

重卤化漂白对卤化银明胶全息图的影响*

庞霖 张卫平 郭履容 唐继跃 徐平

(四川大学信息光学研究中心 成都 610064)

提要 用一种新型卤化银材料制作卤化银明胶全息图。研究了 R-10 漂白液在不同 B 液成分及不同浓度时对其衍射效率的影响。对于空间频率为 1000 lines/mm 的明胶全息图,在低噪声水平下得到 81% 的高衍射效率,并对实验现象进行了讨论。

关键词 衍射效率, 卤化银明胶, 漂白

1 引 言

重铬酸盐明胶(DCG)记录的体积相位全息图虽然具有高衍射效率、低噪声的优点,但该材料不足之处在于感光灵敏度低,光谱响应范围窄。而 DCG 的这些欠缺正是卤化银材料的优势所在。因此近年来,卤化银敏化明胶(SHSG)全息图逐渐引起人们的极大关注^[1,2]。SHSG 全息图即是用卤化银乳剂层记录全息图,然后通过后处理来制得具有与 DCG 全息图同样特点和结构的最终产物。不同于传统的卤化银漂白工艺,SHSG 处理过程是将乳剂层中的卤化银全部除去,在明胶层中产生由曝光区与未曝光区间的硬度差异而形成全息潜像。

影响 SHSG 全息图衍射效率的主要因素有:卤化银材料的空间分辨率、明胶层的初始硬度及后处理工艺。前两个因素为卤化银材料本身所决定,文献[3]报道了对国产(天津 T 型)干版制作 SHSG 全息图的研究,结果发现,它只适于 800 lines/mm 以下的频率范围;而且其明胶层很高的初始硬度也不利于制作 SHSG 全息图。最近我们报道了一种新型卤化银明胶材料(HRSH-II)^[4]。这种材料具有较高的分辨率(> 2000 lines/mm),并具有制作 SHSG 全息图所要求的合适的初始硬度。众所周知,在 SHSG 全息图后处理过程中,漂白阶段是至关重要的,因为硬度潜像在这一阶段形成。虽然 A. Fimia 等人^[5]研究了 B 液采用溴化钾的 R-10 漂白液对衍射效率的影响,但他们所使用的卤化银材料为 Agfa8E56HD 干版。Hariharan 等人^[6]研究了采用溴化钾和碘化钾及不同浓度下的重卤化漂白效应,但他们的漂白液不同于 R-10 漂白液,其漂白液中氧化剂的浓度是不变的,而且其最终产物也不是卤化银明胶。

就我们所知,在卤化银明胶漂白工艺中,R-10 漂白液的 B 液采用碘化钾和氯化钠的漂白实验一直未见报道。

本文主要研究后处理漂白阶段对用新材料(HRSH-T)制作卤化银明胶全息图衍射效率的影响。我们研究了 B 液分别采用溴化钾、氯化钠和碘化钾的 R-10 漂白液对衍射效率的影响。结果显示,漂白液中卤离子浓度达到一定程度时衍射效率几乎达到饱和,在低噪声水平下得到

* 国家教委博士点基金和国家自然科学基金资助课题。

高于 80% 的衍射效率。

2 实 验

本文采用 HRS \bar{H} - \bar{I} 卤化银材料记录非倾斜全息透射光栅。由 He-Ne 激光器 ($\lambda = 633$ nm) 发出的光经分束器分成等光强的两束光, 分别经透镜准直后照射在全息干版上相干叠加形成全息光栅, 干版的法线方向平分两准直平行光之间的夹角 θ , 调整 θ 就可获得不同空间频率的全息光栅。本文选择 $\theta = 37^\circ$, 即光栅空间频率为 1000 lines/mm。

曝光后的干版用 Kodak D-19 显影液显影, 经简短的冲洗后被漂白、定影和脱水。漂白选用 R-10 漂白液, 其卤化碱成分及其浓度可根据需要调整。后处理详细过程及漂白液配方参见表 1, 2。

表 1 处理步骤

Table 1 Processing procedure

(1) Develop for 5 min in D-19	(6) Soak in hot water at 30°C for 3 min
(2) Rinse in running water for 30 s	(7) Dehydrate in 50% isopropanol at 30°C for 3 min
(3) Bleach in R-10 solution for 30 s after the plate has cleared	(8) Dehydrate in 90% isopropanol at 30°C for 3 min
(4) Soak in fixer F-5 for 2 min	(9) Dehydrate in 100% isopropanol at 30°C for 3 min
(5) Wash in running water for 2 min	(10) Dry with hot wind
(All steps, except where noted, are at 20°C)	

表 2 漂白液配方

Table 2 Bleach bath formulas

Solution A	Distilled water	500 ml	Solution B	Potassium bromide	92 g
	Ammonium dichromate	20 g		(or potassium iodide	128 g)
	Sulfuric acid	14 ml		(or sodium chloride	45 g)
	Distilled water to make	1000 ml		Distilled water to make	1000 ml

(Just before use, mix one part A with ten parts distilled water and then mix some parts B according to need)

处理完成后的卤化银明胶全息透射光栅采用 He-Ne 激光照射, 在 Bragg 角测量其衍射效率。衍射效率定义为 $\eta = I_1/I_0$, 其中 I_1 为全息光栅 + 1 级衍射光强, I_0 为扣除干版两表面反射及介质吸收后的入射光强。

图 1 所示为 B 液采用溴化钾的 R-10 漂白液在 B 液与 A 液不同体积比 B/A 下衍射效率随曝光量的变化。图 2 为 B 液采用氯化钠成分的 R-10 漂白液的相应曲线。图 3 为对应 B 液为碘化钾的衍射效率对曝光量的变化曲线。

由图 1 可见, 对于 B 液采用溴化钾的 R-10 漂白液, 当曝光量为 0.35 mJ/cm^2 时, 衍射效率高达 81%。增加 B 液的比例, 即加大漂白液中 Br^- 离子浓度时, 对应最大衍射效率的曝光量向低曝光量处漂移, 从 $B/A = 1$ 的 0.35 mJ/cm^2 转移到 $B/A = 30$ 的 0.14 mJ/cm^2 处。与此同时, 相应的最大衍射效率发生轻微的下降, 从 81% ($B/A = 1$) 降到 70% ($B/A = 30$)。这一结果不同于文献[5]的情形, 在那里, 随着漂白液中 Br^- 离子浓度的增加, 对应于最大衍射效率的曝光量几乎未变。

当用氯化钠来替代 R-10 漂白液中的溴化钾时, 得到几乎同样的结果。由图 2 可见, 对应于

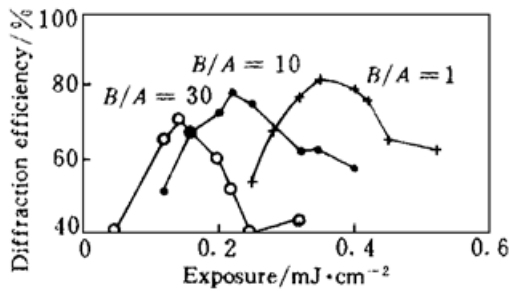


图 1 1000 lines/mm SHSG 透射光栅以 KBr 为 R-10 漂白液的 B 液时, 在不同 B/A 比率下, 衍射效率随曝光量的变化曲线

Fig. 1 Variation of the diffraction efficiency with exposure for unslated transmission graings of 1000 lines/mm with R-10 of solution B of KBr, for different values of ratio B/A

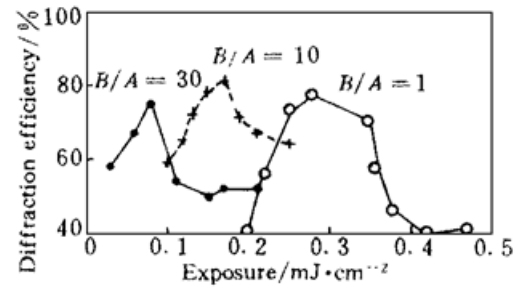


图 2 1000 lines/mm SHSG 透射光栅以 NaCl 为 R-10 漂白液的 B 液时, 在不同 B/A 比率下, 衍射效率随曝光量的变化曲线

Fig. 2 Variation of the diffraction efficiency with exposure for unslated transmission graings of 1000 lines/mm with R-10 of solution B of NaCl, for different values of ratio B/A

最大衍射效率的曝光量从 $B/A = 1$ 的 0.28 mJ/cm^2 漂移到 $B/A = 30$ 的 0.09 mJ/cm^2 , 同时, 相应的衍射效率最大值从 $B/A = 1$ 的 77% 轻微下降到 $B/A = 30$ 的 75%。

当选用 B 液为碘化钾的 R-10 漂白液时, 结果完全不同于前两者。将图 3 与图 1 及图 2 相比较, 可见曝光量漂移方向发生倒置。漂白液中碘离子 I^- 浓度增加时, 对应最大衍射效率的曝光量并未向低曝光量处漂移, 而是朝高曝光量处移动, 从 $B/A = 10$ 的 0.03 mJ/cm^2 上升到 $B/A = 20$ 的 0.10 mJ/cm^2 处; 相应的衍射效率最大值从 74% ($B/A = 10$) 轻微上升至 78% ($B/A = 20$)。同时其曝光宽容度加大, 而且其对后处理条件要求放宽, 即比较容易获得较高衍射效率的卤化银明胶全息图。

3 讨 论

迄今为止, 卤化银明胶全息图中潜像的形成机理并没有被完全理解。一般认为, 乳剂中曝光区域与未曝光区域在后处理过程中形成硬度差异从而产生硬度潜像。在漂白阶段, 经由显影而产生的金属银 (Ag) 被氧化形成银离子 Ag^+ , 在这些银离子的邻近区域, 漂白液中的 Cr^{6+} 被还原成 Cr^{3+} , 这些三价铬离子与邻近明胶分子形成配位交联, 构成明胶分子网络, 从而硬化了明胶。在未曝光区域, 由于不存在被显影还原的金属银, 不能发生上述氧化、还原反应, 没有三价铬离子产生, 无法形成明胶分子交联, 不能硬化该区域的明胶。这样一来, 曝光区域与未曝光区域之间便形成硬度差异, 导致两区域间折射率的不同, 从而形成潜像。可能的综合反应式^[7]为



一般认为, 调节漂白液中 B 液与 A 液的比率可以改变被还原出的 Cr^{3+} 离子的寿命。卤离子浓度愈大, Cr^{3+} 离子寿命愈短, 因为形成不溶性 CrX_3 (X 代表 Cl, Br, I) 的可能性增大。在我们的实验中, 增大 B/A 比率, 一方面漂白液中卤离子浓度增加, 导致被还原出的三价铬离子 Cr^{3+} 的寿命缩短; 另一方面, 因为漂白液中氧化剂重铬酸根离子总数不变, 增大 B/A 比率, 势必降低氧化剂浓度。这两个方面的因素将导致漂白速度下降、漂白时间延长。其结果, 一方面

导致曝光区域交联加深,使得达到同样交联硬化所需曝光量减少;另一方面导致交联区域由曝光区向未曝光区扩展,引起折射率调制下降,最大衍射效率轻微下降。

用碘化钾作 R-10 漂白液的 B 液,我们发现处理完成的全息图成褐色,它引起全息图的吸收增大、透明度下降,同时噪声水平上升。这一点同 Hariharan 的实验相似^[6]。我们认为,全息图成褐色是由于漂白过程中所生成的 CrI_3 沉积在全息图上所致。这种沉积效果类似于卤化银全息图的传统漂白方式,它会带来附加折射率调制。这就是碘化钾漂白时反转漂移、曝光宽容度加大的主要原因所在。

需要指出的是,同 DCG 全息图类似,SHSG 全息图仍然强烈依赖于环境因素。在冬季,温度较低、相对湿度较低的环境下,衍射效率在 1~2 个月内仅有轻微的下降。而在夏季,温度大于 25°C 、相对湿度大于 85% 的环境下,衍射效率下降很快,数小时后衍射效率降至 20% 以下。此时,全息图必须加以封装。

另外,表 1 是经优化后建立起来的处理方案。因为,后处理过程不仅对明胶初始硬度敏感,而且对温度的细微改变也很灵敏,所以,对不同制造日期的干版,后处理过程应作相应的轻微调整,以保证处理的可重复性。

4 结 论

- 1) HRSH- Γ 卤化银材料完全适合于制作高分辨率、高衍射效率卤化银明胶全息图,在高频范围可以替代天津 Γ 型干版。
- 2) 在卤化银明胶全息图的后处理过程中,采用 R-10 漂白液时, B 液应尽量选取 KBr 或 NaCl 及适当的 B 液与 A 液的比率。
- 3) 卤化银明胶后处理过程中,漂白液温度也是一个关键因素。经过一系列的实验,我们发现,用 HRSH- Γ 材料制作卤化银明胶时,漂白液的合适温度应为 20°C 左右。在此温度下易获得高衍射效率、低噪声卤化银明胶全息图。

参 考 文 献

- 1 W. R. Graver, J. W. Gladden, J. W. Eastes. Phase holograms formed by silver halide (sensitized) gelatin processing. *Appl. Opt.*, 1980, **19**(9): 1529~ 1536
- 2 B. J. Chang, K. Winick. Silver-halide gelatin holograms. *Proc. SPIE*, 1980, **215**: 172~ 177
- 3 Wang Guoding, Zhu Jianhua, Guo Lurong. Spatial frequency response of silver halide gelatin holograms. *Chinese Journal of Lasers*. Chinese J. of Lasers (中国激光), 1995, **A22**(10): 788~ 792 (in Chinese)
- 4 Zhang Weiping, Pang Lin, Guo Lurong. New silver halide sensitized gelatin material: the influence of bleaches on holograms. *Proc. SPIE*, 1996, **2866**: 450~ 453
- 5 A. Fimia, A. Belendez, I. Pascual. Influence of R-10 bleaching on latent image formation in silver-halide sensitized gelatin. *Appl. Opt.*, 1992, **31**(17): 3203~ 3205

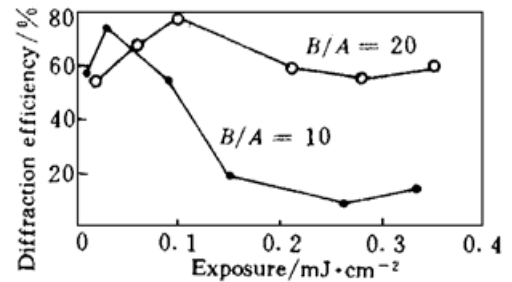


图 3 1000 lines/mm SHSG 透射光栅以 KI 为 R-10 漂白液的 B 液时,在不同 B/A 比率下,衍射效率随曝光量的变化曲线

Fig. 3 Variation of the diffraction efficiency with exposure for unslated transmission gratings of 1000 lines/mm with R-10 of solution B of KI, for different values of ratio B/A

- 6 P. Hariharan, C. M. Chidley. Rehalogenating bleaches for photographic phase holograms: the influence of halide type and concentration on diffraction efficiency and scattering. *Appl. Opt.*, 1987, **26**(18) : 3895 ~ 3898
- 7 P. Hariharan. Silver halide sensitized gelatin holograms: mechanism of hologram formation. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(13) : 2040~ 2042

Influence of Rehalogenating Bleaches on Silver Halide Sensitized Gelatin Holograms

Pang Lin Zhang Weiping Guo Lurong Tang Jiyue Xu Ping
(*Information Optics Institute, Sichuan University, Chengdu 610064*)

Abstract Silver halide sensitized gelatin holograms were derived from a new silver halide material. With different alkali halide components A in B solution and different concentrations (the ratio B/A), experiments were carried out about the bleaching effect with R-10 bleach bath on processing for silver halide sensitized gelatin holograms. A high diffraction efficiency of 81% was achieved. Some observations are discussed.

Key words diffraction efficiency, silver halide sensitized gelatin, bleach