

УДК 535.317.1+772.99

© 1990

ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОПУСТОТНЫХ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ ЖЕЛАТИНОВЫХ ГОЛОГРАММ

Усанов Ю. Е., Шевцов М. К.

Изложен новый принцип получения галогенидосеребряных желатиновых (ГСЖ) отражательных объемных голограмм, основанный на образовании структуры микропустот, соответствующей интерференционной решетке, первоначально зарегистрированной на микрокристаллах галоидного серебра. Исследованы основные стадии и механизм формирования микропустот в желатине фотографического материала. На основе предложенного принципа разработаны способы химико-фотографической обработки мелкозернистых фотоматериалов и получены высокоэффективные ГСЖ голограммы в красной, зеленой и синей областях спектра, по своим свойствам подобные голограммам на бихромированной желатине.

Слои желатины, сенсибилизованные солями 6-валентного хрома, называемые слоями бихромированной желатины (БХЖ), нашли широкое применение в изобразительной голографии и для получения голограммных оптических элементов (ГОЭ) [1-4]. В основе получения голограмм на БХЖ лежит процесс дубления желатины под воздействием коротковолнового видимого или ультрафиолетового излучения. В участках фотослоя, подвергнутых интенсивному экспонированию, желатина задубливается сильнее и в большей степени теряет способность поглощать воду по сравнению с участками с малой экспозицией или неэкспонированными. При дегидратации в изопропаноле или других гидрофильных растворителях набухшего в воде слоя БХЖ в нем возникают локальные напряжения, которые приводят к появлению микротрещин, микропустот или других явлений вызывающих изменение показателя преломления соответствующих участков изофазных плоскостей интерференционной объемной решетки [4-6]. Голограммы на БХЖ характеризуются высокой дифракционной эффективностью (ДЭ) и низким по сравнению с отбеленными галогенидосеребряными голограммами уровнем шума [7] а защита желатинового слоя от воздействия влаги и отсутствие в слое светочувствительных компонент делает их долговечными в процессе эксплуатации.

Основным недостатком слоев БХЖ является низкая светочувствительность к зеленому и особенно к красному свету [4], что препятствует использованию их для цветной голографии и снижает возможность получения ГОЭ при записи в длинноволновой области спектра.

Оптические свойства голограмм на БХЖ и высокую светочувствительность во всем видимом диапазоне спектра галогенидосеребряных фотоматериалов сочетают в себе галогенидосеребряные желатиновые (ГСЖ) голограммы [8], в которых регистрация интерференционной структуры светового поля происходит на микрокристаллах AgHal, а дифракция света при восстановлении осуществляется уже на желатиновом слое с модулированным показателем преломления, аналогичным слою БХЖ.

Существует ряд способов преобразования «серебряной» структуры решетки в структуру изменения показателя преломления, основанных на избирательном дублении желатины галогенидосеребряного слоя. По методу, предложенному в [9], избирательное дубление осуществляется в результате воздействия лазерного (488 нм) или ультрафиолетового света на проявленный, отфиксированный, отбеленный, а затем сенсибилизованный бихроматом галоидосеребряный

фотослой. Желатина в изофазных плоскостях решетки в связи с высоким поглощением галоидного серебра задубливается в меньшей степени, чем между плоскостями. После удаления AgHal из слоя при последующем фиксировании образуется периодическая чисто желатиновая структура, состоящая из участков с различной степенью задубленности, а это является основой для возникновения модуляции показателя преломления слоя при дегидратации голограммы. Полученные этим весьма трудоемким (21 операция) способом пропускающие ГСЖ голограммы имели ДЭ порядка 60 %.

В [8, 10] для получения ГСЖ голограмм предлагается использовать дубление в процессе проявления или отбеливания, когда сшивка молекул желатины вокруг микрокристаллов проявленного или отбеленного серебра осуществляется продуктами реакции основной стадии. Это приводит к возникновению локального задубливания желатины в экспонированных участках фотослоя, которое сохраняется после удаления микрокристаллов твердой фазы перед дегидратацией. Этим методом получены [8] пропускающие ГСЖ голограммы на фотопластинках Kodak 649 с ДЭ 70 % на длине волны 633 нм.

Рассмотренные методы предложены в основном для получения пропускающих голограмм, что нашло подтверждение в экспериментах [11] по записи решеток (1200 м^{-1}) на фотопластинках советского производства (ПЭ-2, ЛОИ-2 и ВРП). Однако попытки использования этих методов для изготовления отражательных голограмм значительных результатов не дали [12]. Для методов [9] возможной причиной этого может служить неравномерность светового дубления по толщине слоя отражательной голограммы, где изофазные поверхности интерференционной решетки, содержащие металлическое или галоидное серебро, расположены практически параллельно подложке и экранируют друг друга, снижая эффективность засветки нижележащих зон слоя. Для метода [8] это может быть вызвано диффузией дубителя с места его образования, что приводит к снижению разрешающей способности голограммы на высоких частотах.

В данной работе изложен принцип, на котором может быть основан ряд новых методов получения отражательных ГСЖ голограмм во всем видимом диапазоне спектра по своим параметрам, близким к отражательным голограммам на БХЖ и лишенных указанных недостатков.

Известно, что желатина, содержащаяся в фотоэмulsionионных слоях, адсорбируется на микрокристаллах галоидного серебра [13]. При этом адсорбируется только часть сегментов желатиновых молекул, а концы боковых ветвей и цепей оказываются связанными с массой желатины. В набухшем состоянии толщина желатины, адсорбированной на поверхности микрокристалла галоидного серебра, составляет в изоэлектрической точке 40 нм, а в интервале pH 3—9 — порядка 30 нм [14]. В сухом состоянии толщина адсорбированного слоя 2.5—4.0 нм [15]. Каждый микрокристалл галоидного серебра окружен молекулами желатины, прикрепленными в различных точках активными группами, способными образовывать с ионами серебра комплексные соединения. Желатина активно адсорбируется и на проявленных частицах серебра, в частности с этим связано ее защитное действие при получении коллоидных растворов металлов.

Приведенные данные позволили предположить, что при обработке фотоэмulsionионного слоя дубителем молекулы желатины, адсорбированные на галоидном или проявленном металлическом серебре, менее реакционно способны и будут задубливаться в меньшей степени, чем окружающая их масса желатины. Таким образом, будут созданы условия для превращения пространственного распределения микрокристаллов серебра в слое в соответствующее ему распределение задубленности желатины и далее после удаления твердой фазы и дегидратации желатины в распределение показателя преломления.

С целью проверки справедливости этого предположения фотопластинки ПФГ-03, отфиксированные в растворе тиосульфата натрия, далее называемые «желатиновыми», и неотфиксированные — «эмulsionионные», имитирующие соответственно неэкспонированные и экспонированные участки слоя голограммы, промывались, высушивались и подвергались дублению формалином или бихроматом аммония. Слои, пропитанные формалином, выдерживались различное время при температуре 20 °C, а пропитанные бихроматом — при 100 °C. После завершения дубления фотопластинки промывались, фиксировались, промыва-

лись и высушивались при комнатной температуре. Степень задубленности желатины исследованных образцов характеризовалась величиной фактора набухания $(h-h_0)/h_0$ [6], где h_0 — толщина сухого слоя, h — толщина слоя, набухшего в воде при 20 °C в течение 20 мин. Толщина слоя измерялась оптиметром ОП-1.

Результаты измерений, приведенные на рис. 1, показывают, что при равных временах дубления как формалином, так и бихроматом желатиновый слой набухает в меньшей степени, чем эмульсионный. Они подтверждают высказанное предположение о влиянии частиц твердой фазы на процесс дубления желатины и на возможность получения ГСЖ голограмм методом равномерной обработки фотослоя дубителем.

С целью проверки работоспособности предложенного принципа для образования ГСЖ голограмм пластинки ПФГ-03, экспонированные во встречных пуч-

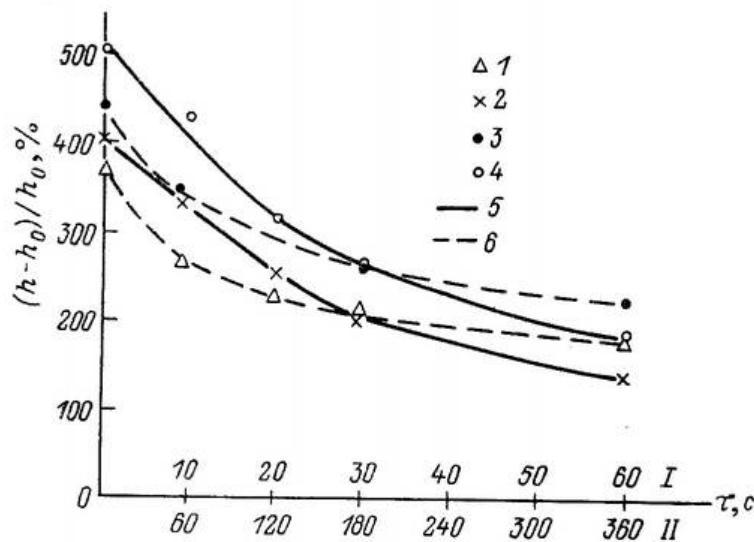


Рис. 1. Зависимость фактора набухания для желатиновых (1, 2) и эмульсионных (3, 4) фотослоев от времени дубления бихроматом аммония (5) и формалином (6).

I — бихромат калия, II — формалин.

ках лазера на длине волн 633 нм, обрабатывались в проявителе ГП-2, фиксировались в 20-процентном водном растворе тиосульфата натрия, промывались, отбеливались в иодном отбеливателе [15], промывались и дубились в растворе формалина или бихромата аммония в соответствии с приведенными условиями. Полученные фотослои различной степени задубленности фиксировались, промывались и подвергались дегидратации в водных растворах изопропанола с возрастающей концентрацией последнего.

Попытки использования технологии проявления слоев БХЖ для визуализации ГСЖ голограмм положительных результатов не дали. При высокой степени задубленности желатины фотослоя (фактор набухания эмульсионного слоя менее 150 %) голограмма прозрачна, но величина ДЭ не превышает 30 %. С уменьшением задубленности яркость голограммы повышается до 80 %, увеличивается и мутность слоя. При значениях фактора набухания более 300 % селективность голограммы падает, изображение принимает золотой оттенок, а слой — молочный цвет. Для последнего случая на рис. 2 представлены микрофотографии поверхности и поперечного среза фотослоя решетки, зарегистрированной во встречных пучках. Микрофотографии показывают, что в экспонированных участках интерференционная решетка на месте удаленных проявленных частиц серебра содержит микропустоты в форме дисков, сплюснутых по толщине фотослоя, размеры их составляют от десятых долей до нескольких микрометров. В неэкспонированных участках интерференционной решетки также наблюдаются микропустоты, но меньших размеров и в меньшем количестве. Для голограмм с низким уровнем шума, фотослой которых имеет большую степень задубленности, микропустоты в оптический микроскоп не видны. Однако монотонность изменения оптических свойств голограмм с изменением задубленности желатины позволяет утверждать, что в ГСЖ голограм-

макс пространственное распределение частиц твердой фазы превращается в распределение микропустот.

Структура изофазных поверхностей ГСЖ голограмм дискретна. Для получения в единице объема ее слоя такого же изменения показателя преломления, как в голограммах на БХЖ, необходимо создать микропустоты значительных размеров, не допуская их образования в неэкспонированных участках интерференционной решетки. Это может быть достигнуто использованием для дегидратации желатины фотослоя голограммы, нагретого выше 60 °С изопропилового спирта [7, 8]. Известно, что температура кипения спирто-водного раствора при концентрациях первого более 50 % ниже температуры кипения чистого изопропанола. При погружении в спирт поверхность набухшего в спирто-водном растворе желатинового слоя обезвоживается, и обмен между слоем и спиртом прекращается [3]. В слое создается повышенное давление спиртоводных паров, вызывающих увеличение размеров микрополостей с повышенным набуханием. При извлечении обрабатываемого фотоматериала из горячего спирта последний испаряется, и желатина быстро дегидратируется, максимально сохранив неоднородную структуру набухшего слоя ГСЖ голограммы.

Изложенный принцип составил основу процесса «большой отбелки» (БО-16) [16] и метода микропустот (МП) [17] для получения отражательных ГСЖ голограмм на

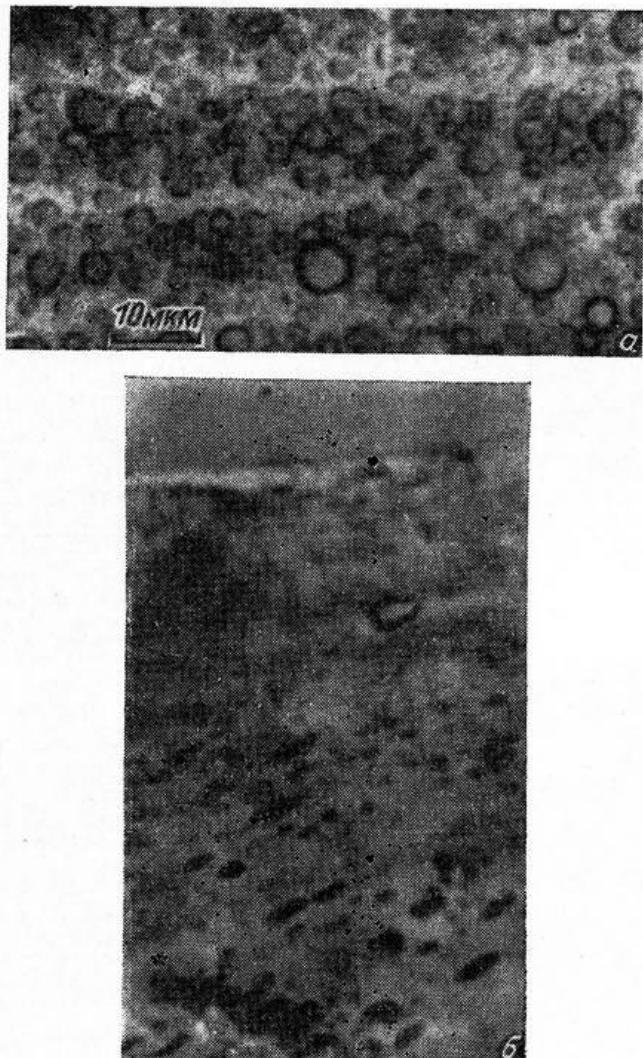


Рис. 2. Микрофотография ГСЖ голограммы, полученной по методу микропустот.

а — расположение микропустот по поверхности, б — расположение микропустот по глубине.

фотопластинках отечественного производства ПФГ-02 и ПФГ-03 и ряда экспериментальных мелкозернистых фотоматериалов типа ЛОИ-2. Метод БО-16 включает термическое дубление проявленного, отфиксированного, обработанного в иодном отбеливателе и пропитанного 4-процентным водным раствором бихромата аммония слоя голограммы, зарегистрированной на фотопластинках ПЭ-2 или ЛОИ-2. При получении ГСЖ голограммы по методу МП на фотопластинках ПФГ-02 или ПФГ-03 дубление желатины фотослоя осуществляется формалином, обрабатываемые голограммы могут содержать галоидное или металлическое серебро. Из исследованных дубителей применение формалина предпочтительнее, так как бихромат аммония может выкристаллизовываться на поверхности фотослоя, вызывая локальное изменение его задубленности.

В результате оптимизации всех стадий химико-фотографической обработки на фотопластинках ПФГ-03 были получены отражательные монохромные ГСЖ голограммы в свете гелий-неонового ($\lambda=633$ нм) и аргонового ($\lambda=488$ и 515 нм) лазеров с дифракционной эффективностью 70—90 %. Высокая прозрачность ГСЖ голограммы позволила синтезировать цветное изображение объекта путем

совмещения красной и сине-зеленой составляющих, зарегистрированных на двух фотопластинках.

Авторы благодарят Н. Л. Кособокову и Е. А. Вавилову за помощь в проведении ряда экспериментов.

Список литературы

- [1] Коллер Р. и др. Оптическая голограмма. М., 1973.
- [2] Govard P. K. // The Marconi Review. 1979. V. 42. N 214. P. 178—202.
- [3] Magarinos J., C de man D. // SPIE. V. 523. Appl. of Hologr. 1985. P. 203—218.
- [4] Chang B. J. // Opt. Eng. 1980. V. 19. N 5. P. 642—662.
- [5] Curran R., Shankoff T. // Appl. Opt. 1970. V. 9. P. 1651.
- [6] Samoilovich D. M., Zeichner A., Friesem A. A. // Phot. Sci. and Eng. 1980. V. 24. N 3. P. 161—166.
- [7] Kubota T. // Appl. Opt. 1986. V. 25. N 22. P. 4141—4145.
- [8] Chang B. J., Winick K. // SPIE Proc. 1980. V. 215. P. 172—177.
- [9] Pennington K. S., Harper J. S., Laming F. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. N 13. P. 80—84.
- [10] Graver W., Gladden J., Eastes J. // Appl. Opt. 1980. V. 19. N 9. P. 1529—1536.
- [11] Варданян Г. С. и др. Высокоэффективные среды для записи голограмм. Л., 1988. С. 116—123.
- [12] Курсакова А. М., Загорская З. А. // Тез. докл. конф. «Фотографические процессы на основе галогенидов серебра». Черноголовка, 1983. С. 268.
- [13] Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л., 1973. С. 56—71.
- [14] Matheraghap T., Ottewill R. // J. Phot. Sci. 1974. V. 22. P. 279.
- [15] Усанов Ю. Е., Кособокова Н. Л., Шевцов М. К. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по голограмме. Рига, 1985. С. 381—382.
- [16] Усанов Ю. Е., Кособокова Н. Л., Шевцов М. К. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по голограмме. Рига, 1985. С. 379—380.
- [17] Усанов Ю. Е., Кособокова Н. Л., Михайлова В. И., Пальцев Г. П., Шевцов М. К. Высокоэффективные среды для записи голограмм. Л., 1988. С. 108—115.

Поступило в Редакцию 11 октября 1989 г.