

УДК 535.317.1

© 1992

## ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИАЗОСЛОЕВ ДЛЯ ГОЛОГРАФИИ

*Чураева Л. А., Денисова Н. А., Чураев А. Л., Васильев А. Б.*

Приведены результаты исследования оптических характеристик diazosloev, предназначенных для регистрации амплитудных пропускающих голограмм. Экспериментально достигнутая величина дифракционной эффективности голограмм составляет ~0.7% при величине экспозиции  $4 \cdot 10^{-2}$  Дж/см<sup>2</sup>.

Быстрое развитие практических приложений голографии предъявило широкий спектр требований к регистрирующим средам, используемым для записи голограмм. Особое внимание обращено на бессеребряные материалы, обладающие в ряде случаев уникальными свойствами по сравнению с традиционными галоидо-серебряными голографическими фотослоями [1].

Одной из широко распространенных и наиболее дешевых высокоразрешающих бессеребряных фотографических сред являются diazosloei. На практике этот материал в силу его низкой чувствительности в основном используют для получения вторичных фотошаблонов, а также в полиграфии и картографии [2]. Широкое применение этих материалов обусловлено как дешевизной самого фотослоя, так и простотой и надежностью их химико-фотографической обработки, включая процесс «сухого» проявления [3].

Возможности использования diazosloev для записи голограмм изложены в двух работах, первая из которых посвящена исследованию записи амплитудных голограмм на diazosloях типа Technifax Д8-202 и Д8-402 [4], а вторая — разработке отечественных трехмерных регистрирующих сред, пригодных для записи объемных голограмм [5]. В этих работах было показано, что экспозиция, необходимая для достижения максимальной дифракционной эффективности (ДЭ), превосходит  $10^{-1}$  Дж/см<sup>2</sup>, а величина ДЭ не превосходит 3.2% при записи на пространственной частоте  $1700 \text{ мм}^{-1}$  [4] и 45% при записи во встречных пучках [5].

Настоящее сообщение посвящено исследованию процесса записи голограмм на отечественных diazosloях и оптимизации состава светочувствительной композиции при одновременном сохранении или улучшении ее светорассеивающих свойств. Нами были исследованы diazosloei, полимерным связующим которых являлись поливинилацетатные пластики, такие как поливинилэтилал (ПВЭ) и сополимер винилацетата и поливинилпирролидона (СВАП). В качестве diazosostavlyayushchikh использовались 4-диазо-2,5-диэтоксифенилморфолинборфторид и парадиазодиэтиланилин. При изготовлении diazosloev использовались несколько азосостavlyayushchikh и ряд различных растворителей, составленных из одинарных, двойных и тройных смесей.

Исследования diazosloev были начаты с изучения их спектральных характеристик, так как только наличие поглощения на длине волны записывающего излучения позволяет надеяться на возможность записи информации в исполь-

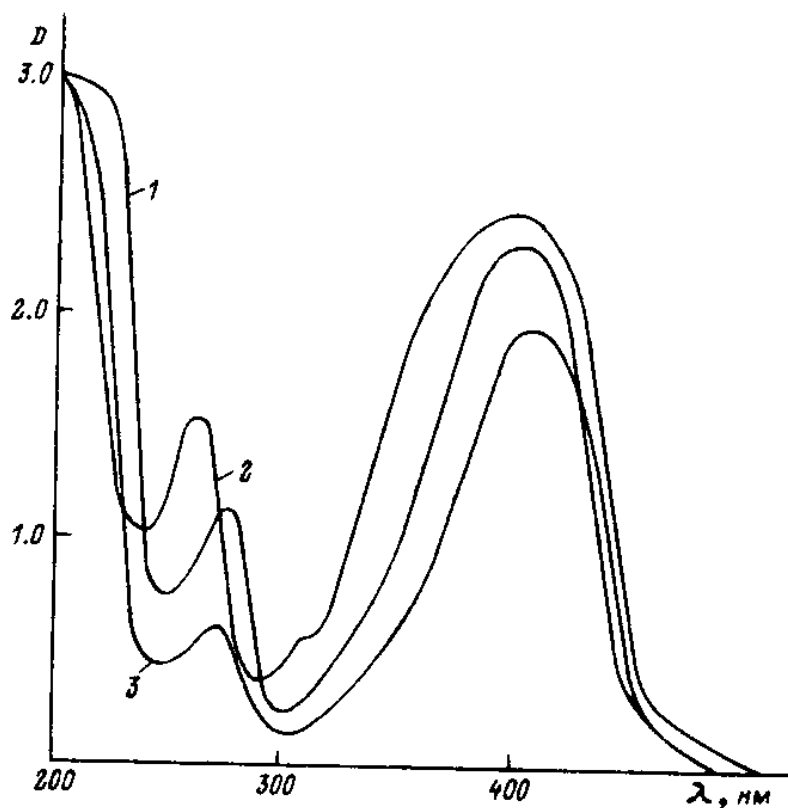


Рис. 1. Кривые поглощения непроявленных диазослоев с различными полимерными связующими. 1 — СВАII-6 (в тройной смеси растворителей), 2 — ПВЭ (в смеси этанол-бутанол), 3 — ПВЭ (в метилэтилкетоне).

зуюмом спектральном диапазоне. Типичные зависимости спектров поглощения для ряда светочувствительных композиций приведены на рис. 1.

Анализ полученных спектральных характеристик различных диазослоев показал, что максимум поглощения непроявленного диазослоя приходится на 400—410 нм при однотипности кривых поглощения, причем на длине волны 440 нм — длина волны использованного в работе для записи голограмм He-Cd-лазера — поглощение диазослоев существенно превосходит поглощение галлоидосеребряных голографических фотослоев и фототермопластиков и достигает при толщине диазокомпозиции 2 мкм — типичной для толщины исследованных в настоящей работе фотослоев — 95%. При увеличении длины волны поглощение быстро падает и практически исчезает при длинах волн, больших, чем 490 нм.

Для получения амплитудных голограмм на диазослоях необходимо, чтобы проявленный фотослой после его засветки картиной интерференции волновых полей обладал измененным поглощением: был прозрачным в тех местах, где на слой подействовало актиничное освещение, и имел высокое поглощение в местах, где на фотослой не действовал свет. Поэтому нами были выполнены исследования спектров поглощения проявленных диазослоев, которые показали, что наиболее широким спектральным поглощением обладает диазослой, азосоставляющей в котором является  $\beta$ -оксиэтиламид 2-нафтол 3-карбоновой кислоты (рис. 2), позволяющий наблюдать восстановленное с амплитудной голограммы изображение на длине волны 630 нм. Остальные диазокомпозиции позволяют восстанавливать амплитудные голограммы в спектральном диапазоне 400—500 нм. Применение различных растворителей при приготовлении диазослоев показало, что они влияют лишь на величину поглощения, не изменяя ход его спектральной зависимости. Использование различных полимерных связующих также меняло только величину поглощения, оставляя неизменным спектральное распределение поглощения по спектру (рис. 2).

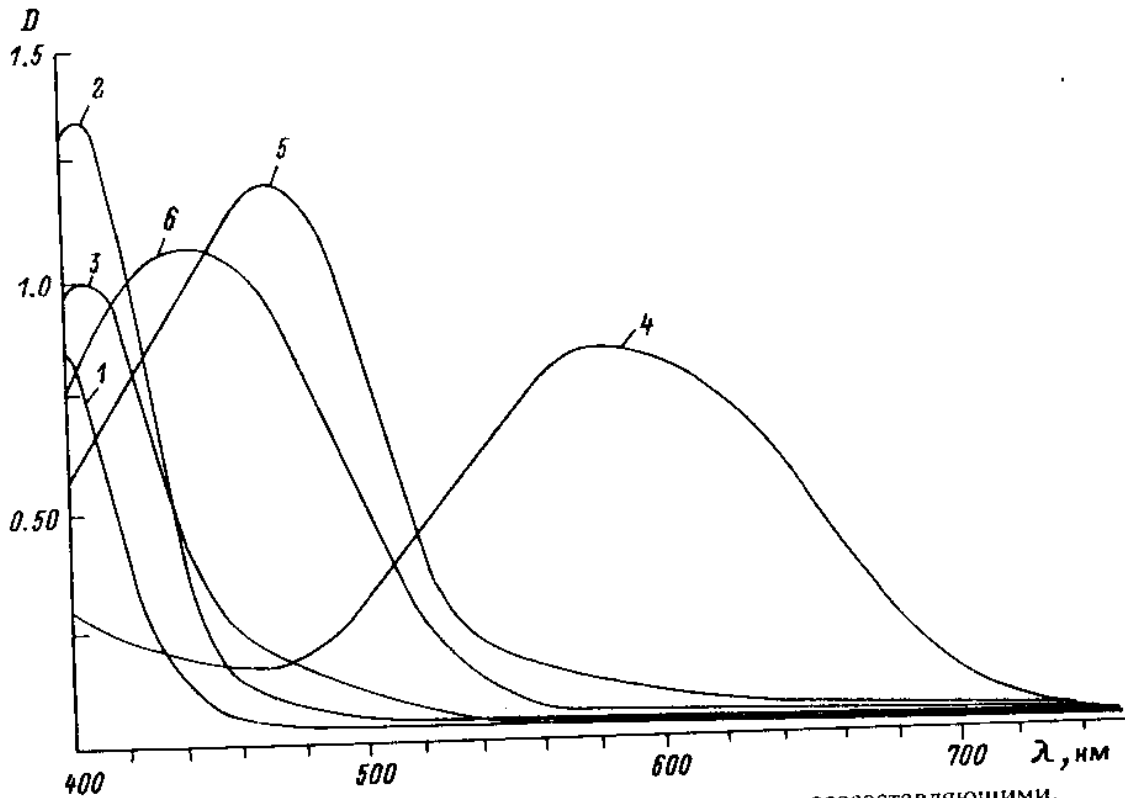


Рис. 2. Кривые поглощения диазослоев с различными азосоставляющими.

В качестве диазосоставляющей — 4- diazo-2,5-диэтоксифенилморфолинборфторид, матрица — 8% ПВЭ в смеси растворителей — этанол-бутанол. 1—3 — непроявленные слои, 4—6 — проявленные слои. В качестве азосоставляющей использовались: 1—4 —  $\beta$ -оксизетиламид-2-нафтол-3-карбоновой кислоты; 2,5 — резорцин; 3,6 — ацетоацетанид.

Для расчета величины ДЭ амплитудных голограмм необходимо знать зависимость амплитудного пропускания от экспозиции, которую можно определить из характеристической кривой фотослоя. Теоретическому обоснованию характеристических кривых диазослоев посвящена работа [6]. Исходя из полученных в этой работе результатов можно показать, что амплитудное пропускание диазослоя может быть представлено в виде

$$T = (1 + (a-1)e^{-bH})^{-1/2},$$

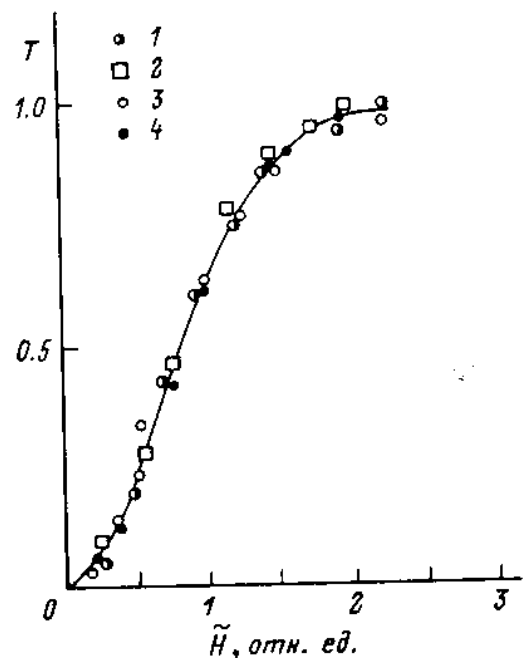
где  $a$  и  $b$  — постоянные величины, характеризующие соответственно поглощающую способность образованного в результате реакции азосочетания красителя без экспонирования (фон) и скорость изменения амплитудного пропускания. Зависимость амплитудного пропускания от экспозиции для ряда диазокомпозиций представлена на рис. 3. При построении экспериментальных данных использовалась приведенная система координат, в которой величина экспозиции выбиралась в соответствии с равенством  $H = bH_0$ , где  $H_0$  — экспозиция, при которой  $bH = H_0$  или величина амплитудного пропускания, нормированного на пропускание при  $H = 0$ , равна 0.63. Амплитуда прошедшего диазослоя пучка света ослабляется в  $e$  раз. Из рисунка следует хорошее совпадение теоретической зависимости (сплошная линия) с экспериментальными значениями (точки). На основе найденных зависимостей амплитудного пропускания от экспозиции в соответствии с результатами работы [7] были выполнены расчеты зависимости ДЭ от экспозиции. Результаты расчетов показали, что величина ДЭ для исследованных диазослоев не превосходит 1.94%, что обусловлено недостаточной величиной плотности почернения в непрозрачных штрихах голографической решетки. Увеличение толщины слоя, ведущее к увеличению плотности почернения и, следовательно, величины ДЭ, не является оптимальным решением с

Рис. 3. Зависимость амплитудного пропускания диазослоев от экспозиции.

Сплошная линия — теоретическая зависимость  $T =$

$$= \sqrt{\frac{1}{1 + (a - 1)e^{-aH}}}. \quad \text{Значки — экспериментальные}$$

значения для различных диазокомпозиций. 1 и 2 — слой состава: матрица 8% ПВЭ, растворители «этанол-бутанол» и «этанол-ацетон», диазо-4-диазо-2,5-диэтоксифенилморфолинборфторид, азо-резорцин (1) и ацетоацетанилид (2); 3 — слой состава: матрица 8% ПВЭ, растворители «этанол-бутанол», диазо-п-диазодиэтиланилин, азо-резорцин; 4 — слой состава: матрица 16% СВАП, растворители «этанол-ацетон» и этанол, диазо-4-диазо-2,5-диэтоксифенилморфолинборфторид, азо-ацетоацетанилид.



точки зрения практических приложений голографии, так как при этом ухудшается чувствительность диазослоя — позитивного материала, которому в этом случае требуется большая экспозиция для просветления [2]. Результаты теоретических расчетов (сплошные линии), приведенные на рис. 4, показывают, что изменение отношения интерферирующих пучков  $M$  при записи голограммы зеркально отражающего объекта приводит к нелинейному падению ДЭ с уменьшением  $M$ , а положение максимума ДЭ не зависит от их отношения при  $M < 0.4$ . На этом же рисунке представлено сравнение расчетов с результатами эксперимента (пунктирные линии). Из приведенных данных следует пропорциональность найденных теоретических и экспериментальных зависимостей (кривые 2 и 5), но при этом наблюдается значительное (до 2.5 раз) расхождение значений ДЭ по абсолютной величине. Точки на кривой 2 получены путем увеличения значений ДЭ, соответствующих отношению максимума теоретической ДЭ к отношению максимальной ДЭ, найденной экспериментально при отношении интерферирующих пучков  $M = 0.5$ . Исследования по записи голограмм на пространственной частоте  $500 \text{ мм}^{-1}$  на диазослоях различных композиций показали, что наилучшие результаты по чувствительности и ДЭ одновременно получены на диазослое, полимерной матрицей которого являются ПВЭ, диазо-4-диазо-2,5-диэтоксифенилморфолинборфторид, азо-ацетоацетанилид. Величина ДЭ голограммы зеркально отражающего объекта на таком слое при  $M = 1:1$  достигает 0.7% при величине экспозиции, равной  $4 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$  (рис. 4).

Последняя существенно меньше экспозиций, необходимых для достижения максимальных ДЭ на фотохромных регистрирующих средах, у которых, как и у диазокомпозиций, наблюдается изменение спектральных характеристик под действием актиничного излучения [8], и близка к величине экспозиции, обеспечивающей оптимальную запись на бихромированной желатине [9].

С целью выявления причин, приводящих к падению ДЭ в диазослоях, а также выявления дополнительных возможностей были проведены эксперименты по записи голограмм на диазослоях без проявления, когда изменение пропускания диазослоя происходит непосредственно под действием актиничного излучения [2, 5]. Запись голограмм осуществлялась в большинстве случаев при отношении интерферирующих пучков, равном 1:10, поэтому величина ДЭ была небольшой ( $\text{ДЭ} \ll 1$ ) и интенсивностью высших порядков дифракции можно было пренебречь. Величина ДЭ измерялась как отношение интенсивности света, дифрагировавшего в первый порядок, к интенсивности падающего на голограмму. Зависимость ДЭ от экспозиции определялась путем наблюдения сигнала с фотодиода, расположенного в первом порядке дифракции, который подавался на вход запоминающего

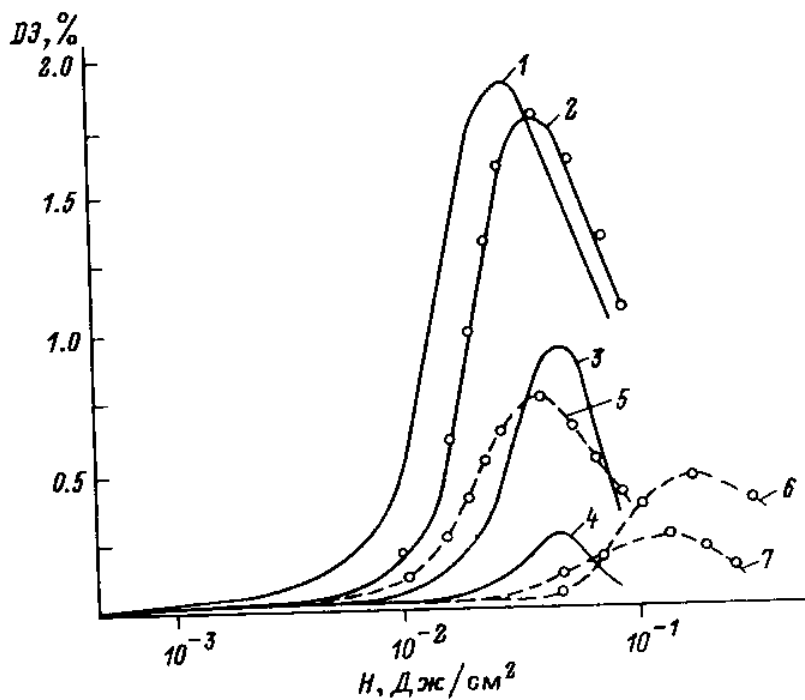


Рис. 4. Зависимость ДЭ голограмм плоских волн от экспозиции.

Сплошные линии (1—4) — теоретические зависимости с различным отношением интерферирующих пучков  $M$ .  $M$ : 1 — 1.0, 2 — 0.5, 3 — 0.1, 4 — 0.02. Штриховые (5—7) — экспериментальные; 5 — диаслой состава: 8% ПВЭ в смеси растворителей этанол-бутанол, диазо-4-диазо-2,5-диэтоксифенилморфолинборфторид, азо-ацетоацетанилид; 6 —  $\beta$ -оксиэтиламид резорциловой кислоты, 7 — пленка типа Ф.

осциллографа С8-11. При этом в момент измерения ДЭ перекрывался слабый пучок света, падающий на голограмму. Одновременно на другой вход осциллографа подавался сигнал со второго фотодиода, расположенного в нулевом порядке дифракции и характеризовавшего изменение пропускания диаслоя при записи голограммы. Проведенные эксперименты показали, что в отсутствие процесса проявления величина ДЭ выросла более чем вдвое и при  $M=1:1$  достигла 1.5%. Это близко к теоретически рассчитанному значению ДЭ. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что основную ответственность за снижение ДЭ по сравнению с рассчитанной несет процесс проявления диаслоя, который, по-видимому, влияет на его разрешающую способность. Возможно, это связано с процессом выделения азота из слоя и возникающими при этом неоднородностями, которые затем усиливаются в процессе проявления в парах аммиака. Следует отметить, что основным параметром, определяющим величину предельной ДЭ в случае амплитудной записи голограмм при неизменном виде нелинейности фотослоя, является величина плотности почернения, которая в случае проявленных и непроявленных диаслоев имела примерно одинаковое значение, равное 0.88 в случае непроявленного слоя и 0.83 — проявленного.

Одним из важных параметров, определяющих качество восстановленного изображения, является светорассеяние регистрирующей среды. В ходе работы по методике, подробно изложенной в [10, 11], были выполнены исследования светорассеяния диаслоев и его сравнение со светорассеянием голографических галоидосеребряных фотослоев. Проведенные исследования показали, что в целом зависимости светорассеяния под малыми и большими углами имеют вид, подобный индикатрисам рассеяния света на галоидосеребряных голографических фотослоях, причем в случае оптимально подобранных диазокомпозиций светорассеяние оказывается примерно в 2—3 раза ниже, чем у ЛОИ-2, и примерно в 10 раз меньше, чем у ВРЛ (рис. 5). Однако при детальном рассмотрении полученных зависимостей в ряде случаев были обнаружены отличия в индикатрисах галоидо-

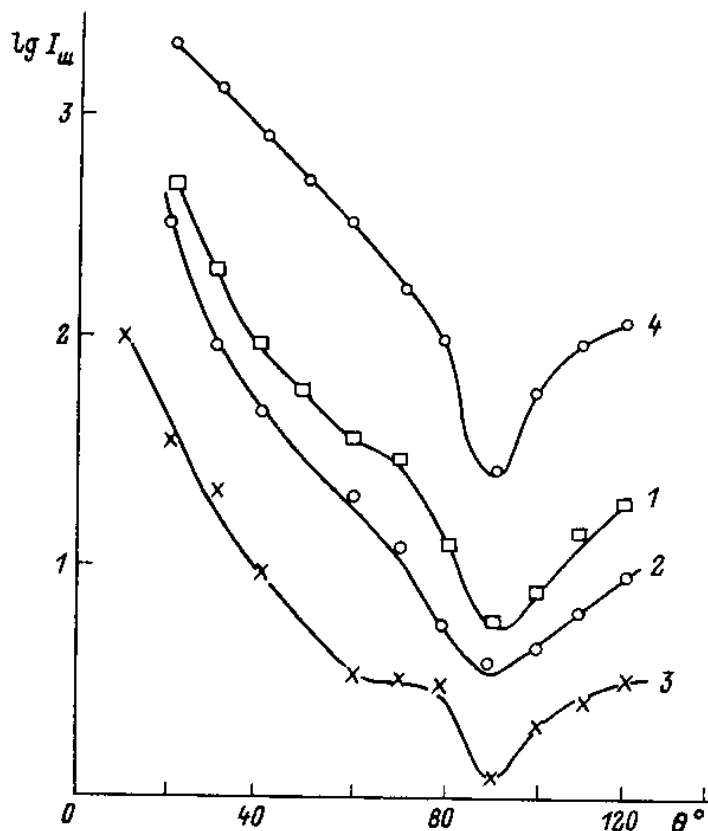


Рис. 5. Большеугловое светорассеяние.

1 — непроявленные пластинки ЛОИ-2, 2 — проявленный диазослой на основе ПВЭ, 3 — непроявленный диазослой на основе ПВЭ, 4 — непроявленные пластинки ВРЛ.

серебряных фотослоев и диазоматериалов, связанные с более быстрым снижением светорассеяния на галогидосеребряных слоях по сравнению с диазокомпозициями в диапазоне  $50\text{--}80^\circ$  при рассеянии под большими углами и с более медленным нарастанием светорассеяния в диазослоях при рассеянии под малыми углами. Обнаруженные различия в светорассеянии галогидосеребряных фотослоев и полимерных диазокомпозиций связаны, по-видимому, с различием в их структуре и требуют дальнейших исследований.

В целом проведенные исследования показали, что диазослои обладают голографическими параметрами, близкими к параметрам тонких металлических пленок (максимальная ДЭ для пленок  $\leq 6\%$  при экспозиции порядка  $50 \text{ мДж/см}^2$  [12]), и, следовательно, можно полагать, что они, как и металлические пленки, могут успешно использоваться при создании постоянных голографических запоминающих устройств [1], а также в голографической интерферометрии, когда можно легко реализовать на практике наблюдение голографических интерферограмм по методу реального времени.

Дополнительным преимуществом диазослоев по сравнению с тонкими пленками является возможность использования при регистрации голограмм как импульсных, так и непрерывных лазеров, что обусловлено отсутствием влияния длительности экспонирующего излучения на разрешающую способность диазослоев.

#### Список литературы

- [1] Бараческий В. А., Козенков В. М. // Матер. VII Всесоюз. школы по голографии. Л., 1975. 353 с.
- [2] Сергунин Е. Г., Лукин В. Д., Федорова Р. Е. Диазосоединения и возможности применения их в картографии и репродукционной технике. М., 1973. 148 с.
- [3] Мхитаров Р. А., Лапшанский В. Г., Орешин М. М. // Обзорная информация «Бессеребряные материалы для регистрации информации». М., 1974. 100 с.

- [4] Hill K. O., Jull G. W. // Opt. Acta. 1974. V. 21. N 7. P. 535—545.
- [5] Хазова М. В., Суханов В. И., Шелехов Н. С., Соломатин Ю. В., Чураева Л. А. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. В. 22. С. 1369—1372.
- [6] Erperlein J. // Bild und Ton. 1983. N 1. P. 13—19.
- [7] Барбанель И. С. Оптоэлектроника при обработке кинофотоматериалов. М., 1980. 188 с.
- [8] Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цеховский В. А. Фотохромизм и его применение. М., 1977. 280 с.
- [9] Денисюк Ю. Н., Загорская Д. А., Соболев С. Б. // Высокоэффективные среды для записи голограмм. Л., 1988. 300 с.
- [10] Чураев А. Л., Стаселько Д. И. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. В. 3. С. 591—597.
- [11] Стаселько Д. И., Чураев А. Л. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. В. 4. С. 828—834.
- [12] Комар А. П., Стабников М. В., Турухано Б. Г., Турухано Н. // Опт. и спектр. 1967. Т. 23. В. 5. С. 827—828.

Государственный оптический институт  
им. С. И. Вавилова  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
18 марта 1992 г.