

全息记录新材料:重铬酸盐-三醋酸纤维素酯*

汪国平 陈其瑞 郭履容

(四川大学信息光学研究所, 成都 610064)

孙慕渊

(湖北咸宁师专物理系, 咸宁 437005)

提 要

本文报道一种新的全息记录材料:重铬酸盐-三醋酸纤维素酯组成的感光介质. 这种全息材料具有较强的实时效应, 较高的衍射效率, 良好的抗潮能力和环境稳定性等特点. 文中分析了这种材料的感光成象机理, 通过实验研究了其全息记录特性, 给出了实验结果.

关键词 全息记录材料, 重铬酸盐-三醋酸纤维素酯, 全息记录特性.

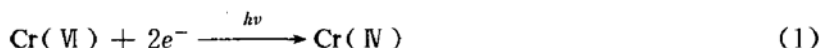
1 引 言

非银盐感光成象体系在全息术及信息处理等领域已显示出卓越的特点. 目前被广泛研究并加以推广应用的有重铬酸盐明胶(DCG)^[1~4], 重铬酸盐-聚乙烯醇(DC-PVA)^[5~6], 光导热塑材料^[7], 以及聚乙烯吡唑^[8]等. 本文报道另一种新的非银盐全息记录材料:重铬酸盐-三醋酸纤维素酯(以下简称重铬酸盐-三醋纤)组成的记录介质. 这种记录介质由作者首次研制成并曾作过初步报道^[9], 迄今为止, 国内外尚未见其他报道.

2 全息图的基本制作过程及成象机理

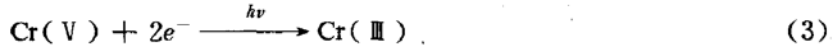
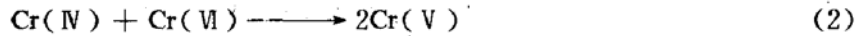
重铬酸盐-三醋纤以普通的三醋酸纤维素酯作为片基. 第一步, 通过表面清洗等预处理过程, 在表面层内引入光化学反应过程即全息图的感光记录过程中所需要的螯合剂(其作用类似于DCG中的明胶). 第二步, 将预处理后的三醋纤片基浸入重铬酸铵水溶液中敏化处理, 使重铬酸铵分子均匀地分布于螯合剂层中, 从而形成了具有一定感光活性的光敏层(该光敏层的厚度可根据需要通过预处理过程的条件如温度, 时间等的选择而控制在2 μm~20 μm的范围内). 敏化后的片基置于室温条件, 暗红灯下自然干燥约30 min. 第三步, 将干燥后的片基先经曝光记录, 再经3%的氢氧化钠溶液处理. 这样, 一张完整的重铬酸盐-三醋纤材料的全息图便制作完成了.

重铬酸盐-三醋纤作为重铬酸盐和高分子聚合物组成的感光体系之一, 其全息图的感光成象过程如以下方程式所示^[10]:

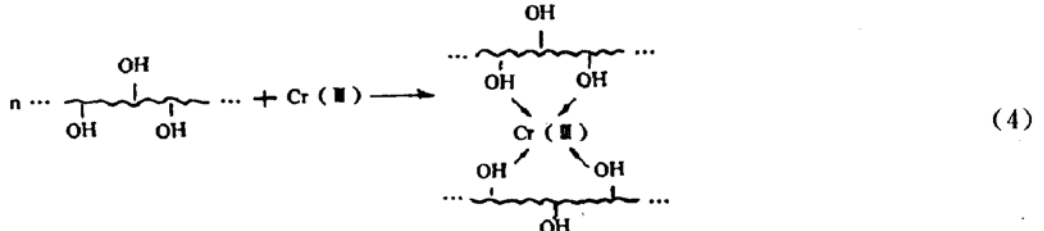


收稿日期:1992年5月13日; 收到修改稿日期:1992年7月6日

* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助.



即光照使重铬酸铵分子中六价的铬离子 Cr^{6+} 经中间产物 Cr^{5+} , Cr^{4+} 还原成三价的铬离子 Cr^{3+} , Cr^{3+} 上的空轨道则与三醋纤中螯合剂长链分子上的配位基团羟基($-\text{OH}$)中的氧原子提供的孤对电子以配位键的形式交联结合,形成网状结构的螯合物.其反应如下所示:



式中 --- 表螯合剂的长链分子.这种网状结构的螯合物使曝光区和未曝光区之间形成一定的溶解度差别和折射率差别,从而形成全息图.显影过程则导致一定强度的表面浮雕调制.

由上可见,重铬酸铵是氧化剂,三醋纤中的螯合剂是还原剂,重铬酸盐-三醋纤全息图的感光成象原理是一种氧化-还原反应过程.顺便指出,重铬酸盐-三醋纤全息图的调制特性在显影前,后是不相同的.显影前是振幅-位相混合型,显影后则是纯位相型*.

3 全息记录特性

3.1 感光特性

只有被材料吸收的光才能引起材料的光化学反应.因此,可根据材料对光的吸收性能来考察其感光性能.重铬酸盐-三醋纤材料的吸收光谱的测试曲线如图1所示.由图1可见,该材料在440nm附近有一较大的吸收.若要使其在红光方向有较强的吸收,则可通过光谱增感处理.

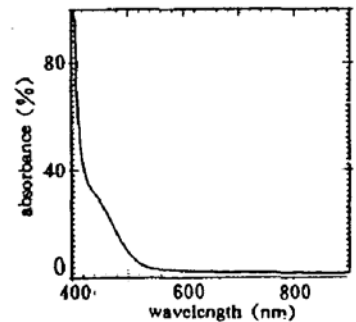


Fig. 1 Absorption spectrum of dichromated-cellulose triacetate within visible light

3.2 实时效应^[11~12]

重铬酸盐-三醋纤材料的实时效应通过测量曝光记录过程中透射光栅的实时衍射效率来进行考察的.衍射效率定义为:

$$\eta = [(I_{+1} + I_{-1})/I_0] \times 100\% \quad (5)$$

式中 I_{+1} , I_{-1} 和 I_0 分别代表+1, -1级衍射光及入射光的强度.由于重铬酸盐-三醋纤在可见光区的吸收主要集中在紫-兰

光区(见图1),因此,实验中用He-Cd激光器的441.6nm的两束平行光记录光栅,而用He-Ne激光器的632.8nm的光对光栅的衍射效率进行实时监测.实验装置如图2所示.光栅空间频率为500ly/mm, L_1 , L_2 分别为He-Cd, He-Ne激光器, H为记录片基, S为光强探测器.测量结果表明,大多数光栅的衍射效率可实时增大到25%,其中最大值可达28%.

图3是该材料的实时全息图的表面沟槽形状的干涉显微镜照片.槽深很浅即浮雕调制能力非常微弱,可忽略不计.该材料的实时全息图的吸收性能,定义全息图的平均透射率 T_0 为:

$$T_0 = [\sum_{j=1}^N (I_{+1} + I_{-1} + I_0)_j / NI_0] \times 100\% \quad (6)$$

* 原理见后.

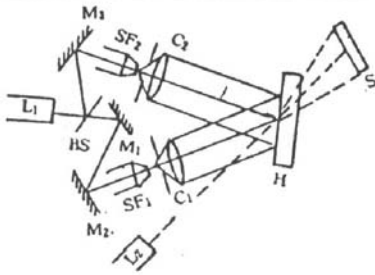


Fig. 2 Experimental set-up of recording and monitoring scheme



Fig. 3 Picture of interference surface microscope of the real time hologram

式中 I_{+1} , I_{-1} , I_0 分别代表 +1, -1 和 0 级衍射光强, I_1 表示入射光强, N 是记录在同一片基上的全息图的数目. 测量结果表明, 由该材料制作的实时全息图的平均透射率为 65%, 设反射、散射等损失约为 5%, 则平均吸收率大约是 30%. 由此表明, 用重铬酸盐-三醋纤制作的实时全息图是吸收调制和折射率调制构成的振幅-位相型混合调制.

3.3 衍射效率

对显影后的全息图的衍射效率进行研究表明, 在重铬酸盐-三醋纤全息图的制作过程中, 敏化过程是十分重要的一步, 敏化液的性质会影响到最终制作的全息图的衍射效率的高低. 目前, 由于该材料的感光灵敏度较低, 因此, 通过真空吸附的复制方式对该材料全息图的衍射效率与敏化液的性质(浓度和 PH 值)之间的关系进行了考察. 曝光光源为 50 W 高压汞灯, 曝光距离约为 20 cm, 母板为漂白银盐全息光栅, 空频为 500 ly/mm, 衍射效率为 25%.

3.3.1 衍射效率与敏化液浓度

敏化液是重铬酸铵水溶液, 其浓度 C (重量/体积) 选择分别为 5%, 10%, 15% 和 20%. 图 4 所示是分别用这种四种浓度的敏化液敏化的片基复制的光栅衍射效率与曝光时间之间的关系曲线. 敏化液浓度不同, 达到各自最大衍射效率所需的曝光时间不同, 浓度越高, 达到最大衍射效率所需的曝光时间越短. 但比较各浓度下所对应的最大衍射效率可知, 最大衍射效率与敏化液浓度无关(见图 5). 因此, 要提高感光灵敏度, 可增大敏化液的浓度(在不致结晶析出的条件下), 但从提高衍射效率来说, 增大浓度是无益的.

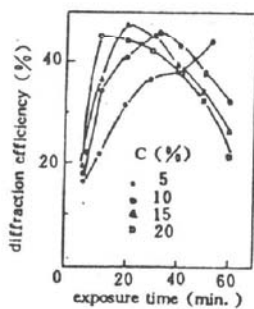


Fig. 4 Diffraction efficiency of dichromated- cellulose triacetate holographic gratings as a function of exposure time

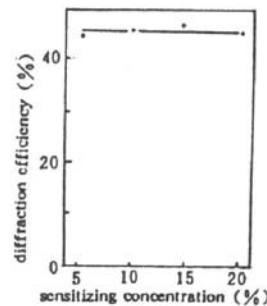


Fig. 5 Diffraction efficiency of dichromated- cellulose triacetate holographic gratings as a function of sensitizing concentration

3.3.2 衍射效率与 PH 值

敏化液的 PH 值是通过滴加浓度为 28% 的氨水来调节的. 实验中将 PH 值分别调节为 5.2, 6.5, 7.5 和 9.5. 以不同 PH 值敏化液处理的片基复制出的光栅衍射效率与曝光时间之间的关系曲线如图 6 所示. PH 值不同, 达到各自最大衍射效率所需的曝光时间不同, PH 值越高, 曝光时间越长. 这可从重铬酸铵水溶液离解平衡的动态过程加以说明. 离解平衡式为^[13]:



当 PH 值增加即碱性增强时,平衡右移, Cr^{6+} 以 CrO_4^{2-} 的形式存在为主,当 PH 值减小即酸性增强时,平衡左移, Cr^{6+} 主要以 $Cr_2O_7^{2-}$ 的形式存在,而 Cr^{6+} 的氧化能力在以 $Cr_2O_7^{2-}$ 存在时比以 CrO_4^{2-} 在形式存在时要强得多,即光照时由 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} 要容易得多.可从下列电极电位加以简单说明^[13](式中 E° 表示电极电位):



可见, CrO_4^{2-} 的氧化能力要弱得多,光敏性因而比 $Cr_2O_7^{2-}$ 的差,即 PH 值高时,感光灵敏度低.

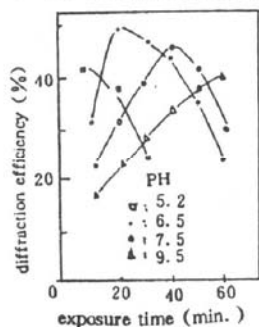


Fig. 6 Diffraction efficiency of holographic gratings as a function of exposure time

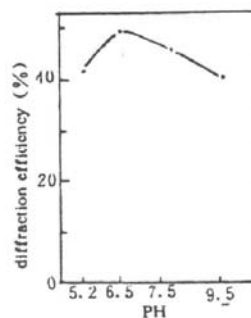


Fig. 7 Diffraction efficiency of holographic gratings as a function of PH

另外,不同 PH 值的敏化液对应的复制光栅的最大衍射效率不同,当 $PH = 6.5$ 时,光栅的衍射效率最高($\sim 50\%$) (见图 7). 因此,要制作高衍射效率的全息图,敏化液的 PH 值不能太高,也不能太低,适于在弱酸性条件下.

经显影处理后的重铬酸盐-三醋酸纤全息图与敏化前的片基的透过率相同. 图 8 所示为显影后的全息图表面槽形的干涉显微镜照片. 比较图 8 和图 3 可见,显影处理显著增强了全息图表面浮雕调制能力,表面沟槽深度达 700 nm 左右.

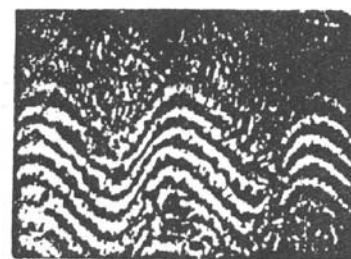


Fig. 8 Picture of interference surface microscope of the developed holograms

由上可见,显影过程使全息图由实时的振幅-位相混合型调制转变成了折射率与浮雕调制的纯位相型.

3.4 环境稳定性

重铬酸盐-三醋酸纤全息图具有良好的环境稳定性和抗潮能力,在相对湿度 (RH) 高于 80% 的环境中,两年多图象不退化^[14];在 $RH > 80\%$ 的环境中,以 120°C 的高温烘烤 2 小时,或在室水中浸泡 24 小时,全息图的衍射效率也不受任何影响. 这是 DCG 等材料所无法比拟的.

4 结 语

重铬酸盐-三醋酸纤作为一种新的全息记录材料具有较强的实时效应,较高的衍射效率,良好的抗潮能力和环境稳定性,强的表面浮雕调制能力. 此外,该材料还具有较强的机械强度,可直接作全息图的模压母板^[15],重量轻,可弯曲,价格低廉,制作工艺简单(不存在涂布过程中的脱胶,变皱等问题)等优点. 因此,可望在全息干涉计量,全息显示,全息光学元件,模压,灯饰及装璜艺术等领域开拓广阔的应用前景. 但作为一种新材料,尚待解决的主要问题是灵敏度较低. 初步实验表明,引入电子供体,改变处理条件等可使其有一定程度的提高. 进一步的工作仍在研究之中,为该材料走向实用创造条件.

对江荣华,张奇志两位同学在实验工作中的帮助表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- [1] T. A. Shankoff, Phase holograms in dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1968, 7(10):2101~2105
- [2] B. J. Chang, C. D. Leonard, Dichromated gelatin for the fabrication of holographic optical elements. *Appl. Opt.*, 1979, 18(14):2407~2417
- [3] B. J. Chang, Dichromated gelatin holograms and their applications. *Opt. Eng.*, 1980, 19(5):642~648
- [4] T. G. Georgekutty, H. K. Liu, Simplified dichromated gelatin hologram recording process. *Appl. Opt.*, 1987, 26(2):372~376
- [5] S. Lelievre, Jean J. A. Couture, Dichromated polyvinyl alcohol films used as a novel polarization real time holographic recording material. *Appl. Opt.*, 1990, 29(29):4384~4391
- [6] 傅子平,张菊芹,徐大雄,重铬酸盐-聚乙烯醇作为实时记录材料的研究及应用. *光学学报*, 1984, 4(12):1101~1106
- [7] 华家宁,一种全息实时记录材料-光导热塑片. *光仪技术*, 1990, 11(2):20~23
- [8] 徐力中,陈旭,史念慈,全息记录的新材料-PUK. *影像科学与实践*, 1992, 1:30~32
- [9] L. R. Guo, Q. R. Cheng, K. P. Wang, Nongelatin dichromated holographic film. *Proc. SPIE*, 1991, 1461:91~92
- [10] P. R. Bontchev, M. Mitewa, P. Russev *et al.*, Solvent effect on the mechanism of chromium(V) complex formation studied by EPR. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, 41:1451~1456
- [11] L. R. Guo, K. P. Wang, Q. R. Cheng, Real-time holographic recording material;NGD. *Proc. SPIE*, 1991, 1555:291~292
- [12] 汪国平,郭履容,陈其瑞,无明胶重铬酸盐全息记录材料及其实时特性. *光学学报*, 1991, 11(10):956~958
- [13] 万裕全,朱梅生,胶印晒版原理,第一版第一次印刷,上海,上海交大出版社,1990,7~14
- [14] L. R. Guo, Q. R. Cheng, K. P. Wang, Primary research on imaging mechanism of NGD. *SCJSHOIP-91*, Frunze, USSR, 1991, 270~273
- [15] L. R. Guo, X. X. Cheng, P. Hsu, Fabricating blazing grating on NGD by photo-chemical etching. *Chin. J. Lasers*, 1992, 1(4):361~366

A new holographic recording material-dichromated cellulose triacetate

WANG Kuoping CHENG Qirui GUO Lurong

(Information Optics Institute, Sichuan University, Chengdu 610064)

SUN Muyuan

(Department of Physics, Xianning Teachers Training School, Xianning 437005)

(Received 13 May 1992; revised 6 July 1992)

Abstract

In this paper, a new holographic recording material; dichromated-cellulose triacetate is presented. The holograms made of this material have stronger real time effect, higher diffraction efficiency, better anti-humidity and environmental stability, etc. Meanwhile, the imaging mechanism is analysed, and the holographic characteristics are studied experimentally.

Key words holographic recording material, dichromated- cellulose triacetate, holographic recording characteristics.