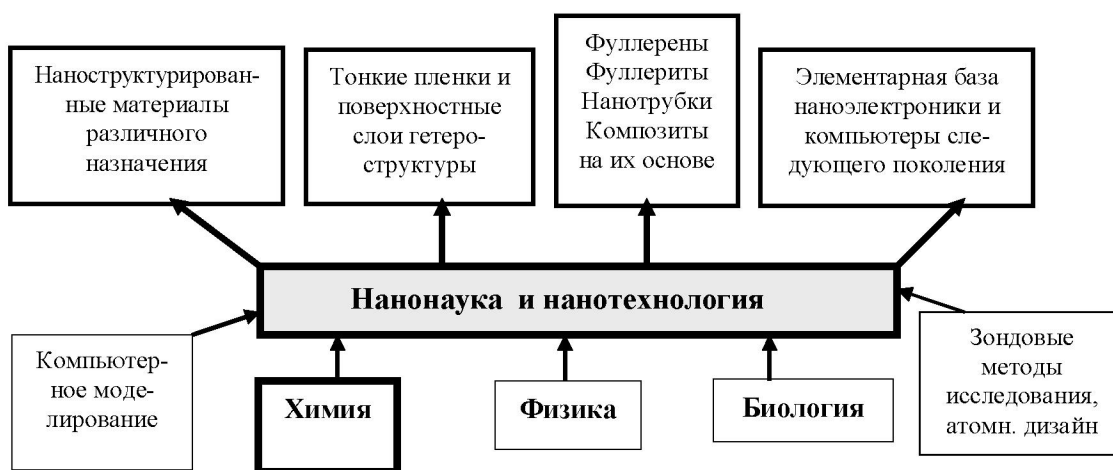


Рис. 2. Базовые научные основы и объекты нанонауки и нанотехнологии

тонкой и высокоточной работы в случае, когда необходимо формирование оптических элементов с использованием наноструктурированных материалов, они не требуются. Существующие нанотехнологические устройства, например современные наноманипуляторы, для такого объема работ при нынешней скорости реализации их и затрат не имеет смысла использовать.

Согласно классификации нанонауки и нанотехнологии (рис. 2) нанопроцесс, связанный с записью и формированием информационной структуры в регистрирующих средах, относится к наноструктурированным материалам. Дальнейшая основная задача состоит в создании технологии по управлению наночастицами и нанокластерами галогенидов серебра, которые являются строительными элементами голограммно оптических элементов с заданными свойствами.

Как известно, голограммно оптические элементы первоначально создавались на галогенидсеребряных фоторегистрирующих средах, хотя существуют и другие методы и среды. Фотографический процесс, несмотря на органический недостаток, связанный с необходимостью химического прояв-

ления скрытого изображения, а также невозможность повторного использования эмульсии галоидного серебра, широко применяется для записи во многих областях техники, где распространены оптические методы обработки информации, в том числе и для создания голограммно оптических элементов, трехмерных изображений. Они обладают такими преимуществами, которые отсутствуют у других регистрирующих сред и технологий, и делают их незаменимыми во многих случаях.

Известно, как записывается, например, голографическая линза [12], однако (рис. 3) после записи мы имеем весьма посредственный голограммно оптический элемент, уступающий по многим оптическими параметрами существующим классическим линзам. Хотя ясно, что дифракционный элемент, представляющий собой решетку, не может не иметь дисперсионных свойств и уменьшить, например, хроматическую абберацию, как в классической линзе, не удастся, а вот увеличить ее и сделать это ее преимуществом возможно. Здесь нами используется [3, 4] нанотехнологический процесс согласно классификации (рис. 2).

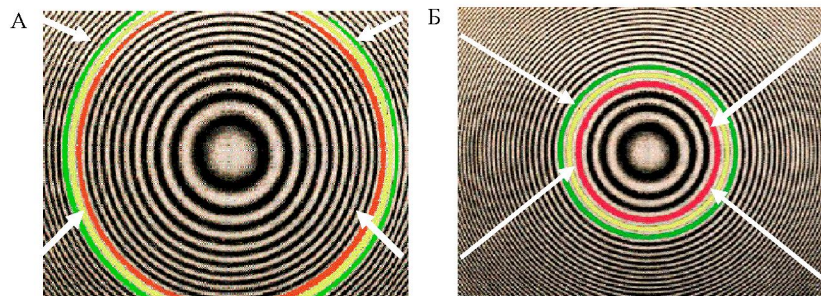


Рис. 3. Голографические линзы, исходное состояние распределения колец решетки – А; результат механосинтеза или сжатия наноструктуры – Б

Действительно (рис. 3, А), в результате записи мы получаем голограмму – синусоидальную зонную пластинку Френеля. Она представляет собой концентрические круги (зоны) с убывающим периодом к периферии. На некотором расстоянии от центра, в весьма узкой полоске зон начинает выполняться условие дифракции света, при котором на них происходит разложение полихроматической волны (на спектре на рис. 3, А она выделена).

Как известно, дисперсионные свойства дифракционной решетки описываются уравнением Вуль-та  $\delta - \Delta \mu \sin \theta = 2d \sin \varphi = \pm k\lambda$  и разложение полихроматического света, как и следует ожидать, начнется при  $\lambda \approx d$ .

Из-за незначительной интенсивности их на фоне мощного потока недифрагировавших волн по отношению к ней на фокусе мы будем иметь размытое пятно, окрашенное в цвет длин волн, при котором был записан голограммно оптический элемент линза, и разложенный в спектр белый свет как бы гасится.

Основой галогенидосеребряных регистрирующих сред, как указывалось, является фотографическая желатина, которая обладает способностью набухать при обработке водой, глицерином и некоторыми другими растворителями, присутствующими при фотохимической обработке.

Проникновение молекул растворителя в полимер и последующее набухание зависят от типа растворителя. Набухание полимера сопровождается увеличением его объема и характеризуется **степенью набухания** (от 1000 и до 1500%), выразить которую можно так:  $a = (m - m_0) / m_0$ , где  $m_0$  – масса до набухания,  $m$  – масса после набухания. Поглощение желатиной первых порций  $H_2O$  связано с выделением 228 кал на 1 г  $H_2O$ . Затраты энергии идут на раздвижение звеньев цепи и преодоление взаимного притяжения между молекулами растворителя.

В подобных набухших полимерах содержание растворителя может быть велико. В таком нетекучем продукте существует **пространственный каркас (сетка) из цепей полимера, связанных между собой довольно прочными связями**. Остальное пространство заполнено молекулами растворителя, которые удерживаются **более слабыми связями**.

**Способность растворителя проникать в желатиновый слой** и вызывать его набухание зависит от следующих факторов:

а) термодинамической благоприятности разбавления для концентрированной сетки полимерных цепей;

б) внутреннего осмотического (доннановского) эффекта, связанного с зарядами полимера и противоионами;

в) внешнего осмотического эффекта различных растворенных веществ, связанного с их способностью проникать в раствор и вызывать набухание;

г) эффекта от упруговязких свойств;

д) от степени поперечной сшивки, включая дубление и конформацию цепей в сетчатой структуре.

Набухание зависит и от рН. Его можно уменьшить введением в фиксирующую ванну дубителей. Набухание желатинового слоя более или менее одинаково во всех направлениях, т. е. изотропное, но зависит от условий студения и сушки и от адгезии слоя к жесткой подложке, так как жесткая подложка ограничивает вертикальное набухание, перпендикулярное к подложке. Отношение вертикального набухания к продольному  $z/x$ , называемое анизотропией набухания, обычно  $>1$ . Подтвержден факт ориентации спиралей в сухих желатиновых слоях (рис. 4).

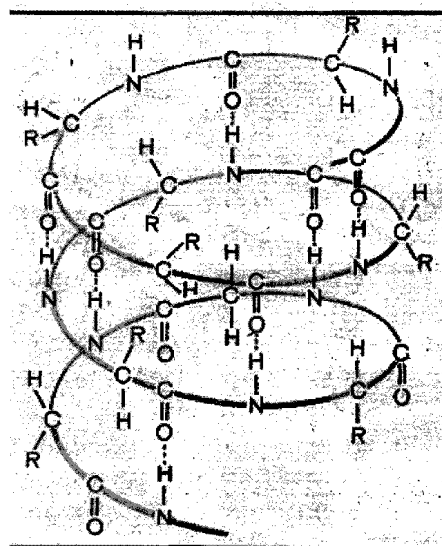


Рис. 4. Спиральная структура желатины

Структуры, которые ориентируются в высыхающем желатиновом слое, должны быть сильно асимметричны и возникают в начале, когда объемная доля желатины еще мала. Полный объем набухания снижается за счет образования поперечных связей в самом конце, а также вследствие дубления. Набухание увеличивается с температурой до точки растворения слоя при  $t > 30^\circ C$ , если не обеспечить добавочное образование ковалентных поперечных связей с помощью дубления. Незадубленный аморфный слой,

полученный горячим способом, может растворяться даже при пониженной температуре, так как в нем отсутствуют участки кристаллитного характера с поперечной сшивкой.

Таким образом, объемное набухание определяется ковалентными и кристаллитными поперечными связями. Скорость набухания зависит от температуры, первоначальной толщины сухого слоя и степени задубливания [1]. Частицы галогенида серебра, диспергированные в желатине, представляют собой наноструктурированный материал. Основой молекулы, как видно из рис. 4, является углерод – уникальнейший химический элемент, отличающийся способностью соединяться с большинством элементов и образовывать молекулы различного состава и строения. Они напоминают структуру молекул фуллеренов, образуя структуры, содержащие от 36 до 540 атомов углерода. Однако разнообразие углеродных каркасных структур на этом не заканчивается. Как известно, Сумио Иидзимо в 1991 г. открыл углеродные цилиндры, получившие название нанотрубок. Нанотрубки бывают различной формы: однослойные и многослойные, прямые и спиральные, кроме того, они демонстрируют целый спектр самых неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств. Электронные свойства нанотрубок можно целенаправленно менять путем введения внутрь трубок атомов других веществ. Так как внутрь предполагаемого углеводородного каркаса изначально вводятся галогениды серебра (тонкодисперсный порошок  $\text{Ag Hal}$ ) при другом фазовом состоянии (жидком), то в твердом состоянии они оказываются внутри этой трубки в виде частичек серебра. Этот «контейнер» можно перемещать изменяя фазовое состояние.

Нанокристаллы галогенидов серебра, включенные в спиралевидный остов желатиновой основы,

перемещаются вместе (с изменением физико-химического состояния) и принимают отличную от первоначального значения плотность распределения частиц за счет механосинтеза). С помощью опорного и объектного когерентных лазерных лучей создавалась определенная расчетная интерференционная конфигурация будущего оптического элемента, например зонной пластинки Френеля (голографической линзы) или плоской двумерной дифракционной решетки. Количественная величина массы растворителя или степень модуляции пространственных частот записанной структуры зависит от поставленной задачи.

Подбирая расчетным и экспериментальным путем [1, 13], перемещаем нанокластеры галогенидов серебра (механосинтез) от десятков до сотен нанометров в необходимом направлении на требуемую величину вместе с желатиновым «контейнером» (представляющим собой прообраз нанотрубок), изменяя фазовые состояния регистрирующей среды. На рис. 3, А, Б созданные когерентными лучами интерференционные диспергирующие структуры выделены концентрическими кругами и стрелками указаны направления их смещения. Таким образом, можно конструировать или изменять геометрию известного объекта. Направление смещения представлено на рис. 3, А, Б стрелками. В данном случае (рис. 3, А) уплотнены зонные кольца за счет смещения их к центру в целях создания диспергирующей структуры на расстояние величиной от 500 до 5–10 нм. В результате получаем новую структуру или голограммно оптический элемент с другими физическими свойствами, с необходимыми значениями периода решетки, как показано на рис. 3, Б. Например, нами получены диспергирующие зонные пластинки Френеля (рис. 5) и высокоразрешающие го-

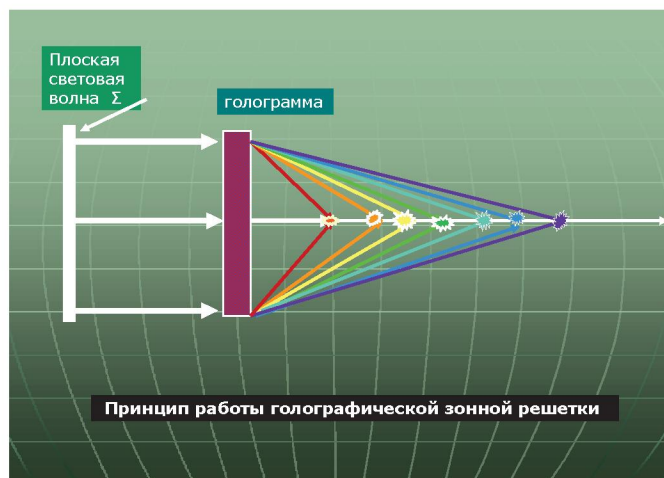
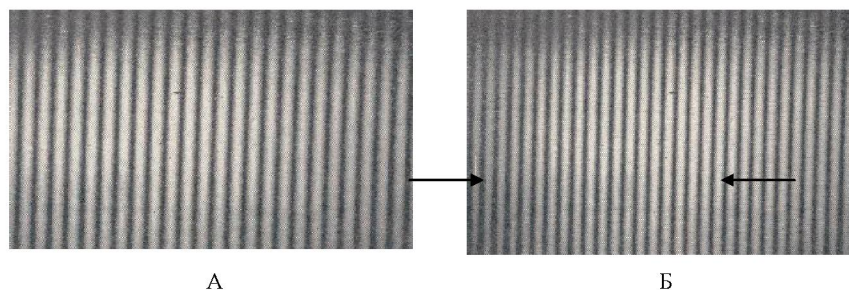


Рис. 5. Полученная после наноконструирования голографическая зонная пластинка Френеля с регулированием фазового состояния органической основы и ее диспергирующее свойство

Рис. 6. Диспергирующее свойство обычной голографической одномерной дифракционной решетки (А) и полученная после механосинтеза структурных элементов регулированием фазового состояния органической основы дифракционная решетка (Б)



логографические дифракционные решетки (см. рис. 6, А, Б), а также восстанавливаемые белым светом в проходящем свете изобразительные голограммы Лейта–Упатниекса [14].

Таким образом, на основе анализа наноструктурированных материалов, свойств нанокристаллов галогенидов серебра и физико-химических свойств регистрирующих материалов, авторами представлен экспериментальный материал, показывающий возможность наноконструирования (механосинтеза) и управления наноструктурой с использованием фотохимического процесса и когерентного лазерного излучения в целях получения новых голограммно оптических элементов с новыми возможностями и необходимыми свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mees C. E. K. James T.H. The Theory of the Photographic Process. New York: Macmillan, 1965.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса. М., 2002.
3. Головин Ю. Я. Введение в нанотехнологию. М., 2003. С. 24-36.
4. Головин Ю.Я. Нанотехнологическая революция стартовала! // Природа. 2004. С. 24-36.
5. Дьячков П.М. Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века // Природа. 2000. №11.0.23-30.
6. Денисюк Ю.Н., Протас И.Р. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14, № 5. С. 721–725.
7. Кириллов Н.И., Васильева Н.В., Фельдшеров Б.М. // Докл. на Международ. конгрессе по фотогр. науке в Москве. Секция В. М.: Внешторгиздат, 1970. С. 317-320; Материалы 2-й Всесоюзной школы по голографии. Л.: ФТИ, 1971. С. 299-305.
8. Толчин В.Г., Туруханов Б.Г., Туруханов Н. и др. // Проблемы голографии. М.: МИРЭА, 1973. Вып. 1. С. 107-110.

9. Ковачев М.И. // Материалы 3-й Всесоюзной школы по голографии. Л.: ФТИ, 1972. С. 334-338; № 13. С. 1–17; 1971. № 25. С. 10–31.

10. Васильева Н.В., Кириллов Н.И. // Техника кино и телевидения. 1972. № 7. С. 3-8; Материалы 3-й Всесоюзной школы по голографии Л.: ФТИ, 1972. С. 299-305.

11. Натансон С.В., Климзо Э.Ф., Сергеева Э.Н. // Проблемы голографии. М.: МИРЭА, 1973. Вып. 3. С. 105-109.

12. Протас И.Р., Кракау А.М., Михайлова В.И., Сидоренкова П.Т. // Проблемы голографии. М.: МИРЭА, 1973. Вып. 3. С. 76-79; Регистрирующие среды для голографии. Л.: Наука, 1975. С. 00.

13. Майоров С.А., Очин Е.Ф., Романов Ю.Ф. Оптические аналоговые вычислительные машины. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 120 с.

14. Материалы и устройства для регистрации голограмм (тематический сборник) / Под ред. В. А. Барачевского. Л.: Наука, 1986. 179 с.

15. Кусаинов С.Г. А.с.№ 22086(7671) РК. Способ получения голографических концентраторов солнечной энергии. Опубл. 04.08.98. Бюл. № 10.

#### Резюме

Нанотехнология мүмкіншілігі арқасында жаңа голография технологиясын пайдалана отырып оптикалық элементтерді алу жолдары көрсетілген.

#### Summary

In given article the analysis nano technology process is resulted with the purpose of creation holography optical elements with unique opportunities. For what are analysed nano particles silver are the basic data carriers in recording environments. The technology of management by these nano particles is specified. New optical elements are created.

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева,  
г. Алматы

Поступила 2.03.06г.