

УПРАВЛЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЕМ ФАЗОВОГО РЕЛЬЕФА В СЛОЯХ ДИХРОМИРОВАННОГО ЖЕЛАТИНА

Ю.Н. Выговский, А.Н. Малов, В.С. Фещенко
Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН

Аннотация

Приводится обзор результатов исследования процессов записи оптической информации на слоях дихромированного желатина (ДЖ) при изготовлении голографических и дифракционных оптических элементов (ДОЭ) с непрерывным глубоким фазовым профилем. Экспериментально исследована зависимость дифракционной эффективности (ДЭ) записанных голограмм от условий синтеза, экспонирования и проявления слоев ДЖ. Рассмотрены особенности изготовления ДОЭ при экспонировании излучением красного спектрального диапазона и при контактном копировании белым светом. Предложены способы копирования рельефных ДОЭ и радужных голограмм способами “бромойль” и адгезионного отрыва.

1. Введение

Современный прогресс оптики в значительной степени обусловлен все более расширяющимся применением голографически и компьютерно синтезированных дифракционных оптических элементов (ДОЭ). Под такими элементами понимают обычно достаточно тонкие рельефно-фазовые пленочные структуры, оказывающие, как правило, фазовое воздействие на проходящее через них электромагнитное излучение [1]. Потенциальные и функциональные возможности ДОЭ определяются прежде всего технологией их реализации, которая должна обеспечивать максимум дифракционной эффективности (ДЭ) и отношения сигнал/шум в результирующем оптическом сигнале [2]. Технологией, почти в полной мере отвечающей подобным требованиям, является запись оптической информации на хромированных коллоидах [3-5].

Светочувствительные слои хромированных гидрофильных природных полимеров сыграли решающую роль в становлении и развитии фотомеханических способов изготовления печатных форм в полиграфии, где они широко применяются и сейчас. Слои дихромированного желатина (ДЖ) успешно использовались в художественной цветной фотографии (пигментный способ, озобром, бромойль [3]) и кинематографии (система “Техниколор” [6]). Попытки замены природного полимера – желатина - на синтетические типа поливинилового спирта пока не позволили заменить его, хотя бы в области голографии [5].

Но, хотя история исследования и применения ДЖ уже перевалила за полуторавековую черту, в механизме записи оптической информации на слоях ДЖ остается очень много неясного. Так, принято считать, что запись голограмм происходит за счет светового дублирования желатина и это часто трактуется как совершенствование трехмерного каркаса межмолекулярных связей или, иными словами, как фотоиндуцированное формирование квазикристаллической структуры задублированного желатина [7]. Но рентгеноструктурные исследования [8] показали рост степени аморфизации желатина при экспонировании, а отнюдь не рост

степени кристалличности структуры. Причины возникающей в ДЖ сильной модуляции показателя преломления связываются с самыми разнообразными процессами - от внутримолекулярного перехода “спираль-клубок” до чисто механического растрескивания слоя при сушке в изопропанол, но полного объяснения оптическим свойствам среды не дают. Изошренные попытки описать на химическом языке процессы, происходящие в слое ДЖ при его засветке и обработке, также не дали реальных результатов [7]. Использование физических подходов для описания структурных превращений (хорошо развитых в разделе физики твердого тела - статистической физике полимеров) для описания явлений в ДЖ при записи голограмм пока имеют фрагментарный и непоследовательный характер. Поэтому многочисленные экспериментальные результаты по применению слоев ДЖ в голографии трудно сопоставимы и часто противоречивы. Это может быть объяснено как несовпадением технологий синтеза сред на основе ДЖ, так и отсутствием единой сенситометрической системы для описания фазовых голографических сред.

Целью настоящей работы являлась разработка на основе известных биофизических и биохимических данных [9] и статистической физики полимеров [10] физической модели механизма записи оптической информации в слоях ДЖ и определение на ее основе параметров и условий синтеза, экспонирования и проявления таких слоев для селективного управления структурными переходами в желатине при изготовлении голограмм и ДОЭ.

2. Механизм записи в слоях ДЖ

Желатин представляет собой линейный высокоасимметричный полипептидный полимер белковой природы, в котором отдельные звенья макроцепи связаны пептидной связью - NH - CO. Макромолекулы желатина содержат в среднем 500 - 600 аминокислотных остатков, так что их молекулярная масса лежит в пределах 40 000 - 100 000. Процесс образования из линейных макромолекул желатина трехмерных сетчатых структур лежит в основе дублирования эмульсионных слоев и записи голограмм [7, 8, 11].

При описании желатиновых сред, как и в случае белковых систем [9] различают шесть основных уровней структурной организации 1) первичная структура - определяется составом и последовательностью аминокислотных остатков в макромолекуле полипептидной цепи; 2) вторичная структура - определяется конфигурацией и пространственным расположением относительно друг друга макромолекул белка, имеющих форму спиралей, складок или клубков; 3) сверхвторичная структура - определяется агрегацией элементов вторичных структур в пределах одной макромолекулы и проявляется, в частности, как фазовое состояние глобулярного ядра; 4) доменная структура - определяется действием внешних по отношению к среде условий (толщина слоя, степень его адгезии к подложке и др.), приводящим к формированию обособленных глобулярных участков макромолекулы и относительно слабо связанными между собой; 5) третичная структура - определяется конформацией спиралей белка в виде фибрилл или глобул; 6) четвертичная структура - определяется агрегацией фибрилл и глобул белка и также существенно зависит от внешних условий (предельным случаем для четвертичной структуры макромолекул желатина является конформация коллагеноподобной тройной суперспирали).

Механизм записи оптической информации в слое ДЖ можно представить следующим образом [12]. Слой ДЖ, имеющий сложную микроструктуру, выражающуюся, в частности, в его пористом строении, при высыхании политого слоя или его сенсibilизации в растворе бихромата аммония, удерживает воду как в порах, так и в связанном состоянии вблизи молекул желатина. Ионы $Cr(VI)$ локализуются между неспирализованными участками молекул желатина (рис.1а). Под действием света в результате переноса фотоэлектрона от молекулы желатина, являющейся электронным донором, происходит изменение состояния хрома $Cr(VI)$ в $Cr(V)$, что вызывает отход лигандов от центрального иона хрома (рис.1б). При этом происходит изменение структуры комплекса хрома с тетраэдрической на октаэдрическую, что оказывает воздействие на участки с α и β вторичными структурами молекул желатина. Это воздействие может быть описано как повышение эффективной температуры α и β участков макромолекулы.

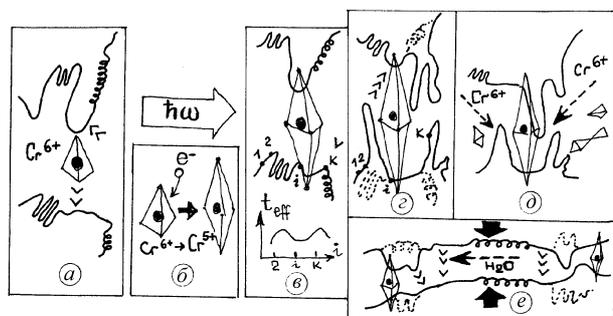


Рис.1. Первичная фотохимическая реакция и ее последствия в пленках ДЖ.

Рост эффективной температуры вызывает переход “спираль-клубок”, который реализуется как движение сегментов макромолекулы желатина (рис.1г). На новых клубковых участках возникают вакансии для ионов хрома, что вызывает диффузию ионов $Cr(VI)$ из неэкспонированной в экспонированную область (рис.1д). Возникновение фотоиндуцированных межмолекулярных связей приводит к “выдавливанию” свободной воды из неэкспонированных областей в экспонированную, что отчетливо проявляется в гелеобразных и самопроявляющихся слоях ДЖ [13]. Под действием воды при проявлении происходит переход $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$, что может быть описано как дальнейшая перестройка тетраэдрических комплексов хрома в октаэдрические структуры с перемещением макромолекулярных сегментов желатина и их фазовыми переходами “спираль-клубок” участков макромолекул (рис.2), образованием ковалентных связей между макромолекулами желатина и ростом числа межмолекулярных сшивок за счет диффузии ионов хрома в зону дублирования (рис.2а). Одновременно идет набухание желатина и увеличение числа сшивающих связей за счет диффузии ионов $Cr(III)$ в область дублирования. При длительном пребывании в воде происходит растворение (отрыв) неэкспонированных макромолекул желатина при слабой начальной задубленности или при глобулярной структуре слоя (рис.2б). Обезвоживание (вытеснение или замещение молекул воды) в горячем ($t > 30^\circ C$) изопропиловом спирте вызывает фазовый переход “спираль-клубок” для неэкспонированных участков макромолекул желатина (рис.2в). Быстрое растворение изопропилового спирта из слоя ДЖ в вакууме или в струе теплого воздуха приводит к сильной усадке деспирализованных неэкспонированных областей вплоть до возможного образования участков нативной коллагеноподобной суперспирали (рис.2г). Конечным результатом процесса записи голограмм в ДЖ можно считать с точки зрения физики твердого тела возникновение квазикристалла случайно разветвленной макромолекулы в виде макроскопической полимерной сетки, которая состоит из “сшитых” в соответствии с интенсивностью регистрируемого излучения отрезков (звеньев) линейных цепных молекул желатина.

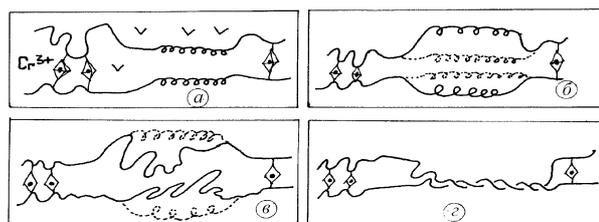


Рис.2. Проявление экспонированных слоев ДЖ водой и изопропанолом.

3. Управление структурой желатинового слоя

С макроскопической точки зрения желатин как полимерная система при приготовлении слоя ДЖ проходит последовательность различных агрегатных состояний [12]. Исходным состоянием является разбавленный раствор желатина в воде, в котором макромолекулы находятся в состоянии гауссова клубка или глобулы [10]. В процессе формования, после полива раствора на подложку, за счет взаимодействия цепных макромолекул происходит образование геля, который может иметь свойства жидкого кристалла, если молекулы являются жесткоцепными, либо свойства концентрированного раствора. Испарение из политой эмульсии растворителя (воды) сопровождается процессом возвращения макромолекул в нативное состояние - типа коллагеноподобной трехтяжной спиральной структуры, в той или иной степени деформированной условиями пленкообразования. При студении под действием сил со стороны подложки и условий сушки происходит разворачивание макромолекул в линейные структуры с одновременным закручиванием сегментов со специфическим сочетанием аминокислотных остатков в трехтяжные спиральные образования. Состояние структурных элементов в пленке зависит, естественно, от их состояния в эмульсионном растворе. Так, желатин в пленке, полученной из раствора при температуре выше 35⁰С, находится в конформации гауссова клубка.

Фазовые переходы, происходящие при записи голограмм в слое ДЖ на уровнях вторичной и надмолекулярных структур позволяют разделить процесс фотоиндуцированного изменения структуры слоя ДЖ на два механизма - внутримолекулярный переход “спираль-клубок” и изменение состояния полимерной сетки макромолекул. Такое разбиение удобно еще и тем, что позволяет, хотя бы условно, отнести к первому механизму собственные свойства желатина, а ко второму - внешние свойства, такие как влияние подложки, проявителя и условий экспонирования.

Энергетическая светочувствительность слоя ДЖ зависит от температуры перехода “спираль-клубок”, которая, в свою очередь, зависит от прочности водородных межвитковых связей. Наличие воды и комплексов иона хрома в слое ДЖ, влияние подложки и толщины слоя, исходное количество спирализованных участков в слое, интенсивность излучения и его длина волны, температура слоя - все это может влиять на устойчивость водородных связей и инициировать этот переход [14].

В то же время оказывается, что переход “спираль-клубок” не является фазовым, поскольку не происходит разделение фаз и перемешанное состояние является статистически равновесным для спирализующейся цепочки и свидетельствует об одномерности системы, в которой происходит этот переход [10]. В этом состоит и

фундаментальное отличие слоя ДЖ от галоидосеребряных фотоматериалов, в которых запись является именно фазовым переходом микрокристалла галогенида серебра к кристаллу металлического серебра, а разрешающая способность определяется размером микрокристалла [11]. В галоидосеребряных эмульсиях величина светочувствительности управляется размером микрокристалла, а в ДЖ это управление возможно за счет изменения рН среды. С микроскопической точки зрения следует, конечно, говорить не об изменении рН, а об изменении электрического поля, в котором находится спирализованное звено. Очевидно, что эти изменения могут быть стимулированы и фотоиндуцированным изменением валентного состояния хрома, если он находится поблизости от спирали [5].

Существенным отличием слоев ДЖ от галоидосеребряных является уменьшение центра скрытого изображения по сравнению с центром светочувствительности. Если размер центра светочувствительности оценить длиной куновского сегмента спирализованного участка (~2000 ангстрем), а размер центра скрытого изображения - длиной куновского сегмента клубкового состояния (~20 ангстрем) [10], то видно, что структура “проявленного” изображения формируется из элементов на два порядка меньших, чем они были при регистрации. Это обстоятельство может служить объяснением причин высокого качества голографических изображений, записываемых в ДЖ. Реально ситуация в слое ДЖ в силу значительного разброса молекул по своим размерам и молекулярному весу ближе к гетерополимерным системам, где переход “спираль-клубок” происходит путем поочередного “выплавления” вполне определенных участков - тех, где за счет, по видимому, близости ионов хрома или соответствующей структуры гидратной оболочки (связанной воды) в должной мере повышено или понижено содержание “легкоплавких” или “тугоплавких” звеньев. Из приведенных соображений ясно что идеальным для регистрации оптической информации был бы слой ДЖ, состоящий из молекул желатина, находящихся в спирализованном состоянии.

Эффективность спиралеобразования может быть повышена, если увеличить концентрацию желатина в растворе [15]. Полив желатиновой эмульсии на подложку без достаточного выдерживания ее в состоянии студня, с последующей быстрой сушкой приводит к формированию пленок с минимальной упорядоченностью структурных элементов. Также дубление желатина перед процессом спиралеобразования сильно тормозит последний. Поэтому все реакции сшивания макромолекул желатина, ограничивающие их подвижность и возможность структурной перестройки, следует, при получении слоев ДЖ, проводить после завершения процессов спирализации макромолекул и формирования полимерной сетки студня.

Поскольку в растворе макромолекулы желатина могут находиться в двух конформационных третично-структурных состояниях - клубковом и глобулярном, то и структура политых пленок будет глобулярной или фибриллярной. Предпочтительной для голографии является, конечно, фибриллярная структура слоя, которая формируется за счет сильного адсорбционного взаимодействия с подложкой, что достигается поливом слоя на нагретую до 40⁰С подложку также нагретого эмульсионного раствора. Последующее студение политого слоя при пониженной до 15-20⁰С температуре способствует формированию преимущественно спиральной вторично-структурной конформации цепей макромолекул желатина.

В соответствии с изложенными модельными представлениями о формировании голограмм в слоях ДЖ, их приготовление, экспонирование и проявление производилось по следующим методикам.

3.1. Подготовка стеклянных подложек

Тщательно вымытые стеклянные пластинки обрабатывались в изопропиловом или этиловом спирте. Затем они обрабатывались в горячей концентрированной серной кислоте. Вынутые из кислоты пластинки промывались в большом количестве горячей проточной воды и ополаскивались дистиллированной водой. Затем пластинки сушились в течение 1 часа при температуре около 65⁰С в сушильном шкафу с противопылевой системой.

На пластинки наносился адгезионный подслоя толщиной 0,5-1 мкм. Для этого готовили следующий раствор: 0,1-0,2 г сухого желатина и 0,01-0,02 г алюмокалиевых квасцов растворялись в 100 мг дистиллированной воды с добавлением 30 мл этилового спирта при 30-40⁰С. Стеклянные пластинки погружались в приготовленный раствор при температуре 20-30⁰С и вынимались. После стекания избытка жидкости пластинки сушились в горизонтальном положении в течение 12 часов при температуре около 65⁰С в сушильном шкафу с противопылевой системой.

В качестве адгезионного подслоя также использовался 5-10% раствор кремнекислого калия или натрия (жидкое стекло), который обеспечивает менее ровный подслоя. Различия по влиянию на характеристики получающихся слоев ДЖ между этими двумя типами подслоя обнаружено не было.

Все операции проводятся на свету.

3.2. Приготовление эмульсии и полив слоев ДЖ.

Готовится водный раствор желатина в концентрации от 0,5 до 6% по весу сухого желатина. Для этого сухой желатин засыпается в дистиллированную воду при 20-22⁰С, где он набухает и растворяется примерно 3-4 часа. После полного растворения желатина при перемешивании на водяной бане готовая эмульсия фильтровалась, подвергалась дегазации, остужалась до 30-35⁰С и поливалась на подготовленную стеклянную подложку,

нагретую до той же температуры. Подложка находилась на нагретом куске толстого стекла в горизонтальном положении. На середину подложки наливается эмульсия в количестве, достаточном, чтобы занять четверть всей ее площади. После этого пластинку наклоняют, давая эмульсии стечь на правый верхний угол, потом на левый верхний угол, потом на левый нижний угол и наконец на правый нижний угол пластинки. Излишек эмульсии сливают, давая пластинке наклон приблизительно в тридцать градусов. Политую пластинку переносят на горизонтальную нивелированную металлическую плиту, которую помещают в холодильник с температурой 5-10⁰С на 4-6 часов для студения.

Толщина получающегося слоя определяется в основном исходной концентрацией желатинового раствора. При малых концентрациях желатина для улучшения растекания эмульсии по подложке в раствор добавляют ПАВ.

Сенсибилизация политого слоя осуществляется помещением его в водный раствор бихромата аммония при температуре не выше 20⁰С в течение 5-7 минут. Концентрация бихромата аммония не должна превышать исходную концентрацию желатинового раствора, иначе наблюдается возникновение кристаллических образований в слое и повышение собственного светорассеяния слоя ДЖ.

Соблюдение указанного температурного режима при приготовлении слоя ДЖ обеспечивает максимальную степень спирализации вторичного структурного состояния при студении. Минимальная толщина слоя, достигаемая за счет малых концентраций желатина, обеспечивает максимальную степень фибриллярности третичной структуры желатинового слоя. Нужный уровень предэкспозиционной задубленности слоя достигается дозированной засветкой готового и очувствленного слоя ДЖ от УФ лампы или солнечным светом.

Готовые пластинки хранились в эксикаторе при температуре 20⁰С и относительной влажности 50-60%.

3.3. Приготовление глобулярных слоев ДЖ.

Для получения тонких слоев желатина с глобулярной структурой 0,2-1,0% водный раствор желатина поливался по вышеописанной методике на охлажденную до 5⁰С подложку и выпаривался в вакууме. При более высоких (до 5%) концентрациях желатина для предотвращения студнеобразования в желатиновый раствор добавляли до 20-30% изопропилового спирта (способ Гендерсона [16]) и после полива его на подложку подвергали вакуумной сушке.

Для предварительного дубления к раствору желатина перед выпариванием добавляли 5% спиртовой раствор хинона, что обеспечивало получение глобулярного слоя незастуденевающего желатина с очень небольшим температурным коэффициентом вязкости.

Для получения высокой собственной светочувствительности к красному излучению бихромат аммония вводили сразу в желатиновый раствор в количестве 5-100% от веса сухого желатина, при этом все операции с момента введения бихромата аммония в раствор проводились при слабом красном свете.

3.4. Условия экспонирования слоев ДЖ.

Экспонирование слоев ДЖ проводилось с помощью излучения гелий кадмиего лазера при длине волны 0,44 мкм по схеме Лейта-Упатниекса с симметричными относительно перпендикуляра к слою пучками света. Угол между пучками выбирался таким, чтобы период записываемой интерференционной структуры был больше толщины слоя ДЖ (случай тонкой голограммы и отсутствия резонанса внешнего рельефа с периодом решетки [17]). Аналогичными были и условия экспонирования излучением гелий-неонового лазера с длиной волны 0,63 мкм. При контроле скрытого изображения интенсивность считывающего пучка с длиной волны 0,63 мкм была не выше 0,2 мВт/см².

Контактное копирование проводилось с фотошаблонов синусоидальных амплитудных дифракционных решеток с пространственной частотой 110, 20, 10, 5 лин/мм, полученных на фотопластинках ПФГ-03 в результате интерференции излучения гелий-неонового лазера. В качестве источника света при контактном копировании использовалась ртутная лампа высоко давления типа ДРШ-500, помещавшаяся на расстоянии 20-25 см от пластинки. Также использовались фотолампы мощностью 250-500 Вт. Пластинка и фотошаблон помещались в специальной рамке эмульсионными слоями друг к другу со значительным механическим прижимом. Максимальный зазор между пластинами составлял не более 20-30 мкм.

3.5. Проявление экспонированных слоев ДЖ.

Экспонированные слои ДЖ обрабатываются следующими способами:

Способ А:

Пропитка в 0,5% растворе бихромата аммония при 18-20⁰С в течении 5 минут.

Промывание в 20% растворе гипосульфита при 18-20⁰С в течении 5 минут.

Промывка в проточной воде при 18-20⁰С в течении 5 минут.

Вымачивание в дистиллированной воде при 30-50⁰С в течение 5-20 минут.

Обезвоживание в 50% растворе изопропилового спирта при 20⁰С в течении 3 минут.

Обезвоживание в 100% растворе изопропилового спирта при 20⁰С в течении 3 минут.

Сушка при вакуумной откачке в течение 1 часа.

Способ Б:

Операции 1-4, 7 соответствуют способу А, а обезвоживание проводится по следующей схеме:

Обезвоживание в 50% растворе изопропилового спирта при 50⁰С в течении 3 минут.

Обезвоживание в 100% растворе изопропилового спирта при 80-85⁰С в течении 3 минут.

Способ В:

Все операции соответствуют способу А, но между операциями 3 и 4 проводится дополнительное набухание слоя в 0,25-1,00% водном растворе HCl при температуре 20⁰С в течении 5 минут.

Способ Г:

Операции соответствуют способу А с включением между операциями 3 и 4 набухания в HCl (по способу В) и заменой операций 5 и 6 на обезвоживание в горячем изопропиловом спирте по способу Б.

4. Голографические характеристики слоев ДЖ

Слои ДЖ слабо чувствительны к красному излучению с длиной волны 0.63 мкм, что позволяет исследовать процесс формирования скрытого изображения (СИ) в них при записи голографических решеток излучением гелий-кадмиевого лазера с длиной волны 0.44 мкм. Характер изменения ДЭ СИ с энергией экспозиции и пространственной частотой решетки (рис.3) говорит о наличии как минимум двух механизмов формирования СИ, первый из которых соответствует внутримолекулярному переходу “спираль-клубок”, а второй формированию полимерной сетки из молекул желатина. При проявлении искажения усиливаются и экспозиционная поверхность принимает вид, показанный на рис. 4.

Наличие двух фазовых переходов, вызываемых фотохимической реакцией при записи оптической информации позволяет объяснить многие разногласия между данными, полученными при разных длинах волн и интенсивностях записывающего излучения. Вклад каждого из переходов при реакции зависит от длины волны излучения и его интенсивности при записи. Таким образом, меняя длину волны записывающего излучения, его интенсивность и концентрацию раствора бихромата аммония при сенсбилизации слоя, можно управлять формой кривой и диапазоном линейности записи.

Для целей изготовления оптических голографических элементов и записи рельефных радужных голограмм большой интерес представляет область малых интенсивностей записывающего излучения. На рис.5а представлена поверхность глубины модуляции при длине волны считывающего излучения 0,44 мкм и пространственной частоте 5 лин/мм. Кривая не описывает полностью процессов, происходящих при изменении интенсивности, поскольку с изменением уровня предварительной задубленности слоя меняется и величина самого максимума модуляции (рис.5б). При разных интенсивностях излучения в регистрации участвуют слои ДЖ разной толщины, а максимальный уровень фазовой модуляции достигается при некоторой оптимальной толщине слоя, когда происходит наиболее эффек-

тивная пространственная модуляция степени задубливания.

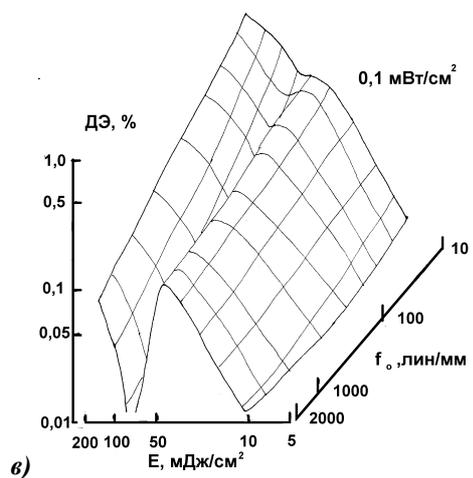
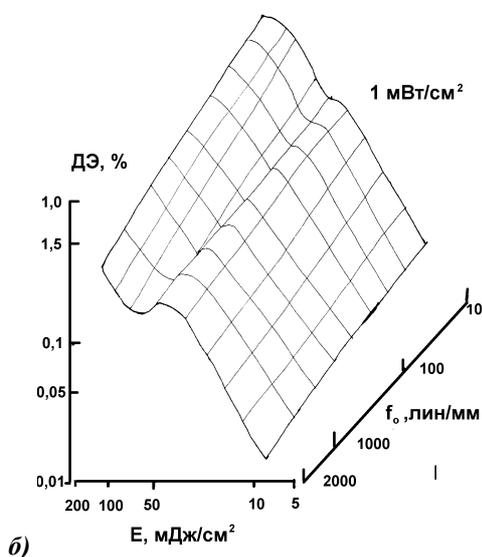
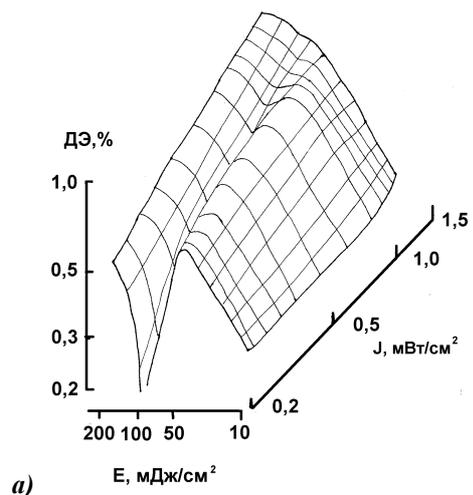


Рис.3. Дифракционная эффективность скрытого изображения при записи голограмм на слоях ДЖ. а - ДЭ СИ голографической решетки с пространственной частотой 110 лин/мм; б - ДЭ СИ голографических решеток при интенсивности записывающего излучения 1 мВт/см² и 0,1 мВт/см².

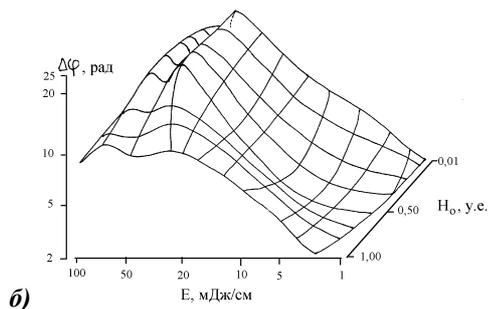
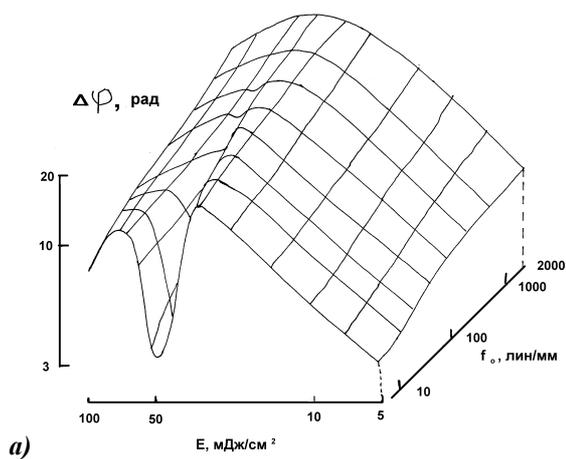


Рис.4. Дифракционная эффективность проявленного изображения на слоях ДЖ при “мокро” проявлении (а) и влияние на нее температуры воды при проявлении для пространственной частоты решетки 20 лин/мм (б).

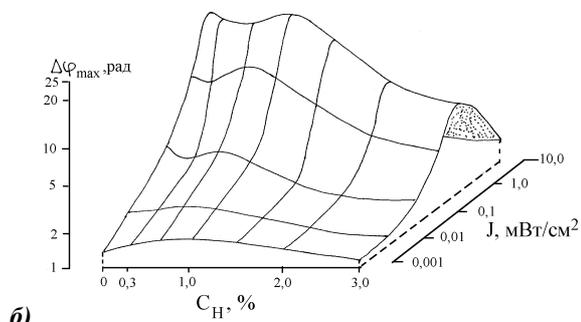
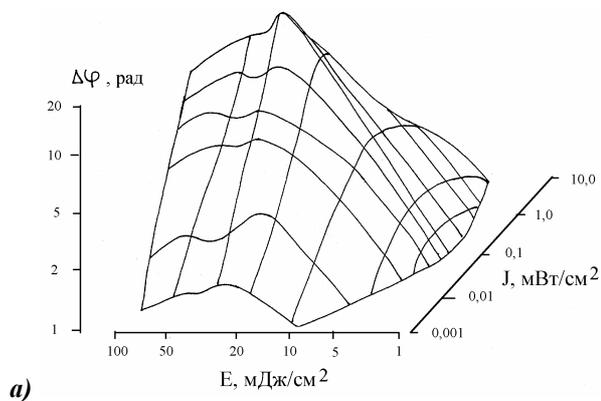


Рис.5. Явление невазимозаместимости при записи голограмм в слоях ДЖ.

5. Собственная “красная” светочувствительность слоев ДЖ

При контроле процесса записи голограмм на слоях ДЖ, проявляемых паром [12], в месте падения излучения гелий-неонового лазера появляется хорошо заметное мутное пятно. Это свидетельствует о собственной светочувствительности несенсибилизированного слоя ДЖ к “красному” излучению.

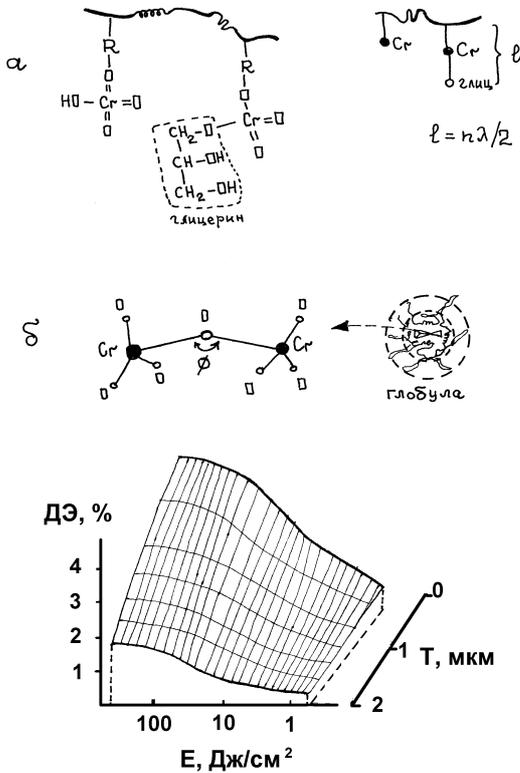


Рис.6. Собственная “красная” светочувствительность слоев ДЖ. а - структура комплекса иона хрома, ответственного за собственно “красную” светочувствительность; в - экспозиционные характеристики глобулярного слоя ДЖ.. Т - толщина слоя ДЖ.

Основным недостатком ДЖ в этом случае является, конечно, низкая светочувствительность, обусловленная как слабым поглощением красного излучения, так и недостаточной концентрацией ионов хрома, находящихся в нужном начальном состоянии в глобулярном ядре. Разрешение слоя ДЖ в этой спектральной области, тем не менее, экспериментально достигнуто до 4760 лин/мм при максимальной дифракционной эффективности до 50% [18]. Дальнейшее исследование механизма записи “красным” излучением возможно после разработки более совершенных методик синтеза слоев ДЖ с глобулярной структурой желатина. Рассмотренные в [18] механизмы светочувствительности ДЖ к длинноволновому излучению, объясняют и факты чувствительности слоев ДЖ к естественному белому излучению, что уже давно используется как в системе

“Техниколор” и полиграфии, так и для копирования голографических дифракционных решеток.

6. Копирование белым светом

Хорошо известно [3, 6], что рельефные изображения на ДЖ могут быть получены посредством экспонирования через фотошаблон естественным солнечным светом или излучением от ламп накаливания. С другой стороны, для записи голографических решеток большой площади требуются мощные лазерные источники, поскольку явление НВЗ резко снижает эффективность процессов формирования фазового рельефа в слоях ДЖ. Кроме того, в слое ДЖ, кроме необходимой интерференционной картины происходит также одновременная регистрация голограмм Денисюка, образующихся из-за отражения когерентного излучения от поверхностей стеклянной подложки и элементов оптической схемы. Это вызывает повышение уровня шума на записываемых решетках. Мешающие интерференционные картины, образованные переотражением и рассеянным когерентным излучением можно, конечно, ослабить по интенсивности и контрасту, применяя соответствующие меры предосторожности, но полностью устранить их нельзя. Поскольку собственный уровень шума, присущий решеткам на слоях ДЖ, весьма мал, то устранение шумов, возникающих непосредственно в схеме записи решетки, имело существенное значение. Поэтому целесообразно исследовать характеристики процесса формирования рельефного изображения в слоях ДЖ при некогерентном освещении.

Для этой цели использовалась методика контактной печати решеток при освещении некогерентным светом. Шаблон для печати изготавливался путем записи амплитудной высококонтрастной интерференционной картины на пластинке ВР-П или ПФГ-03. Контактная печать проводилась в специальной копировальной рамке, обеспечивающей малый зазор между поверхностью фотошаблона и поверхностью слоя ДЖ. Полученные таким путем дифракционные решетки, как известно [1], не обладают синусоидальным профилем, но обеспечивают при дифракции на них света более 30 спектральных порядков при уровне модуляции фазового рельефа около 20 рад. Существенным достоинством таких решеток, например, для радужной голографии, является то, что распределение интенсивности света по спектральным порядкам является более равномерным, чем в случае чисто синусоидальной фазовой дифракционной решетки.

Результаты экспериментального исследования копирования дифракционных решеток при освещении белым светом приведены на рис.7. Из данных по эффекту НВЗ в слоях ДЖ следовало бы ожидать малой эффективности процесса копирования белым светом из-за низкой спектральной плотности мощности, обеспечиваемой лампами накаливания по сравнению с лазерными источниками света. Но экспериментально этого не наблюдается. По-видимому, это

связано с тем, что из-за глобулярной локализации ионов хрома происходит резкое подавление диффузионных процессов в слое ДЖ. При проявлении рельефных изображений, полученных засветкой белым светом, обычно используются методики растворения неэкспонированного желатина, а сами исходные слои имеют преимущественно глобулярную структуру, что также повышает эффективность всего процесса. При малых пространственных частотах запись решетки может интенсифицироваться и за счет локального нагрева участков ДЖ, находящихся под непрозрачными (черными) участка фотошаблона.

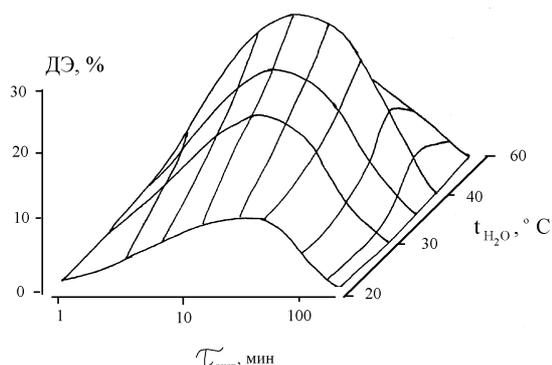


Рис. 7. Экспозиционные характеристики слоев ДЖ для контактного копирования некогерентным светом.

7. Репликация рельефных голограмм и ДОЭ

7.1. Методика "бромойль".

Классический способ "бромойль" для получения фотографических изображений основан на различной адсорбции масляной краски задубленными и незадубленными участками влажного желатина [20]. Влажное рельефное изображение, полученное на желатиновом слое, имеет поверхностный рельеф (вариации толщины слоя) в 5-8 раз больший, чем после сушки [20, 21]. Поэтому можно использовать методику "бромойль" для получения полимерной реплики с невысушенных голограмм, записанных на желатиновой эмульсии.

Эксперимент проводился следующим образом. Пластинку ПФГ-03 90X120 разрезали на 12 частей и

на каждой части пластинки записывалась голографическая решётка по схеме Лейта- Упатниекса с периодом 500 лин/мм, при одной и той же экспозиции. Затем три пластинки проявляли по методу дубящего отбеливания. Одну из пластинок после отмывания рельефа обезвоживали в 75% этиловом спирте, и затем помещали в сушильный шкаф.

Другую пластинку после отмывания рельефа помещали в центрифугу и вода с ее поверхности отгонялась в течении 3 мин. при 3000 об/мин.

С поверхности третьей пластины, после отмывания рельефа, вода сдувалась сжатым воздухом.

После этого поверхность желатина покрывалась слоем 2% раствора диметилхлорсилана в 1,1,1-трихлорэтаноле, для создания антиадгезионного слоя. После высыхания антиадгезионного слоя, на поверхность желатина наносилась капля фотополимера и сверху накладывалась стеклянная подложка.

Подложки готовились следующим образом. Сначала помещались на три минуты в хромпик, затем прополаскивались в дистиллированной воде и высушивались. После этого на них наносился тонкий слой соответствующего полимера и полимеризовался под ультрафиолетовой лампой, для повышения адгезии полимера к стеклу.

Использовались четыре композиции: ФПК-12, ФПК-17, ФПК-18-25 и ФАН (по номенклатуре НИОПИКа от 1995 г.). Полученный "сэндвич" помещался под хромоскоп (2 лампы ЭДБ-15) на расстоянии 3см от лампы и освещался в течении 2,5 часа (для ФАН - 2 часа). После этого реплика отделялась от решётки.

При получении реплики с высушенной фотоэмульсией не возникало никаких проблем. Реплики отделялись достаточно легко и получались решётки с хорошим качеством и чистой поверхностью. Дифракционная эффективность реплик решёток полученных разными способами приводятся в таб. 1. Дифракционная эффективность измерялась как отношение интенсивности в первом порядке дифракции к интенсивности в нулевом порядке. Всего у реплик наблюдалось три порядка дифракции. Из таблицы видно, что реплики снятые с сухой поверхности практически не отличаются по ДЭ от оригинала.

Таблица 1.

Исходная поверхность	ДЭ, % реплик			
	ФПК-12	ФПК-17	ФПК-18-25	ФАН
сухая	29	29	28	28
мокрая	1	7	2	1
сухая, после ИПС	28	30	28	28

С пластин, у которых вода с поверхности отгонялась центрифугой, отделить полимер не удалось во всех случаях. Адгезия полимера к желатине была выше, чем к стеклу и он оставался на фотоэмульсии. С пластин, где вода с поверхности сдувалась сжатым воздухом, были получе-

ны реплики. Они имели неровную и сильно зашумлённую поверхность. Дифракционная эффективность реплик (таб. 1.) была также ниже, чем у реплик полученных стандартным путём. Это связано с тем, что все вышеприведённые композиции, кроме ФПК-17, не приспособлены

для изготовления реплик с мокрых поверхностей. Адгезия их к мокрой желатине очень сильна, потому что поверхность набухшей желатины более рыхлая и пористая. Без гидрофобизации поверхности было невозможно отделить реплику от поверхности мокрого желатина. После же гидрофобизации, полимер отделялся кусками и рвал поверхность желатины. И только с помощью ФПК-17 удалось получить целую реплику с гладкой поверхностью.

Использование для фиксации рельефа набухания стадии обезвоживания в горячем изопропанол (ИПС) и вакуумной сушке, заимствованных из методики обработки ДЖ [7], позволило получить более устойчивые результаты (табл.1, последняя строка).

Предполагаемая пористость влажного желатинового слоя, обуславливающая сильную адгезию полимера, делает целесообразным использование других типов полимера. Нами были испытаны полимеры типа ФПК-488 и ГИПК-311. Первый из них включает в себя способные к полимеризации соединения, инициатор радикальной полимеризации и нейтральную стабилизирующую компоненту и используется для записи голографических отражательных решёток [22]. Двухкомпонентная смесь типа ГИПК-311 изготовлена на основе уританового каучука и полиизоцианатного отвердителя и полимеризуется под действием УФ излучения.

С использованием этих полимерных композиций удалось даже без использования антиадгезионного покрытия, а при использовании методики удаления излишка влаги промокательной бумагой, как это делается в классическом "бромойле" [20], получить полимерные реплики с ДЭ 30-31%, что указывает на повышение уровня поверхностного рельефа по сравнению с сухими желатиновыми слоями.

Дальнейшее повышение ДЭ пластиковой реплики возможно за счёт использования для записи голограмм более тонких (до 2-5мкм) желатиновых слоёв, которые имеют более высокий рельеф набухания по сравнению с обычными по толщине эмульсионными слоями. Предварительные эксперименты на слоях ДЖ толщиной 3-5мкм показали, что при этом можно получить реплики с высокой ДЭ, если использовать этап длительного отмывания рельефа, а запись проводить, как и в способе "Техниколор" [13], со стороны подложки. Также желательным, чтобы желатиновый слой имел глобулярную структуру, что обеспечивается условиями его синтеза.

7.2. Метод адгезионного отрыва.

При получении полимерных реплик сухих рельефных голограмм было обнаружено, что полимерная композиция обладает различной адгезией к задубленным и незадубленным участкам желатина. Видимо, это связано с различием в степени пористости желатиновой поверхности, и поэтому на незадубленных участках полимер проникает в пористый приповерхностный участок и, полимеризи-

зуясь внутри желатина, обеспечивает более сильную адгезию. При отделении реплики от оригинала это приводит к удалению вместе с ней незадубленных участков желатина. Если после этого снять вторую реплику, то её ДЭ оказывается, как правило, на 3-5% выше, чем у первой, а при дифракции на ней излучения возникает значительное увеличение числа дифракционных порядков (с 4-5 порядков от первой реплики до 15-18 порядков для второй реплики). Это свидетельствует об изменении как глубины рельефа, так и его формы (от синусоидальной к прямоугольной), причём последнее обстоятельство представляется полезным для радужной голографии, поскольку увеличивает угол обзора получающейся голограммы.

Изменение формы "ступеньки" фазового рельефа методом адгезионного рельефа, визуализированное в интерферометре Маха-Цандера, показано на рис.8. Сама "ступенька" формировалась при помощи бритвенного лезвия, прижатого к фотоэмульсии.

8. Заключение

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

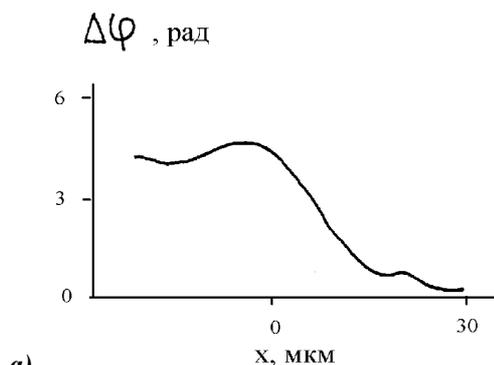
1. Механизм формирования изображения в слое ДЖ значительно отличается от случая галоидосеребряных эмульсий из-за наличия, как минимум, двух структурных переходов на уровнях вторичной и четвертичной структур. Именно преобразование изменений вторичной структуры в изменения четвертичной структуры требует значительного времени (что может трактоваться как завершение вторичных темновых реакций или "дозревание" скрытого изображения [23]) либо ускорения и облегчения условий такого преобразования посредством водного проявления сразу после экспонирования.

2. Сложная зависимость ДЭ от энергии экспозиции (меняющее свое поведение при изменении интенсивности записываемого излучения, концентрации бихромата, свойств подложки, толщины слоя, условий проявления и др.) не позволяет вести единое сенситометрическое количественное описание для слоев ДЖ.

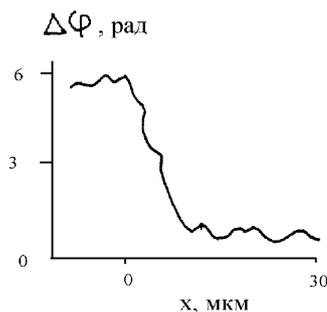
Следует также заметить, что отсутствие стандартов на исходное сырье – сам желатин, могущий иметь самый разнообразный разброс свойств хотя бы по молекулярному весу, делает целесообразным возврат к старым методам синтеза эмульсионного раствора не по весовой концентрации желатина в водном растворе, а по контролю, например, его вязкости [10].

В целом, можно констатировать, что не смотря на определенные особенности в использовании слоев ДЖ для изготовления ДОЭ, они остаются одними из самых перспективных в силу своей дешевизны и технологичности для этой цели, а степень невоспроизводимости результатов может быть существенно снижена при учете структурно-фазовых свойств желатинового слоя.

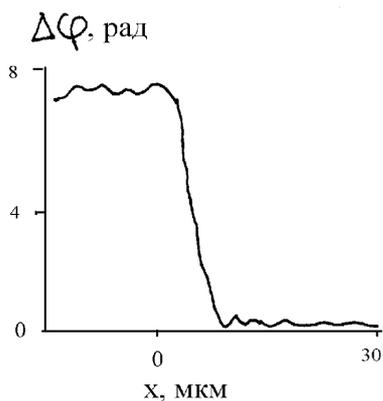
Литература



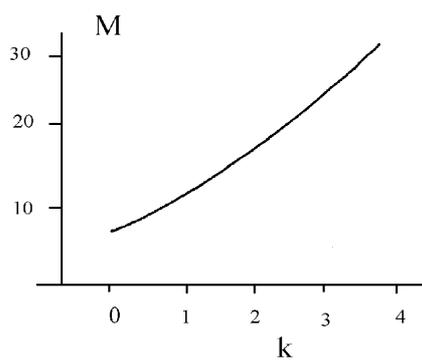
а)



б)



в)



з)

Рис. 8. Фазовый рельеф, полученный при засветке с распределением интенсивности в виде функции Хевисайда (изображение лезвия бритвы) и при обработке фотопластины методом дубящего отбеливания (а) и его модификация после однократного (б) и трехкратного (в) адгезионного отрыва. Возрастание степени мультипликации с ростом кратности адгезионного отрыва (з).

1. Сойфер В.А. Введение в дифракционную микрооптику. – Самара: ИСОИ РАН, 1996. – 94с.

2. Полещук А.Г. Методы формирования профиля поверхности дифракционных оптических элементов. //Компьютерная оптика. – М.- Самара: МЦНТИ, ИСОИ РАН, СГАКУ. – 1996. – Вып.16. – с.54-61.

3. Клепиков П.В. Позитивные процессы на солях хрома. - М.: Госкиноиздат. - 1938 - 128 с.

4. Shankoff T.A. Phase holograms in dichromated gelatin.// Appl. Opt., 1968,7, p. 2101-2105.

5. Перспективы и возможности несеребряной фотографии/ Под. Ред. А.И. Картужанского. – Л.: Химия, 1988. – 240 с.

6. Агокас Н.Н. Цветное кино. - М.: Госкиноиздат - 1936. - 160 с.

7. Крюков А.И., Шерстюк В.П., Дилунг И.И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты - Киев: Наукова Думка, 1982. - 240 с.

8. Mel'nichenko Yu.B., Gozma Yu.P., Shilov V.V., Kuzilin Yu.E. Mechanism of index modulation in developed dichromated gelatin films //J. Photogr. Sci., 1991,39, № 3, p.133-138.

9. ШульцГ., Ширмер Р. Принципы структурной организации белков.-М.:Мир-1982.-354с.

10. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. - М.: Наука - 1989 - 344 с.

11. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. - Л.:Химия. -1973 -576 с.

12. Выговский Ю.Н., Коноп А.Г., Коноп С.П., Малов А.Н., Малов С.Н. Иерархичность структурно-фазовых переходов и механизм записи голограмм в дихромированном желатине. - Препринт № 3. - Иркутск: ИФ ИЛФ СО РАН. - 1997. – 66 с.

13. Sherstyuk V.P., Malov A.N., Maloletov S.M., Kalinkin V.V. Some principles for formation of self-developing dichromate media. //Proc. SPIE: "3D Holography: Science, Culture, Education".-1989-1238- p. 218-223.

14. Малолетов С.М. Фотоиндуцированные превращения соединений хрома и макромолекул желатины в бихроматсодержащих системах и регистрирующих средах /Дисс... . канд. хим. наук. - Киев: Ин-т физ. химии АН УССР, 1989 - 198 с.

15. Зубов П.Н., Журкина З.Н., Каргин В.А. Строение студней. Получение глобулярной желатины. // ДАН СССР, 1949, 67, №4, с.659-661.

16. Уолл Э. Фотографические эмульсии. - Л.: Гос. науч. - техн. изд-во, Ленхимсектор. - 1931 - 214 с.

17. Smith H.M. Photographic relief images.// J.Opt.Soc.Amer., 1968, 58, p.533-539.

18. Solano C., Lessard R.A., Roberge P.C. Read sensitivity of dichromated gelatin films. // Appl. Optics, 1985, 24, №8, p. 1189-1192.

19. Tull A.G. Tanning Development and Its application To Dye Transfer Images. II-/ J. Photogr. Science, 1976, **24**, p. 158-173.

20. Лауберт Ю.К. Фотографические рецепты и таблицы. - М.-Л.: Гос. научн.-техн. изд-во. - 1931 - 288 с.

21. Бельски Ю. Рельеф фотографического изображения. // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1971, **16**, с. 297-300.

22. Высокоэффективные среды для записи голограмм. /Под ред. Г.А.Соболева. - Л.: ФТИ - 1988. - 188 с.

23. Баженов В.Ю., Бурыкин Н.М., Васнецов М.В., Волков С.С., Соскин М.С., Тараненко В.Б. Исследование процессов образования объемных фазовых голограмм в слоях бихромированной желатины. // Укр. физ. журнал, 1982, **27**, № 1, с. 30-36.

Managing the formation of phase relief in dichromated gelatin layers

*Y.N. Vygovsky, A.N. Malov, V.S. Feshchenko
Irkutsk Branch of the Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of RAS*

Abstract

The article reviews the research results of the processes of recording optical information on dichromated gelatin (DL) layers in the production of holographic and diffractive optical elements (DOE) with a continuous deep phase profile. The dependence of the diffraction efficiency (DE) of the recorded holograms on the conditions of synthesis, exposure, and development of the DL layers has been studied experimentally. The authors consider the peculiarities of DOE production when exposed to red emission and during white light contact copying. The methods for copying the relief DOEs and rainbow holograms by the "bromoil" and adhesive tearing methods are proposed.

Citation: Vygovsky YN, Malov AN, Feshchenko VS. Managing the formation of phase relief in dichromated gelatin layers. *Computer Optics* 1997; Vol. 17: 75-85.

References

- [1] Soifer VA. Introduction to diffractive microoptics. Samara: IPSI RAS; 1996: 94.
- [2] Poleshchuk AG. Methods of fabricating the surface profile of diffractive optical elements. *Computer Optics* 1996; 16: 54-61.
- [3] Klepikov PV. Positive processes with chromium salts. Moscow: Goskinoizdat; 1938: 128.
- [4] Shankoff T.A. Phase holograms in dichromated gelatin. // *Appl. Opt.*, 1968,7, p. 2101-2105.
- [5] Possibilities and opportunities of non-silver photography. Edited by A.L. Kartuzhansky. Leningrad: Khimiya; 1988: 240.
- [6] Agokas NN. Color cinematography. Moscow: Goskinoizdat; 1936: 160.
- [7] Kryukov AI, Sherstyuk VP, Dilung II. Electron phototransfer and its applied aspects. Kiev: Naukova Dumka; 1982: 240.
- [8] Mel'nichenko Yu.B., Gozma Yu.P., Shilov V.V., Kuzilin Yu.E. Mechanism of index modulation in developed dichromated gelatin films // *J. Photogr. Sci.*, 1991,39, № 3, p.133-138.
- [9] Schultz G, Schirmer R. Principles of structural organization of proteins. Moscow: Mir Publisher; 1982: 354.
- [10] Grosberg AY, Khokhlov AR. Statistical physics of macromolecules. Moscow: Nauka Publisher; 1989: 344.
- [11] Miz K, James T. Theory of Photographic Process. Leningrad: Khimiya; 1973: 576.
- [12] Vygovsky YN, Konop AG, Konop SP, Malov AN, Malov SN. Hierarchy of structural phase transitions and the mechanism for recording holograms in dichromated gelatin. Preprint No. 3; Irkutsk: IF ILF SB RAS; 1997: 66.
- [13] Sherstyuk V.P., Malov A.N., Maloletov S.M., Kalinkin V.V. Some principles for formation of selfdeveloping dichromate media. // *Proc. SPIE: "3D Holography: Science, Culture, Education"*.-1989-1238- p. 218-223.
- [14] Maloletov SM. Photoinduced transformations of chromium compounds and gelatin macromolecules in dichromate-containing systems and recording media. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Kiev: Institute of Physical Chemistry of UAS; 1989: 198.
- [15] Zubov PN, Zhurkina ZN, Kargin VA. The structure of gels. Making globular gelatin. *Doklady AN SSSR*; 1949; 67(4): 659-661.
- [16] Wall EJ. Photographic emulsions. Leningrad: State Scientific and Technical Publishing House Lenhimsektor; 1931: 214.
- [17] Smith H.M. Photographic relief images. // *J.Opt.Soc.Amer.*, 1968, 58, p.533-539.
- [18] Solano C., Lessard R.A., Roberge P.C. Read sensitivity of dichromated gelatin films. // *Appl. Optics*, 1985, 24, №8, p. 1189-1192.
- [19] Tull A.G. Tanning Development and Its application To Dye Transfer Images. II- / *J.Photogr. Science*, 1976, 24, p. 158-173.
- [20] Laubert YK. Photographic recipes and tables. Moscow- Leningrad: State Scientific and Technical Publishing House; 1931: 288.
- [21] Belski Y. Relief of photographic image. *Zhurnal Nauchnoi i Prikladnoi Fotografii*; 1971; 16(4): 297-300.
- [22] High efficient media for hologram recording. Edited by GA. Sobolev; Leningrad: FTI; 1988: 188.
- [23] Bazhenov VY, Burykin NM, Vasnetsov MV, Volkov SS, Soskin MS, Taranenko VB. Investigation of formation of thick phase holograms in layers of dichromated gelatin. *Ukrainian Physical Journal*; 1982; 27(1): 30-36.