

41. Новое в технологии обработки слоев бихромированного желатина для голографии

Н. М. Ганжерли¹, С. Н. Гуляев², И. А. Маурер¹

¹ Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

Предложен новый способ формирования рельефно-фазовой голографической структуры на слоях бихромированного желатина (БХЖ). В основе метода лежит применение двух видов альтернативного воздействия на желатин: структурирования с помощью избирательного светового дублирования когерентным излучением He–Cd лазера и деструкции, осуществляемой облучением слоёв коротковолновым УФ-излучением. Для получения высокоэффективных голографических рельефных структур в области высоких пространственных частот, вплоть до 1500 мм^{-1} , ранее была предложена сокращенная по времени водная обработка образцов, прерываемая изопропаноловой ванной. В настоящей работе предлагается отказаться от водной обработки слоев БХЖ и заменить ее нагревом образца во время облучения коротковолновым УФ-излучением. В ходе экспериментов получено устойчивое возрастание дифракционной эффективности независимо от пространственной частоты и толщины слоя БХЖ, что объясняется образованием рельефной голографической структуры вследствие испарения и усадки деструктурированных УФ-излучением участков желатина под воздействием высокой температуры.

Ключевые слова: Структурирование, Деструкция, Голографические дифракционные решётки, Поверхностный рельеф, Коротковолновое УФ-излучение, Бихромированный желатин, Термическая обработка.

Цитирование: Ганжерли, Н. М. Новое в технологии обработки слоев бихромированного желатина для голографии / Н. М. Ганжерли, С. Н. Гуляев, И. А. Маурер // HOLOEXPO 2020 : XVII международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2020. — С. 264–270.

Введение

Получение высокоэффективных рельефно-фазовых голографических структур на желатиносодержащих средах подробно описано в [1, 2]. При этом ключевой операцией обработки является облучение слоев коротковолновым УФ-излучением ртутно-кварцевой лампы, которое приводит к фотодеструкции желатина и, в конечном итоге, переводе его в растворимое в воде состояние. Формирование рельефной структуры на поверхности желатинового слоя в соответствии с первоначально записанной интерференционной картиной зависит от типа светочувствительной желатиносодержащей среды. Для галоидосеребряной фотоэмульсии наличие серебряного изображения интерференционной картины модулирует степень облучения и фотодегradации верхних слоев фотоматериала УФ-излучением. Для БХЖ интерференционная

картина первоначально регистрируется в виде переменной задубленности слоя по всей толщине. Поскольку более задубленные участки желатина сопротивляются разрушающему воздействию УФ-излучения более эффективно, то действие облучения на поверхностный слой желатина, так же как и для галодосеребряной фотоэмульсии, модулировано в соответствии с интерференционной картиной голограммы. В конечном итоге, для обоих случаев поверхностный рельеф образуется за счет вымывания (травления) наиболее разрушенных участков желатина водой. Однако наличие водной обработки является фактором, препятствующим получению необходимой глубины поверхностного рельефа на пространственных частотах голографической структуры, превышающих величину $200\text{--}300\text{ мм}^{-1}$ [3]. Это обстоятельство вызвано тем, что желатин в водных растворах набухает, размягчается и при сушке мокрого коллоида силы поверхностного натяжения разглаживают поверхностный рельеф. Для слоев БХЖ проблему удалось решить, сократив время водной обработки до минимума (10 сек) и введя процедуру быстрого обезвоживания с помощью изопропанола [4]. Это позволило получить рельефно-фазовые голографические решетки с пространственной частотой 1500 мм^{-1} и высокой дифракционной эффективностью (ДЭ), превышающей 50%.

В настоящей работе предложен вариант обработки слоев БХЖ, который на стадии формирования поверхностного рельефа голографической структуры исключает водную процедуру вообще. Действительно, удаление разрушенных коротковолновым УФ-излучением участков желатина можно осуществить не только погружая слой БХЖ в воду, но и используя для этой цели сильный нагрев, поскольку известно, что при температурах, превышающих 150 °C , желатин начинает разлагаться с образованием легко летучих компонентов.

В более ранних зарубежных работах были попытки использовать термическое разложение и удаление желатина с подложки для создания рельефных структур (без применения облучения образцов коротковолновым УФ-излучением). Авторы работы [5] использовали галодосеребряную фотоэмульсию, на которой методами фотолитографии регистрировалась бинарная пространственная структура. При воздействии на образцы потоком горячего воздуха ($375\text{--}425\text{ °C}$) в течение 15–30 мин удавалось полностью удалить желатин из мест, свободных от соединений серебра, в то время как участки, содержащие серебряное изображение, оставались практически нетронутыми. В указанной работе авторам удалось получить на фотоэмульсии Kodak High Resolution Plate с первоначальной толщиной 6 мкм бинарные структуры с пространственной частотой порядка нескольких десятков лин/мм. В работе [6] для записи голографических решеток с низкой пространственной частотой 7 мм^{-1} использовалось когерентное инфракрасное излучение CO_2 лазера с плотностью мощности порядка 25 Вт/см^2 . При времени экспонирования около нескольких секунд на желатиновых пленках толщиной 20–50 мкм, закрепленных в специальных оправках, регистрировались рельефно-фазовые решетки с максимальной ДЭ в 30%, близкой к теоретическому пределу для тонких фазовых голограмм при длине волны считывающего пучка $\lambda = 0,63\text{ мкм}$.

В отношении применения термической обработки для слоев БХЖ при их облучении УФ-излучением можно сказать, что процесс теплового разложения и испарения желатина должен

идти более эффективно в участках, подвергшихся наиболее сильному воздействию коротковолнового УФ-излучения, т. е. в наименее задубленных участках слоя БХЖ, соответствующих минимумам интерференционной картины голограммы. Эти участки будут впадинами формирующегося при термической обработке поверхностного рельефа. Поскольку сухой желатин при высоких температурах обладает большой вязкостью и ведет себя скорее как твердое тело, а не жидкость или гель, предполагается, что новую, предложенную в данной работе, методику обработки слоев БХЖ можно применить и для формирования рельефных голографических структур с высокой пространственной частотой, превышающей 1000 мм^{-1} .

1. Методика эксперимента

Для осуществления термической обработки слоев БХЖ во время облучения УФ-излучением была создана специальная установка. Обрабатываемый образец помещался на массивный электрический нагреватель, на который подавалось переменное напряжение в пределах 0–220 В. Изменяя питающее напряжение можно было регулировать температуру нагревателя в пределах 20–200 °С. Тепловой контакт между образцом и нагревателем обеспечивался с помощью теплопроводящей пасты. В качестве источника коротковолнового УФ-излучения использовалась ртутная лампа ДРТ-220 электрической мощностью 250 Вт. Промежуток между лампой и поверхностью образца составлял 8 см. Для охлаждения ртутной лампы применялся вентилятор, создававший поток воздуха между лампой и образцом. Калибровка и настройка установки осуществлялась с помощью стеклянных фотопластинок, покрытых галоидосеребряной фотоэмульсией. Для экспериментов использовались фотопластинки Микрат ВР-Л и ПФГ-01 с толщиной слоя $T = 6\text{--}14 \text{ мкм}$, на которых ранее с помощью стандартных процессов проявления и фиксирования были зарегистрированы амплитудные голографические структуры типа решеток или зонных пластинок Френеля. Указанные голограммы обладали большой оптической плотностью D , превышающей единицу, т. е. представляли собой достаточно темные объекты на просвет.

В таблице 1 представлены параметры обработки и характеристики голографических структур. Высота поверхностного рельефа h , как полный перепад между гребнями и впадинами периодической структуры, определялась по интерферограммам, полученным с помощью микроинтерферометра МИИ-4 (рисунок 1).

Высота рельефа бинарной структуры, приведенной в таблице 1, определялась как разница толщин фотоэмульсионного слоя в облученных и не облученных УФ-излучением местах. Для задержки УФ-излучения использовался специальный экран.

Эксперименты позволили установить, что с ростом температуры нагревателя вплоть до 170 °С глубина конечного рельефа заметно возрастает. В интервале температур нагревателя 170–190 °С прирост глубины конечного рельефа замедляется, а, начиная со 190 °С, глубина конечного рельефа падает, и на образцах появляются участки, покрытые трещинами и искажениями поверхности желатинового слоя.

Таб. 1. Параметры голографических рельефных структур на галоидосеребряной фотоэмульсии

Тип голографической структуры	Пространственная частота, мм^{-1}	Начальный рельеф h , мкм	Температура нагревательного элемента, $^{\circ}\text{C}$	Время тепловой обработки и облучения УФ-излучением, мин	Конечный рельеф h , мкм
Бинарная структура	0	0	175	100	1,37
Зонная пластинка Френеля	0–40	< 0,3	175	90	0,80
Решетка*	110	< 0,1	190*	30*	0,55
Решетка	200	< 0,15	175	90	0,60
Решетка	250	< 0,15	170	90	0,40

* эти данные относятся к более ранней работе [7], в которой термическая обработка амплитудной голографической структуры, записанной на фотоэмульсии Микрат ВР-Л, осуществлялась в термостате при температуре 190°C после облучения образца УФ-излучением

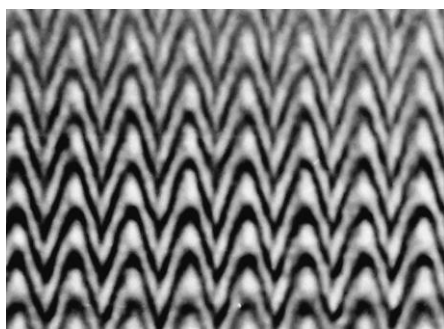


Рис. 1. Интерферограмма поверхности голографической решетки с пространственной частотой 250 мм^{-1} после термической обработки фотоэмульсии и облучения ее УФ-излучением

Как видно из таблицы 1, высота поверхностного рельефа, получаемого в результате термической обработки низкочастотных (менее 250 мм^{-1}) голографических структур, составляет величину порядка длины волны видимого света, что вполне достаточно для получения высоких значений ДЭ голограмм, работающих на пропускание [2, стр. 8]. Однако использовать описанные в таблице 1 голографические структуры в качестве дифракционных элементов невозможно из-за их большой оптической плотности.

Проведенные предварительные эксперименты с фотоэмульсионными слоями, подвергшимися одновременно тепловой обработке и облучению УФ-излучением, позволили установить ориентировочные значения оптимальных температур нагревателя и времени обработки образцов, что было использовано в последующих экспериментах по созданию высокочастотных голографических решеток на слоях БХЖ.

Табл. 2. Коэффициент пропускания образцов по интенсивности
для длины волны $\lambda = 0,63$ мкм

Образец	Толщина образца* вне области решетки, мкм	Коэффициент пропускания, %
1	5,6	85
2	5,7	84
3	12,0	84
4	14,7	83
5	60,0	77

* указанная толщина образца не учитывает толщину стеклянной подложки

2. Результаты

Для проведения экспериментов по термической обработке образцов на БХЖ мы располагали слоями разной толщины, на которых с помощью He–Cd лазера ($\lambda = 0,44$ мкм) были записаны голографические решетки по симметричной оптической схеме. Приготовление слоев БХЖ и методика регистрации первичной голографической структуры осуществлялись стандартными методами и достаточно подробно изложены, например, в [8]. Так же, как и для галоидосеребряных фотоэмульсий, для слоев БХЖ термическая обработка образца одновременно сочеталась с его облучением УФ-излучением. При этом удаление фотодеструктурированного желатина нагреванием преимущественно из наименее задубленных мест первичной голографической структуры давало доступ УФ-излучения к более глубоким слоям желатина и, в конечном итоге, способствовало получению большей глубины поверхностного рельефа.

Время термической обработки для большинства образцов составляло примерно 90 мин. Температура нагревателя была выбрана несколько меньше, чем для экспериментов с галоидосеребряными фотоэмульсиями ($\approx 163^\circ\text{C}$), из опасения получить чрезмерное потемнение слоев желатина из-за термического разложения. В таблице 2 приведены коэффициенты пропускания образцов на длине волны света He–Ne лазера $\lambda = 0,63$ мкм. Данные говорят о том, что в диапазоне толщин 5–15 мкм степень потемнения образцов незначительна и лишь для толщины в несколько десятков мкм (образец 5) поглощение света, вызванное термической обработкой ($\approx 14\%$), становится больше потерь света на френелевские отражения ($\approx 8\text{--}10\%$).

Основным измеряемым параметром для высокочастотных голографических решеток являлась ДЭ, которая определялась как отношение интенсивности света в первом порядке дифракции к интенсивности падающего пучка. В качестве освещающего пучка использовалось излучение He–Ne лазера с длиной волны $\lambda = 0,63$ мкм, которое падало на образец под углом, примерно соответствующем условию Брэгга. На рисунке 2 представлены зависимости ДЭ η образцов до и после термической обработки и облучения УФ-излучением от времени экспонирования слоев БХЖ $t_{\text{He-Cd}}$ когерентным излучением He–Cd лазера (кривые 1 и 2, соответственно). Все образцы содержали голографические решетки с высокой пространственной ча-

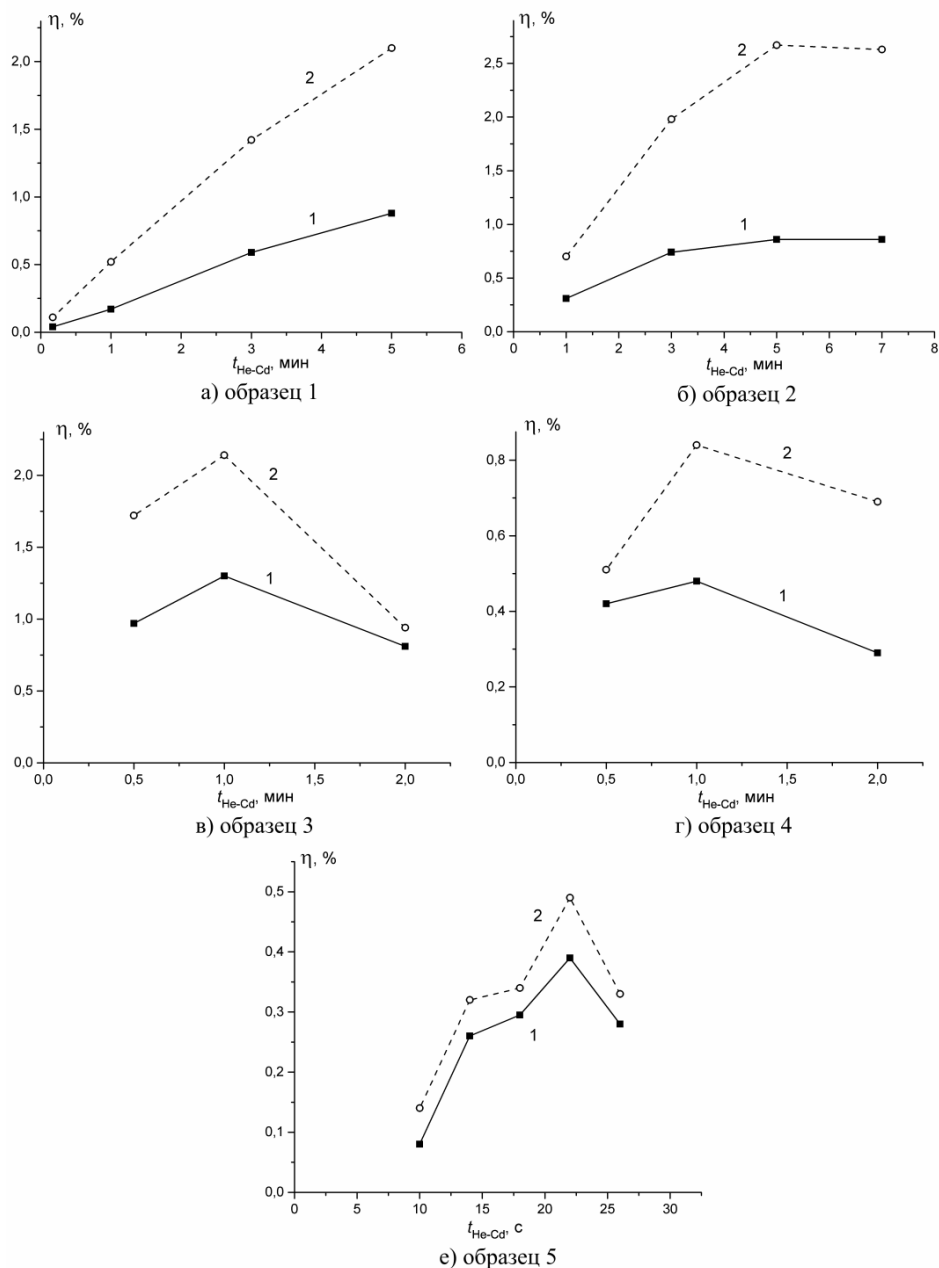


Рис. 2. Зависимости ДЭ образцов η до (кривая 1) и после (кривая 2) термической обработки и облучения УФ-излучением. Пространственная частота 1500 мм^{-1} (а–г) и 220 мм^{-1} (е).

Толщины образцов указаны в таблице 2.

стотой 1500 мм^{-1} кроме образца №5 с повышенной толщиной около 60 мкм , решетка которого имела пространственную частоту 220 мм^{-1} . Как видно из рисунка, все образцы вне зависимости от толщины и пространственной частоты после проведения термической обработки демонстрируют увеличение ДЭ, наиболее сильное для образца №2 (в 3,1 раза). Исходя из гипотез и экспериментальных фактов, изложенных в предыдущих разделах, мы связываем такое значительное увеличение ДЭ с формированием поверхностной рельефной структуры.

Заключение

Полученное увеличение ДЭ образцов пока не достаточно для практического применения голографических структур на слоях БХЖ, прошедших термическую обработку и одновременное облучение коротковолновым УФ-излучением. Однако проведенные эксперименты намечают пути решения данной проблемы. Это, во-первых, применение, первичных голографических структур на БХЖ, зарегистрированных с гораздо большим контрастом, чем у использованных в данной работе образцов. Во-вторых, переход к более тонким образцам, вплоть до толщин слоя БХЖ порядка 2 мкм и менее, и, отсюда, возможность повышения температуры термической обработки без опасения чрезмерного потемнения образцов.

Список источников

- [1] **Ганжерли, Н. М.** [Эффект воздействия коротковолнового УФ излучения при записи голографических структур на содержащих желатин регистрирующих средах \(обзор\)](#) / Н. М. Ганжерли, С. Н. Гуляев, И. А. Маурер // Оптика и спектроскопия. — 2018. — Том. 125. — № 1. — С. 62–70. — DOI: 10.21883/OS.2018.07.46268.73-18.
- [2] **Calixto, S.** [Gelatin as a photosensitive material](#) / S. Calixto, N. Ganzherli, S. Gulyaev, S. Figueroa-Gerstenmaier // *Molecules*. — 2018. — № 23. — P. 2064. — DOI: 10.3390/molecules23082064.
- [3] **Гуляев, С. Н.** Формирование поверхностного рельефа голографических структур, полученных при воздействии коротковолнового УФ излучения на фотоэмульсию / С. Н. Гуляев // Научно-технические ведомости СПб ГПУ. — 2008. — Vol. 3. — № 59. — С. 105–114.
- [4] **Ганжерли, Н. М.** [Высокочастотные рельефно-фазовые голографические решётки на обработанном коротковолновым УФ-излучением бихромированном желатине](#) / Н. М. Ганжерли, С. Н. Гуляев, И. А. Маурер, Д. Р. Хазвалиева // Письма в ЖТФ. — 2019. — Том. 45. — № 12. — С. 30–32. — DOI: 10.21883/PJTF.2019.12.47915.17787.
- [5] **Patent 3639125 US.** Process for producing photographic relief patterns / N. Chand. — Pub. 01.02.1972.
- [6] **Calixto, S.** Infrared recording with gelatin films / S. Calixto // *Applied Optics*. — 1988. — Vol. 27. — № 10. — P. 1977–1983.
- [7] **Гуляев, С. Н.** Рельефно-фазовые голограммы на фотоэмульсионных слоях, облученных ультрафиолетовым излучением. Дис. : канд. физ.-мат. наук / С. Н. Гуляев. — СПб., 2006. — 196 с.
- [8] **Ганжерли, Н. М.** Влияние УФ-излучения на свойства дифракционных решёток на бихромированном желатине / Н. М. Ганжерли, С. Н. Гуляев, И. А. Маурер // Письма в ЖТФ. — 2016. — Том. 42. — № 19. — С. 26–30.