

# 后处理中重铬酸铵浓度对 MBG 全息图衍射效率的影响\*

孙孟嘉 赵建明\*\* 李敏谦

(山西大学光电所, \*\* 山西大学电子信息技术系, 太原 030006)

**提要** 研究了后处理中重铬酸铵浓度对单纯亚甲蓝敏化的明胶(MBG)全息图衍射效率的影响, 比较了有铬和无铬两种不同后处理法所得曝光板红外与紫外可见吸收光谱图, 未发现明显差异, 对 MBG 作了 X 射线能谱分析, 并在此实验结果的基础上讨论了全息图形成的机理。

**关键词** MBG, 全息图, 光谱

## 1 引 言

与重铬酸铵明胶(DCG)一样, 亚甲蓝敏化的明胶(MBG)也是有潜力的全息记录材料, 它可用红光记录全息图, 得到高的衍射效率(DE)和信噪比(SNR)<sup>[1,2]</sup>。

A. Graube<sup>[3]</sup>首先在 DCG 中加入了亚甲蓝染料制成了 MBDCG, 确立了 MBDCG 在全息记录材料中的地位。经过近二十年的研究, 特别是 J. Blyth<sup>[4]</sup>采用了新的电子给体提高了它对红光的光敏性, MBDCG 已成为可以实用的全息记录材料。然而, 决定在明胶膜中形成高衍射效率干涉图的光化学机制仍不十分清楚。

迄今为止, 有关明胶全息图形成机制的研究多半是针对 DCG 进行的。铬离子在形成高衍射效率的光化学过程中的作用是不能忽视的。Sven Sjölander<sup>[5]</sup>的研究证明了明胶膜中的折射率调制不是简单的硬化过程, 而是形成了由三价铬离子化合物、明胶和干燥剂三者组成的络合物, 并以曝光的 DCG 膜在 372 nm 处明显的吸收峰值作为三价铬离子含量的量度, 如图 1 所示。近年来, Pierre Slangen<sup>[6]</sup>等又用 X 射线

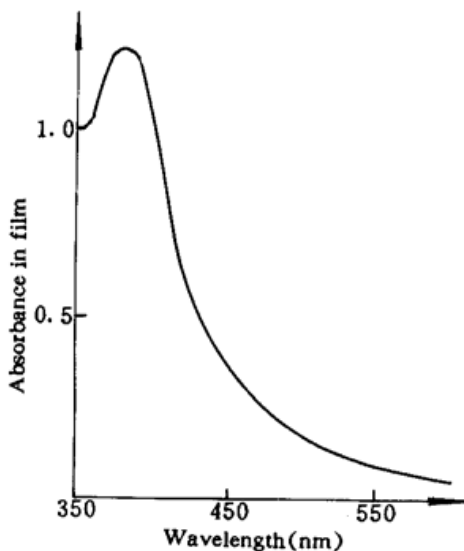


Fig. 1 Spectral absorbance in an exposed DCG-film

荧光法测定了 DCG 曝光板中的铬含量。

\* 山西省自然科学基金和山西省教委归国留学人员科研基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 11 月 28 日

C. Solano<sup>[7]</sup> 等人对他们自己以前提出的简单方法作了研究, 在明胶中只加入亚甲蓝。这种单纯的 MBG 膜避免了 MBDCG 膜中因有重铬酸铵而使亚甲蓝浓度变小的问题, 然而曝光板仍需先在重铬酸铵溶液中浸泡然后再用水和异丙醇显影, 才能得到具有较高衍射效率的永久性相位光栅。

为了了解后处理中重铬酸铵溶液是否绝对必要, 我们研究了重铬酸铵浓度对透射全息光栅衍射效率的影响, 发现尽管在后处理中有重铬酸铵溶液, 能够获得最佳衍射效率, 可是在后处理中完全不用重铬酸铵溶液, 也能获得中等衍射效率。用与不用重铬酸铵溶液两种不同的后处理方法所得的曝光板, 其红外 (IR) 和紫外可见 (UV-VIS) 吸收光谱并没有明显的差异, 所以对由单纯亚甲蓝敏化的明胶全息图形成的机理有必要进行进一步的讨论。

## 2 实验和结果

我们用简单的方法制备 MBG 膜: 在玻璃基板上涂以明胶溶液。控制倒在板上液体的温度和浓度, 获得厚约 20  $\mu\text{m}$  的明胶膜。干燥后, 以 F-5a 定影液预坚膜 5 min, 水冲洗后晾干保存。我们在相对湿度 (RH) 小于 65% 的通常大气环境下进行敏化、曝光和后处理。敏化液浓度为 0.009%, 敏化后置于氨气氛中放置。曝光与后处理时实验室温度为 22~25  $^{\circ}\text{C}$ 。曝光拍摄透射全息光栅的空间频率约为 1070 lines/mm。

后处理方法是: (1) 将曝光板分别置于浓度为 0~5% 的重铬酸铵溶液中 5 min; (2) 将板在黑暗中存放 18 h; (3) 在室温的水中洗掉多余的重铬酸铵溶液和未曝光的亚甲蓝; (4) 在 43  $^{\circ}\text{C}$  的水中膨化 2 min; (5) 分别在 70%、90%、100% 的异丙醇中泡 2 min; (6) 在热空气中干燥 1 min。

膨化温度是影响衍射效率和信噪比的关键因素。温度较高能获得较大的衍射效率, 但会降低信噪比。Nadia Capolla 和 Roger A. Lessard 采用的温度是 47  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[8]</sup>, 我们实验中的温度为 43  $^{\circ}\text{C}$ , 兼顾了较好的 DE 和 SNR 值。

我们在曝光能量为 130  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  和后处理重铬酸铵浓度为 5% 时, 得到了 97% 的最佳衍射效率, 接近理论极限<sup>[9]</sup>。然而, 重铬酸铵浓度逐渐降为零时, 即完全不用重铬酸铵, 透射全息光栅的衍射效率仍然可达到 35%, 见图 2。这个中等的衍射效率比一般的银盐全息板还高, 尽管经漂白特殊处理的银盐板可以有更高的 DE<sup>[10]</sup>。

我们在实验中所用的透射光栅衍射效率的定义为  $\text{DE} = I_1/I^{[11]}$ , 其中  $I$  是总的透射光强, 它等于  $I_0 + I_1$ , 而  $I_0$ ,  $I_1$  分别是零级和一级衍射光强。

为了了解经曝光、后处理的 MBG 膜分子结构的有关信息, 我们又在石英基片和锆基片上制备了 MBG 膜, 分别进行了石英基片上 MBG 膜的紫外可见吸收光谱测量, 得出如图 3 所示的结果; 对锆基片上的 MBG 膜进行了红外吸收光谱测量, 得出了图 4 所示的结果。

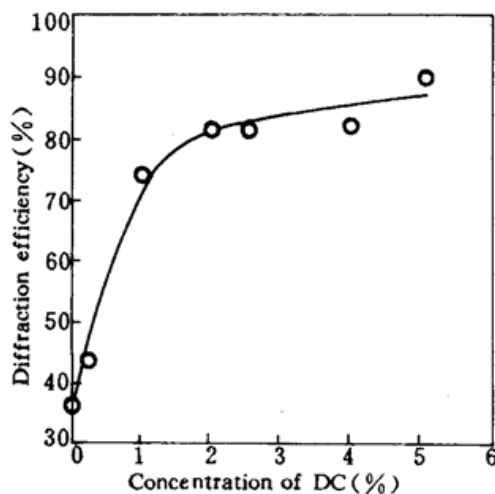


Fig. 2 Variation of DE versus the concentration of DC

由图 3 可见,不同后处理所得 MBG 膜的紫外可见吸收光谱与纯明胶相比较,均有某些相似的变化,表现为 400 nm 以下向紫外区有较宽的上升带。然而,却没有发现  $\text{Cr}^{3+}$  配位体应有的紫外吸收峰 372 nm,这与 Sven Sjölander<sup>[5]</sup> 在 DCG 膜上的结果明显不同。

由图 4 可见,曝光板用与不用重铬酸铵溶液后处理,所得红外吸收光谱几乎完全相同,其中均未发现  $\text{Cr}^{3+}$  配位体的证据;即使有,其量也极小,在红外吸收光谱中显示不出来。两种不同后处理所得 MBG 膜的红外吸收光谱尽管有相似的变化,与纯明胶的红外光谱相比却有明显不同。发现在  $3300\text{ cm}^{-1}$ 、 $1650\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{ cm}^{-1}$  和  $1450\text{ cm}^{-1}$  处的吸收均有相对的增强。

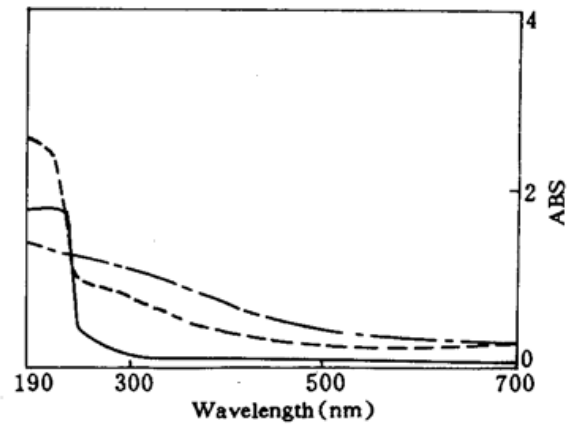


Fig. 3 UV and visible spectra of gelatin films  
a: MB sensitized gelatin film with dichromate processing;  
b: MB sensitized gelatin film without dichromate processing;  
c: pure gelatin film

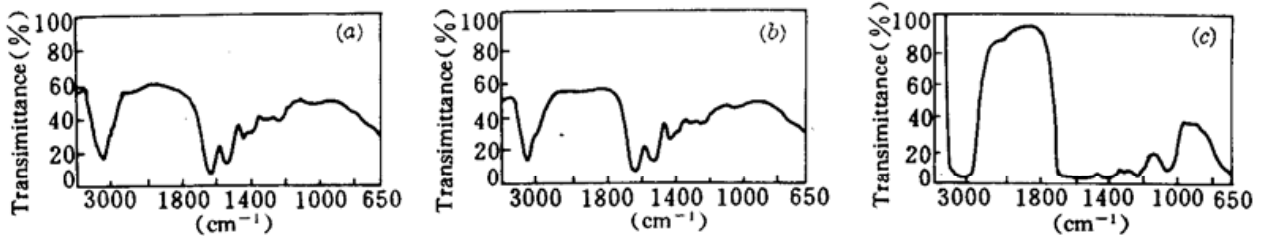


Fig. 4 IR spectra

(a) MBG plate with dichromated processing; (b) MBG plate without dichromated processing; (c) pure gelatin film

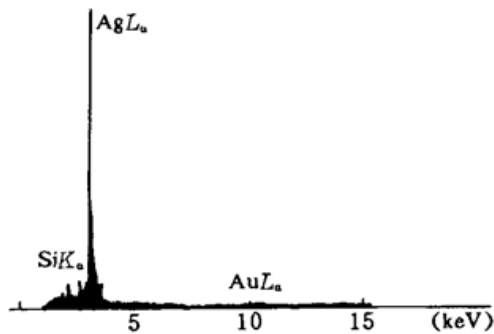


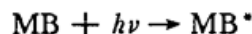
Fig. 5 X-ray spectrum of the exposed MBG

为了解在后处理中采用重铬酸铵溶液对 MBG 膜中铬离子化合物的含量,我们又进行了 X 射线能谱测定。能谱测定是在 S-570 型扫描电子显微镜上进行的,在 MBG 膜上的分析面积约为  $10\ \mu\text{m}^2$ ,分析感量约为  $10^{-9}\text{ mg}$ ,得出的 X 射线能谱如图 5 所示。图中的大峰是样品底座与曝光板之间银导电胶的  $\text{Ag L}_\alpha$  峰,导电膜金在 10 keV 处的  $\text{Au L}_\alpha$  峰不明显。此外,没有发现铬在 5.41 keV, 5.95 keV 和 0.57 keV 处的  $K_\alpha K_\beta$  和  $K_\alpha$  的 X 射线能谱。由此断定,MBG 膜虽经重铬酸铵溶液后处理,其中也未能测出铬离子的存在,即使有,其量也极小。这一结果又与 Pierre Slangen<sup>[6]</sup> 等人在 DCG 上的结果有所不同。

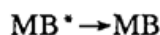
### 3 讨 论

按照 N. Capolla 和 R. A. Lessard<sup>[8]</sup> 的看法,MBG 膜中的光化学反应过程如下:

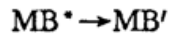
(1) 敏化板经红光曝光,MB 分子吸收一个光子而进入第一激发态:



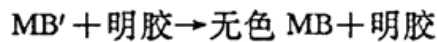
(2) 激发的 MB 分子可通过无激发辐射跃迁或荧光发射而回到基态:



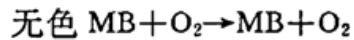
也可能跃迁到亚稳态:



(3) 明胶给出电子使亚甲蓝变成无色形态, 即

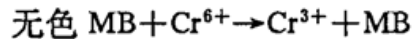


(4) 无色形态的亚甲蓝可与空气中的氧反应而再氧化:

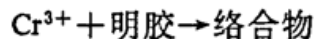


这种再氧化过程对形成优质高衍射效率的全息图是有害的, 故 N. Capolic 和 R. A. Lessard<sup>[8]</sup> 建议, 要把曝光过程放在惰性气氛中进行。

(5) 无色 MB 与  $\text{Cr}^{6+}$  作用产生  $\text{Cr}^{3+}$ , 即



(6)  $\text{Cr}^{3+}$  与明胶分子交联, 导致折射率的变化:



这种形成  $\text{Cr}^{3+}$  络合物的看法是现今流行的形成折射率调制的公认机理。然而, 我们的实验结果并不能十分满意地由这种理论得以解释。诚然, 在后处理中重铬酸铵浓度适当, 能保证获得最佳的高衍射效率, 其折射率调制形成的光化学机制可能与公认的机理有关; 可是, 单纯亚甲蓝敏化的明胶膜曝光后, 在后处理中完全不用重铬酸铵溶液, 全息图仍有中等的衍射效率, 其折射率调制的形成机制显然与三价铬离子无关, 而应寻求另外的解释。令人感兴趣的是无论何种后处理(有铬和无铬), 光谱与能谱手段均未能显示  $\text{Cr}^{3+}$  配位体的存在。故可以认为铬离子化合物在整个光化学过程中只起了中间媒介的作用。

仔细观察红外吸收光谱, 与纯明胶相比, MBG 膜在  $3300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1650 \text{ cm}^{-1}$  和  $1550 \text{ cm}^{-1}$  处的变化表明了  $\nu_{\text{NH}}$  和  $\delta_{\text{NH}}$  的吸收相对增强。考虑到纯明胶分子是由重复的缩多氨酸链所构成, NH 键数目增加, 意味着经一系列光化学和化学过程之后, 可能形成了更大的明胶分子, 或者可以认为是它们在这些化学过程中进一步聚合的迹象。此外在  $1450 \text{ cm}^{-1}$  处吸收的相对增加意味着出现硫(S)的功能团, 表明可能部分亚甲蓝分子在  $\text{S}^+$  和  $\text{N}^+$  的位置上与明胶分子发生交联, 因为明胶本身是一种电子给体。

观察紫外可见吸收光谱, 曝光板用与不同用重铬酸铵后处理, 也均没有  $\text{Cr}^{3+}$  配位体应有的吸收峰出现, 而且其光谱形状彼此相差不大。这种相似性意味着尽管它们之间其中间化学步骤不同, 但膜的最终结构基本上相似。与纯明胶相比, 这种分子结构的变化, 不能或者不能完全归因于三价铬离子络合物, 尽管在后处理过程中有重铬酸铵的情况下, 可能存在极微量未能检测出的三价铬离子络合物, 提高了折射率调制度。另外, 紫外光谱在  $400 \text{ nm}$  以下的展宽, 也从另一方面映证了更大分子的形成。

总之, 单纯亚甲蓝敏化的明胶, 不用重铬酸铵溶液后处理; 仍有中等的衍射效率, 其机理不能用三价铬离子络合物的理论来说明; 而在用重铬酸铵溶液后处理后虽然折射率调制能力得到增强, 却又检查不出三价铬离子络合物的存在。那么铬离子以怎样的化学途径来影响明胶膜的折射率变化, 值得进一步研究。

## 4 结 论

我们研究了曝光的亚甲蓝敏化的明胶膜(MBG)后处理中重铬酸铵浓度对衍射效率的影响, 证明了在重铬酸铵浓度适当, 能保证获得最佳的高衍射效率; 但不用重铬酸铵溶液后处理,

也能获得中等的衍射效率。并比较了有铬和无铬两种不同后处理法所得曝光板的红外、紫外可见吸收光谱和 X 射线能谱,未发现  $\text{Cr}^{3+}$  配位体的存在,从而对通常的形成三价铬离子络合物是明胶膜中形成干涉图的光化学机制的理论,在单纯亚甲蓝敏化的明胶全息图中的适用性提出了质疑。我们认为,必须进行更深入的研究来确定 MBG 全息图形成的准确机制。

### 参 考 文 献

- 1 T. Kubota, T. Ose, M. Sasaki *et al.*. Hologram formation with red light in methylene blue sensitized dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1976, 15 : 556
- 2 B. J. Chang, D. C. Leonard. Dichromated gelatin for fabrication of holographic optical elements. *Appl. Opt.*, 1979, 18 : 2407
- 3 A. Graube. Holograms recorded with red light in dye sensitized dichromated gelatin. *Opt. Commun.*, 1973, 8 : 25
- 4 J. Blyth. Methylene blue sensitized dichromated gelatin holograms; a new electron donor for their improved photosensitivity. *Appl. Opt.*, 1991, 30 : 1598
- 5 Sven Sjölander. Dichromated gelatin and the mechanism of hologram formation. *Photogr. Sci. & Eng.*, 1981, 25 : 112
- 6 Pierre Slangen, Carlos Martinez, George Weber *et al.*. Measurement of chromium content in dichromated gelatin by X-ray fluorescence. *Appl. Opt.*, 1995, 32 : 6132
- 7 C. Solano, R. A. Lessard, P. C. Oberge. Methylene blue sensitized gelatin as a photo-sensitive medium for conventional and polarizing holography. *Appl. Opt.*, 1987, 26 : 1989
- 8 N. Capolla, R. A. Lessard. Processing of holograms recorded in methylene blue sensitized gelatin. *Appl. Opt.*, 1988, 27 : 3008
- 9 赵建明, 李敏谦, 孙孟嘉. 亚甲蓝敏化的明胶全息图的实验研究. *中国激光*, 1995, A22 : 963
- 10 A. Graube. Advance in bleaching methods for photographically recorded holograms. *Appl. Opt.*, 1974, 13 : 2942
- 11 N. J. Phillips, A. A. Ward, R. Cullen *et al.*. Advance in holographic bleaches. *Photogr. Sci. & Eng.*, 1980, 24 : 120

## The Effect of the Ammonium Dichromate Concentration in the Post-processing on the DE of MBG Hologram

Sun Mengjia Zhao Jianming\* Li Minqian

(*Institute of Opto-Electronics,*

*\* Department of Electronics & Information Science, Shanxi University, Taiyuan 030006)*

**Abstract** The influence of the concentration of ammonium dichromate in the post-processing on the DE of methylene blue sensitized gelatin (MBG) is investigated. The UV and IR spectra show no serious difference between the exposed films with and without dichromated post-processing. Little content of chromium is discovered in the X-ray spectrum of the exposed MBG. On the basis of these results, the mechanism of the formation of the hologram is discussed.

**Key words** MBG, hologram, spectra