07:12

## Толстослойный бихромированный желатин для голографии, чувствительный в красной области спектра

© Н.М. Ганжерли, Ю.Н. Денисюк, С.П. Коноп, И.А. Маурер Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург Поступило в Редакцию 16 декабря 1999 г.

Предложен вариант толстослойного светочувствительного материала на основе бихромированного желатина с добавками глицерина и метиленового голубого. Материал чувствителен в красной области спектра, обладает свойством самопроявления и дает возможность получать восстановленные голограммой изображения в реальном времени. В качестве хромовокислой соли используется бихромат калия.

Использование желатина с добавками хромовокислых солей в качестве светочувствительной среды для записи голограмм впервые было предложено в 1968 г. [1]. Бихромированный желатин (БЖ) прежде всего известен как чувствительный в сине-зеленой и ульрафиолетовой областях спектра. Поэтому по-прежнему является актуальной задача расширения спектральной чувствительности в красную область спектра, в частности для записи голографической информации излучением гелийнеонового лазера. Для ряда практических задач представляет интерес разработка слоев с толщиной от  $100\,\mu$  до нескольких миллиметров, а также получение самопроявляющихся слоев, с помощью которых возможно получение воссстановленных изображений в реальном времени.

Согласно работе [2], собственная чувствительность бихромированного желатина к красному излучению очень мала (около  $15-150\,\mathrm{J/cm^2}$  для слоев толщиной порядка  $10-30\,\mu\mathrm{m}$ ). Для расширения спектральной чувствительности используют оптическую сенсибилизацию хромированных коллоидных систем посредством введения красителя, имеющего максимум поглощения в нужной области спектра. Основная трудность при подборе сенсибилизатора — низкая растворимость ряда красителей в присутствии бихромата аммония. В частности, сенсибилизатор метиленовый голубой выпадает в осадок в водном растворе бихромата аммония. Наибольшее число публикаций по сенсибилизации слоев БЖ

к красному излучению относится к использованию в качестве красителя метиленового голубого (МГ) [3–9]. Экспериментальные данные показывают, что успешное функционирование системы БЖ+МГ связано с необходимостью поддержания в растворе рН не менее 9.0.

Первая статья об использовании слоев БЖ в реальном времени (без дополнительной фотохимической обработки) была опубликована в 1984 г. [9]. В статье была показана возможность использования для оптической обработки информации непроявленных слоев БЖ с дифракционной эффективностью (ДЭ) 0.1–0.7% при экспозиции 200 mJ/cm². Там же отмечалось, что нахождение слоев БЖ во влажной атмосфере в течение нескольких часов ведет к некоторому увеличению ДЭ.

Проявление записанной на слоях БЖ информации предполагает наличие в слоях как одного из необходимых компонентов воды в количестве, достаточном для проявления скрытого изображения. Создание сандвичевых структур, когда слой БЖ находится между двумя стеклами в замкнутом объеме, позволяет сохранить после студенения определенное количество воды. Регистрация голограммы в этом случае осуществляется непосредственно в напитанном водой слое.

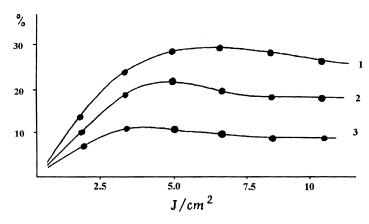
Ранее нами был предложен толстослойный светочувствительный материал на основе бихромированного желатина, чувствительный в сине-зеленой области спектра, представляющий собой гель, залитый между двумя стеклами и имеющий толщину от 1 до 3 mm [10–12]. Голограммы в таком слое регистрировались в реальном времени в силу сохранения в слое определенного количества воды. Очевидным недостатком этого толстослойного материала как среды для записи голограмм являлось то, что время существования голограмм в нем было весьма ограничено.

Для повышения количества влаги в слое БЖ было предложено вводить в состав эмульсии определенное количество глицерина [13,14]. Роль глицерина в самопроявляющихся слоях БЖ достаточно многообразна. Введение глицерина в слои БЖ, кроме обеспечения самопроявления, позволяет повысить светочувствительность и расширить спектральную чувствительность в длинноволновую область спектра. Глицерин в этих слоях играет роль пластификатора, а также повышает количество молекул воды, которые могут проявлять скрытое изображение в силу наличия водородных связей. Тип слоев самопроявляющегося бихромированного желатина с добавками глицерина до 95% от веса сухого желатина, имеющих толщину после высыхания  $5-10\,\mu\mathrm{m}$ ,

описан в литературе [15]. Показано, что оптимальная концентрация в слое свободной воды для обеспечения максимальной чувствительности достигается при введении в эмульсию 90-95% глицерина от веса сухого желатина.

Дифракционная эффективноть является основным голографическим параметром, характеризующим любую регистрирующую среду. Ранее нами были получены голографические характеристики содержащих глицерин слоев бихромированного желатина с добавками метиленового голубого, в которых в качестве хромовокислой соли использовался бихромат аммония. Исследовались слои толщиной 2 mm, полученные студенением смеси между двумя стеклянными поверхностями [16]. Для предотвращения выпадения метиленового голубого в осадок в смесь добавлялся аммиак до достижения рН=9. В покрытых стеклом слоях испарение аммиака не происходило и МГ в осадок не выпадал. Излучением гелий-неонового лазера записывались голограммы двух плоских волн по симметричной схеме. Угол схождения лучей соответствовал пространственной частоте  $100\,\mathrm{mm^{-1}}$ . Был проведен анализ полученных зависимостей дифракционной эффективности от экспозиции для различных концентраций входящих компонентов. В частности, показано, что при увеличении концентрации метиленового голубого за счет увеличения поглощения в слое на длине волны 0.63 μm уменьшается пропускание слоя и, как следствие, происходит уменьшение величины дифракционной эффективности голограмм. В то же время увеличение концентрации бихромата аммония до 50% от веса сухого желатина приводит к увеличению светочувствительности и росту максимально достигаемой величины дифракционной эфективности записанных решеток, которая составила 15% при плотности мощности падающего на голограмму излучения  $10\,\mathrm{mW/cm^2}$ .

Для ряда практических задач целесообразно иметь слои с открытой поверхностью, а не в виде сандвича между стеклянными поверхностями. Однако, как уже упоминалось выше, МГ выпадает в осадок, если рН среды меньше 9.0. Поэтому в вышеописанных слоях на основе бихромата аммония показатель рН поддерживался добавлением определенных количеств аммиака, а также тем, что слои после полива оставались закрытыми. Мы заменили бихромат аммония на бихромат калия, оставив рецептуру приготовления слоев прежней. Аммиак не добавлялся. При поливе и в дальнейшем слои оставались открытыми. Нам удалось получить сомопроявляющиеся слои, чувствительные в красной области спектра, рецептура приготовления и процесс полива которых очень

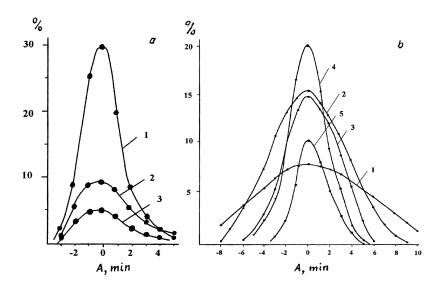


**Рис. 1.** Зависимость дифракционной эффективности голограмм двух плоских волн от экспозиции при плотности мощности падающего излучения  $54\,\mathrm{mW/cm^2}$  для различных концентраций бихромата калия (в процентах от веса сухого желатина): 1-60, 2-40, 3-20.

напоминает технологию приготовления самопроявляющихся слоев бихромированного желатина, чувствительного к синему свету. Толщина слоев после высыхания была от  $100\,\mu\mathrm{m}$  до  $2.2\,\mathrm{mm}$ .

Слои приготовлялись следующим способом. Готовился 10%-ный раствор желатина, который выдерживался два часа при температуре  $25^{\circ}$ С. К раствору добавлялся глицерин в количестве 100% от веса сухого желатина. Смесь находилась еще 2 h при температуре  $40^{\circ}$ С. Затем добавлялся бихромат калия в количестве 20%, или 40%, или 60% от веса сухого желатина и необходимое количество 0.5%-ного раствора МГ (на 100 ml смеси 1 ml раствора МГ). Раствор поливается на стеклянные подложки в металлические кольца заданной толщины. После студенения в течение 24 h толщина слоев несколько уменьшалась. Слои были готовы для записи голограмм.

Были получены голографические характеристики слоев при записи по симметричной схеме голограмм двух плоских волн излучением гелий-неонового лазера на длине волны  $0.63\,\mu\mathrm{m}$ . Угол схождения интерферирующих лучей изменялся от 15 до  $35^\circ$ . Также варьировались плотность мощности записывающего излучения, концентрация



**Рис. 2.** Зависимость дифракционной эффективности от угла считывания голограммы (A): a — через разное время (в min) с момента записи голограммы: 1-2, 2-40, 3-80 (толщина слоя 1.37 mm); b — для слоев различной толщины (в  $\mu$ ): 1-610, 2-730, 3-1020, 4-1720, 5-2140.

бихромата калия от 20 до 60% от веса сухого желатина, концентрация МГ,%. Голографические характеристики снимались каждый раз через 24 h после полива эмульсий. Толщины слоев были от 0.6 до 2.2 mm. Типичная зависимость дифракционной эффективности голограмм от экспозиции представлена на рис. 1. Оптимальной концентрацией бихромата калия для слоев толщиной порядка 1.3 mm можно считать величину 60% от веса сухого желатина, при этом максимально достигаемая величина дифракционной эффективности составила 29%. Увеличение концентрации бихромата калия выше 60% от веса сухого желатина приводит к уменьшению дифракционной эффективности. Увеличение концентрации МГ также приводит к уменьшению дифракционной эффективности за счет уменьшения пропускания слоев. Со временем по мере высыхания слоев чувствительность образцов постепенно падает и происходит уменьшение дифракционной эффективности голограмм.

Исследована зависимость дифракционной эффективности голограмм двух плоских волн от пространственной частоты зарегистрированных на них решеток. Получено, что максимально достигаемая дифракционная эффективность плавно спадает с ростом пространственной частоты голограмм и, в частности, составляет 26, 23, 18, 9 и 2% для углов схождения интерферирующих пучков  $17^{\circ}$  ( $470 \, \mathrm{mm}^{-1}$ ),  $20^{\circ}$  ( $550 \, \mathrm{mm}^{-1}$ ),  $25^{\circ}$  ( $685 \, \mathrm{mm}^{-1}$ ),  $30^{\circ}$  ( $820 \, \mathrm{mm}^{-1}$ ) и  $35^{\circ}$  ( $955 \, \mathrm{mm}^{-1}$ ) соответственно.

Проведено измерение угловой селективности объемных голограмм при изменении угла считывания голограммы. На рис. 2, а представлена данная зависимость дифракционной эффективности голограммы, зарегистрированной в слое толщиной 1.37 mm, при изменении угла падения считывающего луча для разных моментов времени после записи голограмм. Видно, что в процессе времени происходит уменьшение дифракционной эффективности голограммы, связанное с разрушением записанной голографической решетки, что достаточно легко понять, так как полученные слои вследствие добавления большого количества глицерина представляют собой гелеобразную субстанцию.

В работе [17] получено простое выражение для угловой селективности  $\delta \alpha$  объемной голограмммы в зависимости от толщины голограммы d, длины волны света  $\lambda$  и угла схождения интерферирующих пучков  $\alpha$ :

$$\delta \alpha = \lambda / d\alpha$$
.

Подставляя в это выражение экспериментальные значения  $\delta \alpha = 5' = 0.0014\,\mathrm{rad},\ \alpha = 15^\circ = 0.259\,\mathrm{rad}$  и  $\lambda = 0.63\,\mu\mathrm{m},$  получим для толщины образца значение 1.73 mm. В таблице приведены экспериментальные значения величины  $\delta \alpha$  и максимально достигаемой дифракционной эффективности  $\eta$  для слоев различной толщины d (рис. 2,b), а также полученные по формуле значения эффективной толщины d'':

$\delta lpha$ , min	13.5	9	6.5	5	4	3.5
$\eta,\%$	7.5	14.5	16	29	21	10
$d$ , $\mu$ m	610	730	1020	1370	1720	2140
$d''$ , $\mu$ m	630	930	1310	1730	2200	2420

Учитывая приближенный характер теоретического выражения для угловой селективности и экспериментально полученных значений  $\delta \alpha$  и  $\alpha$ , можно считать соответствие величин измеренной толщины и полученной по формуле удовлетворительным.

Разработанный материал, чувствительный в красной области спектра, допускает получение восстановленного голограммой изображения в реальном времени. Это позволяет использовать его для изучения особенностей записи голограмм. Материал прост в приготовлении, обладает хорошей воспроизводимостью и дешев. В дальнейшем предполагается увеличить время жизни зарегистрированных голограмм.

Исследование было проведено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99–02–18481).

## Список литературы

- [1] Shankoff T.A. // Appl. Opt. 1968. V. 7. N 10. P. 2101-2105.
- [2] Solano C., Lessard R.A., Roberge P.C. // Appl. Opt. 1985. V. 24. N 8. P. 1189– 1192.
- [3] Kubota T., Ose T., Sosaki M., Honda K. // Appl. Opt. 1976. V. 15. N 2. P. 556–558.
- [4] Kubota T., Ose T. // Appl. Opt. 1979. V. 18. N 15. P. 2538-2539.
- [5] Changkakoti R., Babu S.S.C., Pappu S.V. // Appl. Opt. 1988. V. 27. N 2. P. 324–330.
- [6] Changkakoti R., Pappu S.V. // Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 340-344.
- [7] Blyth J. // Appl. Opt. 1991. V. 30. P. 1598–1602.
- [8] Wang K., Guo L., Zhu J., Zhang W., Cheng B. // Appl. Opt. 1998. V. 37. N 2. P. 326–328.
- [9] Colixto S., Lessard R. // App. Opt. 1984. V. 23. N 8. P. 1989–1994.
- [10] Денисюк Ю.Н., Ганжерли Н.М., Маурер И.А. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 17. С. 51–55.
- [11] Denisyuk Yu.N., Ganzherli N.M., Maurer I.A. // Proc. SPIE. 1996. V. 2688. P. 42–44.
- [12] Денисюк Ю.Н., Ганжерли Н.М., Маурер И.А. // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. № 2. С. 320–323.
- [13] Sherstyuk V.P., Malov A.H., Maloletov S.M., Kalinkin V.V. // Proc. SPIE. 1989. V. 1238. P. 218–223.
- [14] Vygovskii Yu.N., Konop S.P., Malov A.N., Malov S.N. // Laser Physics. 1998. V. 8. N 4. P. 901–915.

- [15] Konop S.P., Konstantinova A.G., Malov A.N. // Proc. SPIE. 1996. V. 2969. P. 274–277.
- [16] Выговский Ю.Н., Дработурин П.А., Коноп А.Г., Коноп С.П., Малов А.Н. // Применение лазеров в науке и технике. Вып. ІХ. Иркутск: ИФ ИЛТ СО РАН, 1997. С. 149–159.
- [17] Денисюк Ю.Н. // ЖТФ. 1990. Т. 60. № 6. С. 59-66.