稀释显影银盐全息片的光学和光谱特性*

张春平 张光寅 李增发 刘治山 (南开大学物理系)

提 要

本文介绍了稀释显影银盐全息片的光学和光谱特性的实验和理论研究,阐明了稀释显影全息片的优良特性的机理。

一、引 言

稀释显影银盐全息片是一种具有高达 40% 的衍射效率,高的信噪比和良好的光稳定性 的全息片^[1~5]。由于这种全息片的特性好和处理方法简单而有广泛的用途。一般的原液显 影的振幅型全息片呈现灰黑色,稀释显影的银盐全息片则呈现鲜艳的桔黄色或橙红色。稀 释显影全息片的这些优异特性引起了人们很大的兴趣。关于稀释显影全息片的一些特性的 测量已有报导^[5],但是还没有关于产生这些优异特性的物理机理的报导。我们用光谱等实 验方法研究了它的光学和光谱特性等,并利用有效介质理论进行了计算和分析,基本上弄 清了稀释显影全息片具有好的特性的机理。实验所用的显影液配方与文献[5]类似,稀释 倍数一般为 10 倍,所用的全息干板为天津 I 型全息干板和中国科学院计算技术研究所的 HEP-BAI 型全息干板,全息板的乳胶层的厚度约为 6 µm。

二、银的判定与银颗粒大小的测量

由于稀释显影的银盐全息干板呈现鲜艳的桔黄色和橙红色,所以人们最初曾猜测,这种 颜色是否是乳胶中生成某种银的络合物引起的。为了判定稀释显影全息板中所含的是银还 是它的络合物,我们进行了以下的测试:(1)利用转靶 X 光衍射仪对这种乳胶进行物相分 析;(2)把这种乳胶放入硝酸中生成白色的硝酸银;(3)乳胶的光谱特性的测量。由这些测试 可以确切地判定稀释显影全息片中所含的是银。

为了研究稀释显影全息板的光谱特性和分析银颗粒对光的散射作用的大小,我们利用 电子显微镜分别测量了普通显影和稀释显影全息板中的银颗粒的大小,如图1所示。普通 原液显影所形成的银颗粒聚集成丝条状,其线度约为0.1μm。因为大的银颗粒强烈地吸收 和散射可见光,所以普通显影的全息板呈现灰黑色。由于稀释显影液具有高的分散作用以 及能减低银粒子的聚集速度,所以形成的银颗粒的尺寸非常小,它们的电子显微镜的照片如

* 中国科学院科学基金资助的课题;

本文为 '83 ICL (中国,广州)论文,其部分内容曾在"凝聚态物理及其应用新年学术讨论会"(1983年,北京)上宣读。

收稿日期: 1983 年 4 月 28 日; 收到修改稿日期: 1983 年 10 月 11 日

光学学报

图 1(b)和(c)所示,它们的形状一般为直径为 0.01~0.03 µm 的小球。由小颗粒散射理论 可知^[6],散射强度与颗粒半径的六次方成正比,当颗粒直径小于波长的 1/20 左右时,对于我 们所考虑的问题中的散射光强度可以忽略不计。因此透射光谱下凹区和全息板的颜色变化 不是散射引起的而是吸收产生的。由此也可以解释稀释显影全息板具有低的散射噪声和高 的信噪比的特性。



图 1 银颗粒的电子显微镜照片。 (a) 普通显影(天津I型); (b) 稀释显影(天津I型); (c) 稀释显影(HEP-RAI型),放大倍数为 57000× Fig. 1 Electron micrograph of silver particles

三、光谱特性的测量

利用分光光度计和光声光谱仪(OAS40型)测得稀释显影全息片的紫外-可见区的透射 光谱和光声吸收光谱,如图2所示。曲线1为不含银的明胶(未曝光的板经显影和定影处理)。



图 2 稀释显影全息片的透射光谱和光声吸收光谱 Fig. 2 Transmission spectra and photoacoustic absorption spectra of dilute developed holographic plates 的透射光谱。说明其透过率在可见区基 本上保持不变;为了消除全息板的玻璃 基片在紫外区的强的吸收的影响,我们 把全息片的乳胶膜贴到石英片上进行透 射和吸收光谱的测量。曲线2,3和4分 别为不同曝光量下的全息片的透过率曲 线;曲线5为光声吸收光谱曲线。由图2 可看出,这两种光谱反映的光谱特性是 一致的,即透射光谱的下凹区与吸收光 谱的吸收带的位置是相同的,在4000~ 5000 Å 之间有一较宽的透过率下凹区, 在波长短于2800 Å 的区域是强吸收区。 这也说明透过率下凹区是由吸收产生的 而不是散射产生的。本文测得的稀释显

4 卷

影全息片的透射光谱与含有银微粒的水^[77]和含有银微粒的玻璃^{[80}的透射光谱特性类似。 另外,我们还发现同一块全息片,干的片和湿的片(在水里浸泡一会)的颜色有明显的差别,湿的片的颜色变浅。我们测量的干的和湿的全息片的透射光谱和吸收光谱如图 8 所示。

438

在图 2 中,随着曝光量的不同,透射下凹区的中心位置几乎不变,只是下凹区的长波边随曝 光量增加向长波方向移动。 与干的片相比,湿的全息片的透射光谱的下凹区整体向短波方 向平移,在光声吸收光谱中,也同样显示出吸收带的平移,产生这种十分奇特的变化的原因 将在后面讨论。



图 3 干的和湿的全息片的透射和吸收光谱 Fig. 3 Transmission and absorption spectra of dry and wet plates

四、计算的有效介质的光谱特性

在稀释显影的全息片中的银微粒在透明的明胶中是呈岛状分布的,且对可见光的散射 作用可忽略。因此,我们可把光波与含有银微粒的明胶的相互作用处理为光波与银微粒和 明胶组成的有效介质的相互作用。当银与明胶的体积比约为百分之几时,有效介质的介电 函数 ё可以利用 Maxwell-Garnett 有效介质理论⁽⁹⁾ 来计算

$$[\tilde{\varepsilon}(\omega) - n_0^2] / [\tilde{\varepsilon}(\omega) + 2n_0^2] = q [\varepsilon(\omega) - n_0^2] / [\varepsilon(\omega) + 2n_0^2], \qquad (1)$$

式中 $\varepsilon(\omega)$ 是银的介电函数, n_0 为明胶的折射率(在可见区近似为常数), q 为"填充因子", 即银微粒与明胶的体积比。银的复介电函数可以写成实部和虚部的和 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, 有效介质的有效介电函数 $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ 也可以写成实部和虚部的和 $\tilde{\varepsilon}(\omega) = \tilde{\varepsilon}_1(\omega) + i\tilde{\varepsilon}_2(\omega)$ 。将这些 式子代入公式(1)可得到

$$\tilde{\epsilon}_{1} = \frac{n_{0}^{2}(s_{1}^{2} + s_{2}^{2})(1-q)(2q+1) + s_{1}n_{0}^{4}(4q^{2} + q+4) + 2n_{0}^{6}(1-q)(q+2)}{(s_{1}^{2} + s_{2}^{2})(1-q)^{2} + 2s_{1}n_{0}^{4}(1-q)(q+2) + n_{0}^{4}(q+2)^{2}},$$
(2)

$$\tilde{\epsilon}_{2} = \frac{9n_{0}^{*}q\epsilon_{2}}{(\epsilon_{1}^{2} + \epsilon_{2}^{2})(1-q)^{2} + 2\epsilon_{1}n_{0}^{2}(1-q)(q+2) + n_{0}^{4}(q+2)^{2}} \, (3)$$

有效介质的复折射率 $\tilde{N} = n + ix$, $n \to \lambda$ 分别为有效介质的折射率和消光系数且有如下关系:

$$\varkappa^{2} = \frac{1}{2} \left[-\tilde{\varepsilon}_{1} + \sqrt{\tilde{\varepsilon}_{1}^{2} + \tilde{\varepsilon}_{2}^{2}} \right], \tag{4}$$

$$n = \tilde{\epsilon}_2 / 2\varkappa_o \tag{5}$$

光通过有效介质的透过率 T 可写为:

$$T = \exp\left[-\frac{4\pi}{\lambda} \varkappa d\right] - R - \alpha, \tag{6}$$

式中 λ 为真空中的光波长, d为全息板的乳胶层的厚度, R是由全息板的两个表面引入的





反射损失, α 为基片玻璃和明胶 引入的 吸收损失。利用文献[10]中给出的银的 ε_1 和 ε_2 的实验数据以及公式(4)~(6), 用计算机计算出取不同的 q, d和 n_0 时 对应的 n, κ 和 T 随波长的变化。 q 值 的大小反映曝光量的大小。图 4 中示出 乳胶层厚度 $d=6\mu$ m, $n_0=1.5$ 时对应 于三种 q 值的有效介质(全息片)的透射 光谱。图 5 给出 q=0.008和 $n_0=1.55$ 时 对应于不同 d 值的全息片的透射光谱。 图 6 示出 q=0.008和 $d=6\mu$ m 时对应 于不同 n_0 的全息片的透射光谱。

由图 4 和图 5 可以看出,当 q 或 d 增加时都引起透射率的整体下降,而 q 和 d 的变化几乎不改变透射下凹区的中

心位置,这与图 2 中的实验曲线的变化规律是一致的。 no 的变化将引起透射光谱下凹区和 它的中心位置发生平移。当 no 增加时,引起透射光谱下凹区向长波方向平移。 no、q 和 d 的 改变对位于 3300 Å 附近的透射峰位置几乎没有什么影响,而 q 和 d 的改变对这个峰的大小 有影响。



由上述测量和计算的透射光谱和吸收光谱可以解释不同条件下得到的全息片的颜色变化的原因。当用白光照射全息板时,由于蓝光和绿光成分被吸收,所以全息板的颜色主要由白光的剩余成分黄光和红光的透过率所确定。由测量和计算的透射光谱可看出,当曝光量 增加,即明胶中的银含量增加时,透过率下凹区的长波边向长波方向移动,透射光中黄光成 分减少,主要是红光成分,因而板呈现橙红色。当曝光量减少,透过率下凹区的长波边向短 波方向移动,透射光中的黄光成分增加,且由于人眼对黄光的灵敏度比红光高,所以这时的

全息板呈现桔黄色。由图 6 中示出的透射 光谱下凹区随 no 减小而向短波长移动的 特性可以解释为由水浸湿的稀释显影全息 板的颜色变浅和图 3 中示出的干的和湿的 全息板的透射光谱下凹区的平移。当全息 片在水中浸泡后,由于水分进入明胶中引 起明胶溶胀,厚度 d 有所增加(银的填充因 子碱小)和明胶层的折射率变小。d 的增加 与 q 的减小的作用是相互抵消的。净影响 是含水的明胶层的折射率减小引起透射光 谱下凹区向短波方向平移(见图 6),这时 黄光透过率增加,所以全息片由干时的橙 红色变为黄色。

图7给出了计算的透射光谱与测量的



透射光谱的比较。由图可以看出,在从紫外到近红外的很宽的光谱范围内二者基本是一致的。这说明利用 Maxwell-Garnett 有效介质理论能够描述稀释显影全息片的光谱特性。

五、有效介质的折射率变化的计算与测量

利用公式(5)计算了稀释显影全息片的折射率随波长的变化。图8和图9分别示出了 no=1.5和q=0.006时全息片的折射率随波长的变化。由干涉条纹产生的全息图表现为明 胶中银含量的空间调制。从图8中可看出,含有银微粒的明胶(曝光区)的折射率在可见区大 于不含银的明胶的折射率,对于全息图的再现波长(6328Å),折射率的增加一般为1~4%。 这就从理论上说明了稀释显影全息图表现为折射率的空间调制即为位相型,因而有高的 衍射效率^[11]。显然在波长小于4200Å的可见,区折射率的增量变大而有利于增加折射率 的空间调制度,但是透过率迅速减小,也就不能得到高衍射效率的全息图。当q值增加时, 折射率的空间调制度加大,因而衍射效率随之增大,但随着q的增大,透过率减小又会使衍 射效率降低。因此,当q增加到一定数值后,衍射效率基本保持为常数,在文献[5]中已报导 了这方面的实验结果。

为了从实验上证实这种稀释显影全息片是位相型的和测量折射率的变化量,我们利用 干涉方法测量了不同曝光量下的曝光区和未曝光区的折射率差。在曝光区和未曝光区的交 界处,由于折射率突变而引起干涉条纹发生明显的弯曲,如图 10 所示。由弯曲量和测量用



图 8 对应不同 q 值的折射率随波长的变化 Fig. 8 Refractive index vs. wavelength for different q 图 9 对应不同 no 值的折射率随波长的变化 Fig. 9 Refractive index vs. wavelength for different no

以及产生的折射率的变化与相应的计算值列于表1中。测量的透过率低于计算值是由于乳



图 10 由折射率的差引起的干涉条纹的弯曲 Fig. 10 Bend of interference fringes caused by refractive index difference

表 中。 测量的透过率低于计算值定由了 孔 胶本身和处理过程中产生的污染物引起吸收 的增加造成的。表中测量的全息片的 g 值是 根据原子吸收法测定的一系列颜色的全息片 的 g 值估计的。

由上述的实验和理论计算结果可知, 全 息图在再现波长处(6328Å)还有一定大小的 吸收,所以利用稀释显影产生的全息图不是 纯位相型而是以位相型为主的混合型全息 图,因此也就决定了它的衍射率不可能象纯 位相型的厚全息图那样高。

另外,稀释显影全息片中所含的是中性银原子,因此它的光稳定性好,可以长期保存。在表 1

q(%)	$\Delta N = N - n_0$		T(%).		近 4
	测量值	计算值	测量值	计算值	圆, 包
0.38	0.0205	0.0208	70	78	黄
0.67	0.0319	0.022	66.8	74	枯黄
1.36	0.0392	0.049	60	70	橙红

某些利用漂白方法形成的位相型全息片中,折射率的空间调制是卤化银产生的,所以光稳定 性差。

六、有效介质的吸收带

根据银的电子能带结构理论^[12]可知,在光子能量大于 4 eV 的紫外区的强吸收带是由 银中的束缚的"d"电子的带间跃迁产生的,所以明胶折射率的变化对这一部分的光谱特性影 响不大。

在 4000~5000 Å 的吸收带是银中的自由电子和周围介质明胶所形成的等效罗伦兹 振子的吸收引起的。等效罗伦兹振子的谐振频率(对应吸收频率)是由介质的 介 电性质 决定 的,当改变明胶的折射率时将引起等效罗伦兹振子的谐振频率,因而引起透射下凹区的平移。当全息片的 q 和 d 变化时,反映了银的总含量发生了变化,表现在透射光谱中则是透射 率的大小的整体变化而吸收带的位置变化很小。

总之,根据我们对稀释显影全息片的实验研究和利用有效介质理论进行的计算和分析, 基本解释了这种全息片具有高的衍射效率,低的散射噪声和好的光稳定性的原因。上述的 有效介质理论也适用于利用光解银方法产生的银微粒的全息图^[13]。

参加本工作的还有南开大学的李先宜同志以及商美茹、樊延玉、郭士宜、崔同品等同志, 中国科学院计算所的赵霖、闫书琴和毕显林等,有色金属研究院的苗华伦,天津激光所的 闫松涛、程秀兰和陈文琴,天津纺织工学院 X 光室的部分同志,在此一并致谢。

参考文献

- [1.] Н. Л. Кособокова, Ю. Е. Усанов; ОМП, 1975, **42**, № 12, 57.
- [2] Ю. Е. Усанов, Н. Л. Кособокова и др.; ОМП, 1977, 44, № 9, 15.
- [3] P. H. Hariharan; Opt. Engng, 1980, 19, No. 5 (Sep-Oct), 15.
- [4] 袁维本; 《激光》, 1981, 8, Nc. 1 (Jan), 39.
- [5] 赵霖等; 《物理学报》, 1981, 30, No. 1 (Jan), 143.
- [6] A. G. Emlie, J. R. Aronson; Appl. Opt., 1973, 12, No. 11 (Nov), 2563.
- [7] R. B. Chester et al.; J. Appl. Phys., 1971, 42, No. 7 (Jun), 2818.
- [8] R. H. Doremus; J. Chem. Phys., 1965, 42, No. 1 (Jan), 414.
- [9] J. C. Maxwell Garnett; Philos. Trans. Roy. Soc. (London), 1904, 204, 385; ibid, 1906, A205, 237.
- [10] H. Ehrencich, H. R. Philipp.; Phys. Rev., 1962, 128, No. 4 (Nov), 1622.
- [11] H. Kogelnik; Bell Syst. Tech. J., 1969, 48, No. 9 (Nov), 2909.
- [12] R. H. Morgan, D. W. Lynch; Phys. Rev., 1968, 172, No. 3 (Aug), 628.
- [13] 张静芳等; 《光学学报》, 1983, 3, No. 2 (Mar), 173.

.

Optical and spectral properties of dilute developed holographic plate of silver halide*

ZHANG CHUNPIN ZHANG GUANYIN LI ZENFA AND LIU ZHISHAN (Department of Physics, Nankai University)

(Received 28 April 1983; revised 11 October 1983)

Abstract

This paper presents experimental and theoretical investigation on optical and spectral properties of dilute developed holographic plate. Mechanism on excellent characterestics of the dilute developed holographic plate is explained.

^{*} This paper was a contribution paper of '83 ICL (Guangzhou, China) and part of it was presented at the conference on "Condensed state physics and its applications", in Beijing, 1983.