

重铬酸盐-聚乙烯醇作为全息实时记录材料的研究及应用

傅子平 张菊芹 徐大雄
(北京邮电学院应用物理系)

提 要

本文报道了将重铬酸盐-聚乙烯醇用作全息的实时记录介质的新发现。这种感光材料的分光感和分辨率同重铬酸明胶不相上下,衍射效率可达30%左右。其独特之处是能够实时显影、原位用热或光定影,用它制作的全息图还具有耐高温、耐潮湿和不发霉等优点。文中分析了重铬酸盐-聚乙烯醇的感光成像机理和全息记录特性,最后还给出了这种材料在实时干涉计量、全息存贮及特征识别三个实验中运用的结果。

一、引 言

重铬酸盐和高分子聚合物组成的体系是一种古老而现在又仍为广泛用于制版的感光材料,而把其中之一重铬酸明胶(DCG)作为全息记录介质仅仅是十几年前的事^[1]。由于DCG具有衍射效率高、散射小、曝光量适中和能重复处理等特点,使这种感光材料重新受到了重视。文献[2]报道了蓝色激光(4880 Å)记录;红色激光(6328 Å)再现的DCG实时记录方法。而对于DCG或其同族重铬酸盐-聚乙烯醇(DC-PVA)较完善的全息实时记录方法至今尚未见过报道。本文首次提出用DC-PVA作为全息记录介质,实时记录振幅-位相混合型全息图。并试图对DC-PVA的实时显影和原位于法定显影特性从感光成像机理上加以解释,给出实验结果中。

二、感光成象机理

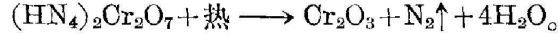
重铬酸盐本身并没有感光作用,只有和明胶、聚乙烯醇之类的水溶性高聚物混合配成乳剂才有感光作用。DC-PVA感光材料中的成膜剂是含有羟基的线性聚合物聚乙烯醇 $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$,常用的敏化剂是重铬酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

DC-PVA感光层在光作用之处能引起分子交联发生两种变化:由溶于水变得不溶于水而硬化;由浅黄色变为红棕色。所谓硬化即感光层改变了它原有的粘性、折射率和水溶性。关于硬化的机理曾有多种解释但都不太明确,现在较一致的看法是感光层中的重铬酸盐,在光的作用下由六价正铬离子 Cr^{6+} 被还原为正三价的铬离子 Cr^{3+} ;与此同时重铬酸盐见光分解出氧原子,PVA中的羟基被氧化为羰基^[3];而 Cr^{3+} 恰好具有和羰基中的氧元素

上的孤对电子形成配位键的能力,使聚合物链发生交联成为不溶性的网状结构。所以,DC-PVA 所记录的干涉条纹是按折射率和颜色的变化分布的。

DC-PVA 的感光原理为氧化-还原反应,重铬酸盐是强氧化剂,PVA 是还原剂。

感光后的 DC-PVA 若遇到热辐射,可以使未感光区域和感光区域剩余的 Cr^{6+} 继续被还原为 Cr^{3+} ,其反应如下:



重铬酸铵被分解成水等物质而失去敏化作用,从而完成对 DC-PVA 的定影。定影的速度正比于热辐射的温度;定影的程度随 DC-PVA 的硬化颜色而定。温度越高,定影越快;颜色越深,定影越透。在热定影中,由于重铬酸铵能分解出水及感光层含有微量的水,强烈的热辐射又导致感光层迅速脱水,在曝光区与未曝光区之间形成裂隙^[4],从而加大了对 DC-PVA 曝光时形成的折射率调制度。结果使得感光层中按颜色分布的像消失了,而按折射率分布的像却增强了。

另外,用非相干光(如氙灯)照射 DC-PVA,也可以使感光层硬化变为红棕色,达到定影的目的。关于用非相干光定影的机理还有待于进一步探讨。

三、全息记录特性

1. 感光特性 光化定律表明,只有被体系吸收的光才能引起体系的光化学反应。因此

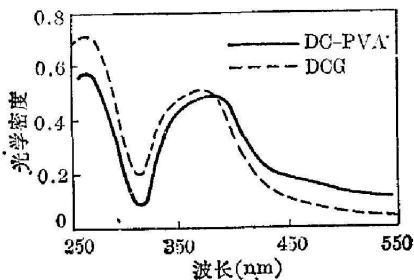


图1 DC-PVA 的分光感度

Fig. 1 Spectral sensitivity of DC-PVA

可以根据体系对光吸收的情况来研究其感光性。图1是 DC-PVA 和 DCG 的分光感度的测定曲线。DC-PVA 和 DCG 感光层能有效地吸收紫外、紫及蓝光,感光区间是相当宽的,但并不均匀。在 450~550 毫微米区间,两者的感光速度均在低值区,只是 DC-PVA 比 DCG 下降的缓慢并稍高于 DCG。

2. 平均透射率 T_a 它定义为

$$T_a = \sum_{j=1}^N (I_1 + I_0)_j / N I_i,$$

这里 I_0 是零级光强, I_1 是一级衍射光强, I_i 为入射光强, N 是记录全息图的数目。热定影后 DC-PVA 全息图的平均透射率大约是 42%, 若于板前后表面的反射损失大约是 7%, 则平均吸收率大约是 51%。这表明用 DC-PVA 实时记录的全息图是振幅-位相混合型的。显然吸收率的多少依赖于敏化剂的浓度和感光层的厚度。

3. 衍射效率 η 它定义为

$$\eta = I_1 / I_i,$$

随着曝光能量的增加, η 最初随之增加,而后趋于恒定。如图2所示,图中给出了三条 η - E 曲线,其中热定影的温度为 200°C, 时间大约是一分钟;光定影的照度为 50,000 Lux, 时间为 2 分钟左右。而热定影 DC-PVA 的衍射效率最高,光定影 DC-PVA 的衍射效率次之,热定影 DCG 的衍射效率最低。图3表明了不同敏化剂浓度对 η 的影响,在重铬酸铵析出浓度以下,浓度增加, η 增大。图4是不同物光与参考光之比 K 对 η 的影响曲线,减小 K 就

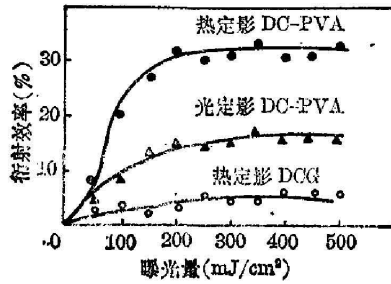


图 2 热、光定影 DC-PVA 的衍射效率及热定影 DCG 的衍射效率

Fig. 2 Diffraction efficiency as a function of exposure for real-time recorded holograms in DC-PVA and DCG plates

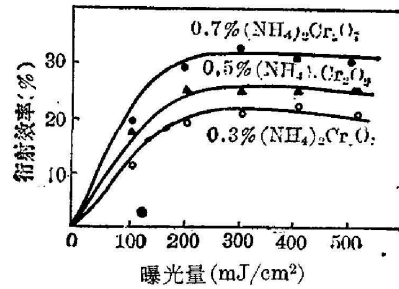


图 3 重铬酸铵浓度对衍射效率的影响

Fig. 3 Diffraction efficiency as a function of sensitizer

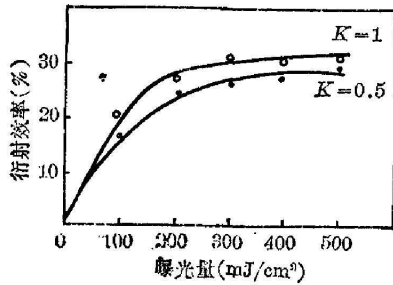


图 4 K 率对衍射效率的影响

Fig. 4 Effect of K ratio, or beam ratio on diffraction efficiency

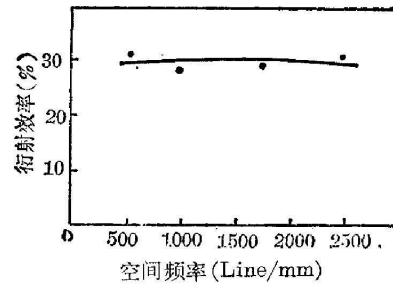


图 5 DC-PVA 的空间频率响应

Fig. 5 Spatial frequency response of DC-PVA

降低了 η , 但并不影响初始感光灵敏度。

4. 空间频率响应 DC-PVA 的空间频率响应曲线如图 5 所示。在实验误差里, 衍射效率完全与空间频率无关。

5. 环境的稳定性 未感光的 DC-PVA 和 DCG 一样, 由于暗反应的存在, 不能长期保存, 但在低温 (4°C) 条件下, 可以抑制暗反应的速度。经热定影后的 DC-PVA 完全失去了

表 1 DC-PVA 全息光栅耐温抗湿实验结果

Table 1 Experimental results of heat and damp resistance of DC-PVA holographic grating

抽样样品编号	光栅频率 (Line/mm)	衍射效率 (%)		
		热定影后	120°C 烘烤 4 小时	50°C 水浸泡 4 小时
1#	500	22.5	24.3	24.2
2#	800	27.5	27.1	27.8
3#	1300	32.5	30.0	30.0
4#	1800	22.5	28.6	23.3
5#	2500	30.0	30.1	30.0

亲水性, 具有耐高温、耐潮湿和不发霉的优点。表 1 的数据表明, 在温度为 120°C 烘箱中放置 4 小时, 又在 50°C 的热水中浸泡 4 小时后, DC-PVA 全息光栅的衍射效率几乎没有变化, 这是 DCG 和银盐材料所无法相比的。

四、实验结果

DC-PVA 具有实时显影、原位定影和分辨高等优点, 这使它特别适合于在全息干涉计量、全息信息存贮和光学信息处理等工作中使用。下面简单介绍由表 2 制作的 DC-PVA 全息干板及处理方法所得到的几个实验结果。

表 2 DC-PVA 全息干板的制备与处理

Table 2 The preparation and processing of DC-PVA holographic plates

步 骤	目 的	方 法
1	配 乳 剂	6.6%PVA 为甲液; 10% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为乙液, 使用时, 甲液:乙液=9:1, 水溶(50°C)搅匀
2	涂 布	涂量, 0.04 ml/cm ² , 温度 50°C, 棒涂法
3	干 燥	水平、无尘放置, 20°C 下干燥 24 小时, 低温(4°C)存放
4	曝 光	Ar ⁺ 激光器, 4880 Å 波长, 曝光量 > 100 mJ/cm ²
5	定 影	热辐射, 温度 200°C, 约 1 分; 或光照, 照度 5 万 Lux, 约 2 分

1. 实时干涉计量 这个方法^[5]在工业上常用于材料或工件进行无损检验。观测时用加热、加压或其它方法使物体相对于记录时刻发生微小的变化通过干涉图形显示出来。此法的优点在于能实时观测, 但用银盐片等湿法显影记录介质时有两个困难不易克服, 一是很难实现全息图的准确复位, 二是湿法显影后乳剂层的收缩引起再现波前的畸变。而 DC-PVA

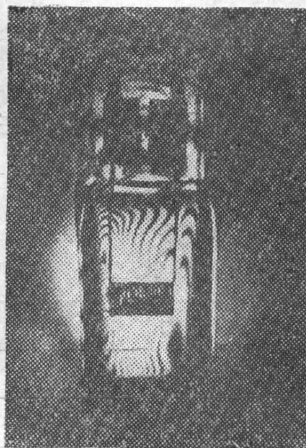


图 6 250 W/24 V 卤素灯泡的单曝光
实时干涉全息图像

Fig. 6 Single-exposure real-time holographic interferogram of a 250 W/24 V halogen lamp operating at partial power

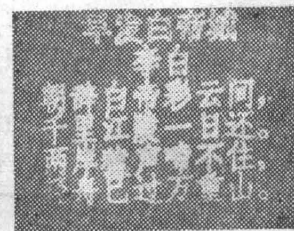


图 7 全息存贮的
再现像

Fig. 7 Reconstruction image of holographic information storage

就能克服上述两个困难, 适合于实时干涉计量。图 6 是一溴钨灯泡在加上电压前后实时干涉的结果, 灯丝周围的条纹表示灯泡内气体密度的变化。

2. 全息信息存贮 这是光存贮技术中有希望实现高速度、大容量信息存贮的途径, 可用于图书、资料及文件等的存贮。以银盐底片作为记录介质时, 信息存贮只能是直读式的。而用 DC-PVA 为记录介质, 采取存贮点光定影的方法, 不仅能读出信息也可以随时存入信息。图 7 是信息以傅氏变换全息图形式存贮在 DC-PVA 干板上的重现像。

3. 特征识别 在光学信息处理领域中, 空间匹配滤波技术^[6]一直是人们关注的一项能应用于特征识别的方法。其成功的关键是匹配滤波器在空间频域平面上的精确复位程度。用图 8(a)所示的一个光字做它的匹配滤波器, 在整个图像输入时, 就能得到图 8(b)表明的相关输出亮点, 说明输入图像中有四个光字, 且由亮点的位置可判断出光字的位置。用 DC-PVA 干板制作的匹配滤波器不必担心复位问题。

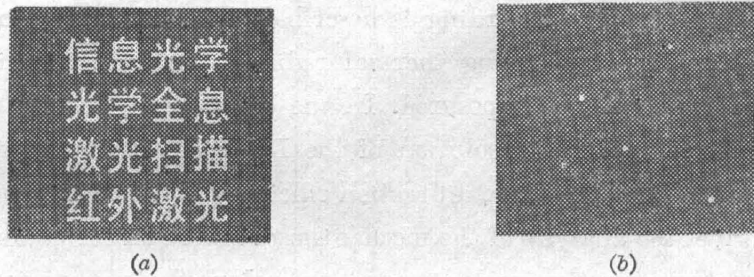


图 8 特征识别的实验结果

Fig. 8 Experimental result of character-recognition

五、结 束 语

上述的讨论及实验说明, DC-PVA 能作为全息实时记录材料使用, 并且有一定的实用价值。但作为一种比较理想的全息记录材料, 还有一系列工作尚待深入研究。如用光、热定影 DC-PVA 的详细机理。为了缩短热定影时间, 采用导电玻璃作为衬底的电热法工作正在研究阶段。另外, 还要克服 DC-PVA 全息底片保存时间短(暗反应引起), 感光灵敏度低(为天津 I 型全息板的 100 倍左右)和光谱灵敏度差(对红光不感光)等缺点。

作者对王本、王艳乔和吴弼唐同志的热情帮助, 谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] T. A. Shankoff; *Appl. Opt.*, 1968, **7**, No. 7, 2101.
- [2] S. Calixto, et al.; 1983 *Annual Meeting. O. S. A., Holography II*, 38
- [3] B. Duncalf, A. S. Dunn; *J. Appl. Polymer. Sci.*, 1964, **8**, No. 7, 1763.
- [4] Curran. R. K, T. A. Shankoff; *Appl. Opt.*, 1971, **10**, No. 10, 2551.
- [5] C. M. Vest; *Holographic Interferometry*, (John Wiley & Sons, New York 1978).
- [6] J. W. Goodman; 《傅里叶光学导论》, (詹达三等译, 科学出版社, 1976), 201.

The study and application of dichromated-polyvinyl alcohol as real-time holographic recording material

FU ZIPING ZHANG JUQIN HSU DAHSIUNG

(Department of Applied Physics, Beijing Institute of Posts & Telecommunications)

(Received 4 June 1984; revised 20 July 1984)

Abstract

A new holographic recording material-dichromated-polyvinyl alcohol (DC-PVA) used in real-time holographic recording is described. This material can be real-time developed easily, and fixed by using thermal radiation or light illumination at the very position in which it was exposed. In the experiment, some amplitude-phase holograms have been made. The resolution of the DC-PVA is approaching to that of dichromated gelatin (DCG), and the diffraction efficiency obtained is about 30%.

This paper gives the analysis of the mechanism of hologram formation in DC-PVA and holographic characteristics, and discusses several promising applications such as real-time interferometry, information storage and character-recognition. The experimental results and photos are presented in the paper.