

III. Изследване на фотоиндущраната анизотропия и запис на поляризационни холографски решетки в AgCl емулсионни слоеве.

III.1. Холографски поляризационни решетки в материали с линейна фотоанизотропия.

Едно от основните приложения на холографията е създаването на холографски оптични елементи. Свойствата на холографските дифракционни решетки са добре изучени и са създадени технологии за получаването им. Един нов тип холографски оптични елементи, чиято разработка стана възможна благодарение на развитието на поляризационната холография [4], са поляризационните дифракционни решетки. Това са анизотропни периодични структури, създавани по холографски път във фотоанизотропни материали. Комбинирайки поляризациите на записващите светлинни вълни могат да се получават холографски дифракционни решетки със специфични поляризационни свойства, някои от които нямат аналоги сред класическите оптични елементи. Такива например са поляризационните решетки, записани във фотоанизотропни материали с линейна анизотропия с две еднакви по интензитет вълни с ортогонални кръгови поляризации (лява и дясна). Тънките холографски решетки, записани по този начин, имат свойството да разделят пространствено лявата и дясна кръгова компонента на падащата върху тях светлина [52,69], т.е. могат да бъдат използвани като кръгови поляризационни делители или кръгови поляризатори или анализатори. Създаването на холографски поляризационни дифракционни решетки зависи от разработката на ефективни и стабилни фотоанизотропни регистриращи материали. Холографските регистриращи среди с най-силно изразена фотоанизотропия за сега са слоевете от твърди разтвори азобагрило/полимер [70,71]. Дифракционната ефективност на поляризационните

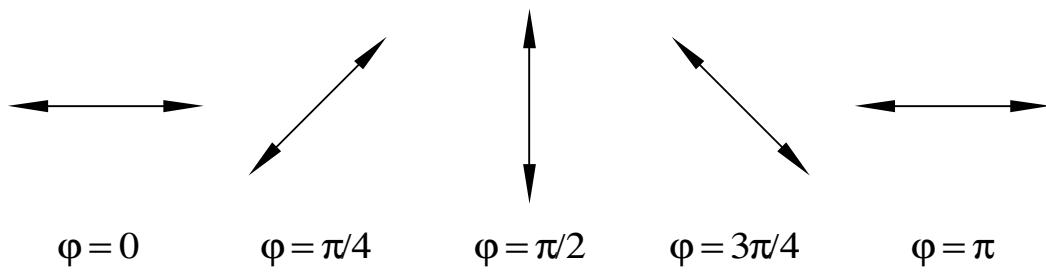
холографски решетки, записани в такава системи достига до няколко десетки проценти. Записът в тях, обаче, е нестабилен във времето — решетките се разрушават термично при стайна температура за времена от няколко минути до няколко дни. Значителна фотоиндуцирана анизотропия при облъчване с линейно поляризирана светлина е наблюдавана също в AgCl емулсии (Weigert effect) [12,72]. Обикновено този процес е повече или по-малко обратим — при промяна на поляризацията на въздействащата светлина съществуваща оптична ос се разрушава или се създава нова [12] т.е. до сега не ни е известен начин за създаване на стабилни при осветяване холографски поляризационни решетки. Ние изследвахме процеса на фотоиндуциране на оптична анизотропия (дихроизъм и двулъчепречупване) в разработени в ЦЛОЗОИ AgCl емулсионни слоеве, както и възможността за химическо фиксиране на тази анизотропия. На базата на изведена зависимост на дифракционната ефективност на амплитудно-фазови холографски поляризационни решетки от фотоиндуцираната анизотропия са оценени качествата на създавания материал за реализация на такива решетки.

III.1.1. Дифракционна ефективност на амплитудно-фазови холографски поляризационни решетки.

Дифракционната ефективност η на тънки холографски решетки обикновено се смята по метода на амплитудното пропускане. Счита се, че то има периодична пространствена модулация $T = T(r)$ и от Фурье спектъра на функцията $T(r)$ се намират амплитудите на дифрактиралите в съответните порядъци вълни, а оттам и η . Когато, обаче, решетката е анизотропна, T не е скаларна, а тензорна функция. Задачата се свежда до намиране на съответната матрица на Джонс T_J , описваща адекватно анизотропията на елемента и нейната пространствена модулация. Матрицата T_J зависи от тина на създавания поляризационен

елемент, т.е. от поляризацията на записалите го светлинни вълни. Тук ще разгледаме споменатия по-горе случай на поляризационна решемка, записана с две вълни W_1 и W_2 с ортогонални кръгови поляризации. Резултатното поле от взаимодействието на такива вълни е постоянно по интензитет и при еднакви интензитети на вълните W_1 и W_2 е с линейна поляризация, чието направление (ъгъл на поляризация Φ) се променя периодично в пространството (фиг. 25) в зависимост от локалната фазова разлика 2ϕ между W_1 и W_2 съгласно:

$$\Phi = \phi \quad (22)$$



Фиг. 25.

Във фотоанизотропните материали с линейна анизотропия такова светлинно поле създава оптични оси, чието направление се променя по същия закон. В [52] са представени матриците на Джонс за този тип решемки за случая на чисто амплитуден (дължащ се само на дихроизъм) и на чисто фазов (дължащ се само на дифракция) поляризационен запис. Тъй като в изследваните от нас AgCl слоеве се наблюдава еновременно индуциране и на дихроизъм и на дифракция, ще изведем формула за дифракционната ефективност на амплитудно-фазови поляризационни решемки.

Амплитудното пропускане на произволно място от решемката, в координатната система, свързана с направлението на оптичната ос в тази точка се описва с:

$$T = e^{-\delta_0} e^{-\alpha_0 d} \begin{vmatrix} e^{-\alpha d} e^{-\delta} & 0 \\ 0 & e^{\alpha d} e^{\delta} \end{vmatrix} \quad (23)$$

къдемо:

$$\delta_0 = \frac{\delta_{par} + \delta_{ort}}{2}, \quad \delta = \frac{\delta_{par} - \delta_{ort}}{2}, \quad (24)$$

δ_{par} е фазовото закъснение за компонентата на вълната, поляризирана по направление на индуцираната оптична ос; а δ_{ort} е фазовото закъснение за перпендикулярната компонента, d е дебелината на решемката, λ — дължината на вълната.

$$\text{Аналогично: } \alpha = \frac{\alpha_{par} - \alpha_{ort}}{2}, \quad \alpha_0 = \frac{\alpha_{par} + \alpha_{ort}}{2}, \quad (25)$$

къдемо α_{par} и α_{ort} са амплитудните коефициенти на поглъщане за гвеме компоненти.

Тъй като направлението на записаните оптични оси се изменя съгласно (22), то матрицата T_J , описваща пропускането на решемката като цяло, може да се представи като:

$$T_J = R(\varphi) T R(-\varphi), \quad (26)$$

къдемо:

$$R(\varphi) = \begin{vmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{vmatrix} \quad (27)$$

$$R(-\varphi) = \begin{vmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{vmatrix} \quad (28)$$

След извършване на изчисленията от (26) се получава:

$$T_J = T_0 + T_1 \quad (29)$$

къдемо

$$T_0 = e^{\delta_0} e^{-\alpha_0 d} (\cos(\delta) \cosh(\alpha d) + i \sin(\delta) \sinh(\alpha d)) \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (30)$$

$$T_1 = e^{-\delta_0} e^{-\alpha_0 d} (\cos(\delta) \sinh(\alpha d) + \sin(\delta) \cosh(\alpha d)) \begin{vmatrix} \cos 2\phi & -\sin 2\phi \\ -\sin 2\phi & -\cos 2\phi \end{vmatrix} \quad (31)$$

Лесно може да се съобрази, че членът T_0 е свързан с недифрактиралата, пряко преминала през решемката светлинна вълна. Нейната поляризация остава непроменена, амплитудата ѝ зависи от α_0 , α и δ . При $\alpha=0$ и $\delta=0$ тя е равна на амплитудата на падащата върху решемката светлина, отслабена в съотвествие със средния коефициент на поглъщане α_0 . От вига на матрицата T_1 , описваща дифракцията от решемката, може да се заключи, че както и в случаите на чисто амплитудни и на чисто фазови поляризационни решетки от този тип, описани в [52], съществуват само два дифракционни порядъка: ± 1 . При това:

- поляризациите на двете дифрактирани вълни са ортогонални — лява и дясна кръгови (възпроизвеждам се точно поляризациите на съответните записващи вълни)
- интензитетите I_{+1} и I_{-1} в $+1$ и -1 порядъци зависят от поляризацията на вълната W_0 с интензитет I_0 , падаща върху решемката, като

$$I_{+1}/I_{-1} = I_R/I_L \quad (32)$$

$$I_{+1} + I_{-1} = |C|^2 I_0 \quad (33)$$

където:

$$C = \cos(\delta) \sinh(\alpha d) + i \sin(\delta) \cosh(\alpha d) e^{-\delta_0} e^{-\alpha_0 d} \quad (34)$$

I_R и I_L са интензитетите на дясната и лявата кръгови компоненти на W_0 . Когато W_0 е с лява кръгова поляризация, то $I_{+1} = 0$, $I_{-1} = |C|^2 I_0$ и обратното, при дясна кръгова поляризация на W_0 , $I_{-1} = 0$, $I_{+1} = |C|^2 I_0$. Общата дифракционна ефективност е:

$$\eta = |C|^2 \quad (35)$$

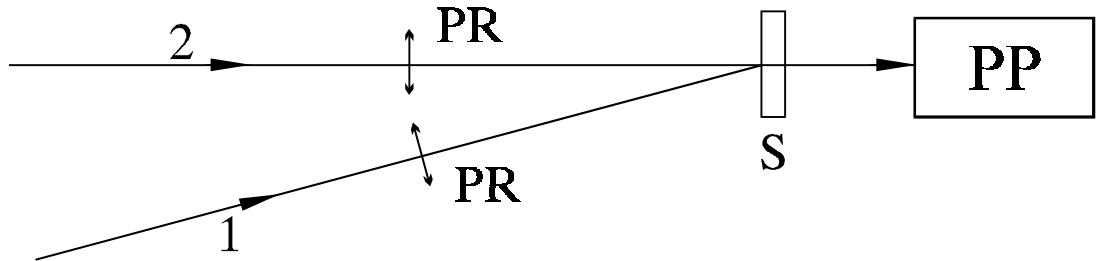
Както може да се види от (35), при $\alpha_0=0$, $\alpha=0$ (среда без загуби), максимално достигната стойност на η е 100%; при $\delta=0$ (чисто амплитудна среда), теоретично достигната стойност на η е 25% (при $\alpha_0>2$ и $\alpha=\alpha_0$, т.е. при $\alpha_{\text{par}}=0$ и $\alpha_{\text{ort}}>4$). От направеното разглеждане се вижда, че за да се оценяват достигнатите ефективности на поляризационните холографски решемки е достатъчно да се познават стойностите на фотондуцираните в използваната регистрираща среда дихроизъм и дифузия.

III.2. Изследване на фотоанизотропия в AgCl емулсионни слоеве.

III.2.1. AgCl емулсионни слоеве

Изследвахме слоеве от гребнозърнести AgCl емулси, синтезирани в ЦЛОЗОИ [12]. Емулсиите са получени по метода "двойна струя" [73] в среда от инертен желатин. Емулсиите съдържат 254g/l и 40g/l желатин съответно. Слоевете се поливат върху стъклена подложка. Дебелината на сухия слой е 7÷10 μm , средният размер на AgCl микрокристали е 30nm. Както е известно от предишни изследвания [12] фотоанизотропията е по-голяма в емулси, предварително сенсибилизирана с редукционно действащи вещества. Тези химически сенсибилизатори се въвеждат при полив, при $\text{pAg}=3.5$. Използвахме два типа емулсионни слоеве; ще ги наричаме тип A (сенсибилизирана с хидразин-хидрохлорид) и тип B (сенсибилизирана с NaNO_2). За част от образците емулсиите бяха допълнително сенсибилизирана спектрално за червената част на спектъра, като за случая подходящи се оказаха багрила от групата на родоцианините. Използван беше спектрален сенсибилизатор с абсорбционен спектър с $\lambda_{\text{max}}=650\text{nm}$.

Появата и изменението на фотондуцираната анизотропия във всички типове емулси бяха изследвани с помощта на схемата, показана на фиг.26. Фотопроцесът се индуцира от He-Ne лазерен лъч ($\lambda=633\text{ nm}$), с линейна поляризация (PR са поляризатори). Втори, измерващ He-Ne



Фиг. 26.

лъч, с много по-слаб интензитет и с поляризация под 45° спрямо тази на въздействащия, преминава през образеца (S), след което се измерват в реално време параметрите на Стокс S_i ($i=0,1,2,3$) на преминалата светлина и тяхното изменение във времето. Това измерване се осъществява от компютризирания фотополяриметър (PP), описан подробно в II.1.4. Бързото едновременно измерване на всички S_i позволява едновременното проследяване на изменението на средната оптична плътност на образците, $D_{av} = (D_{par} + D_{ort})/2$, дихроизма, $\Delta D = D_{par} - D_{ort}$ и гвулчепречупването $\Delta n = n_{par} - n_{ort}$. D_{par} и D_{ort} са оптичните плътности на светлина, поляризирана успоредно и перпендикулярно на индуцираната оптична ос съответно, а n_{par} и n_{ort} са аналогичните означения за показателите на пречупване. За изчисляване на ΔD и Δn се ползуват формули (16), а D_{av} се изразява (наком тях) така:

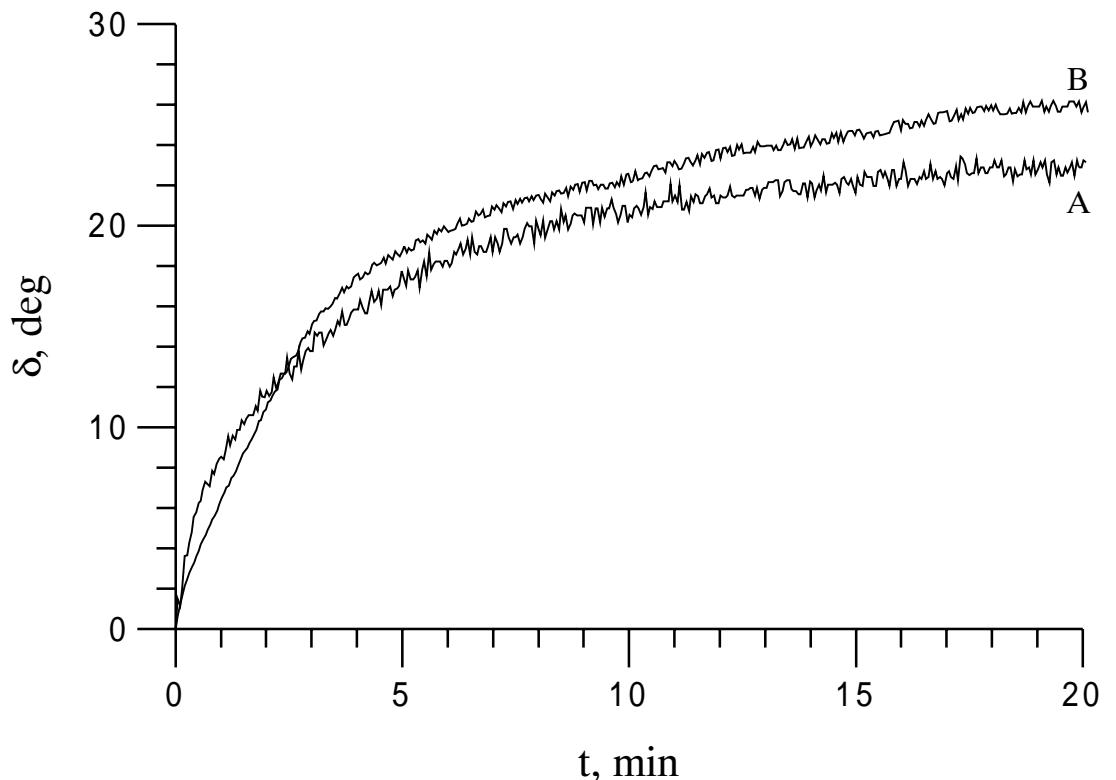
$$D_{av} = \frac{1}{2} \lg \frac{S_0^2}{S_0^2 - S_1^2} \quad (36)$$

Бяха проведени гъв тина експерименти по фотомодулиране на анизотропия в описаните образци:

- предварително засветяване на слоечните с UV светлина за разбиване на абсорбционна ивица във видимата област и последващо облъчване с линейно поляризиран He-Ne лазерен лъч — стандартен начин за наблюдаване на Вайгерт ефект в AgCl емулсии [12,72].
- директно облъчване с линейно поляризиран He-Ne лазерен лъч на

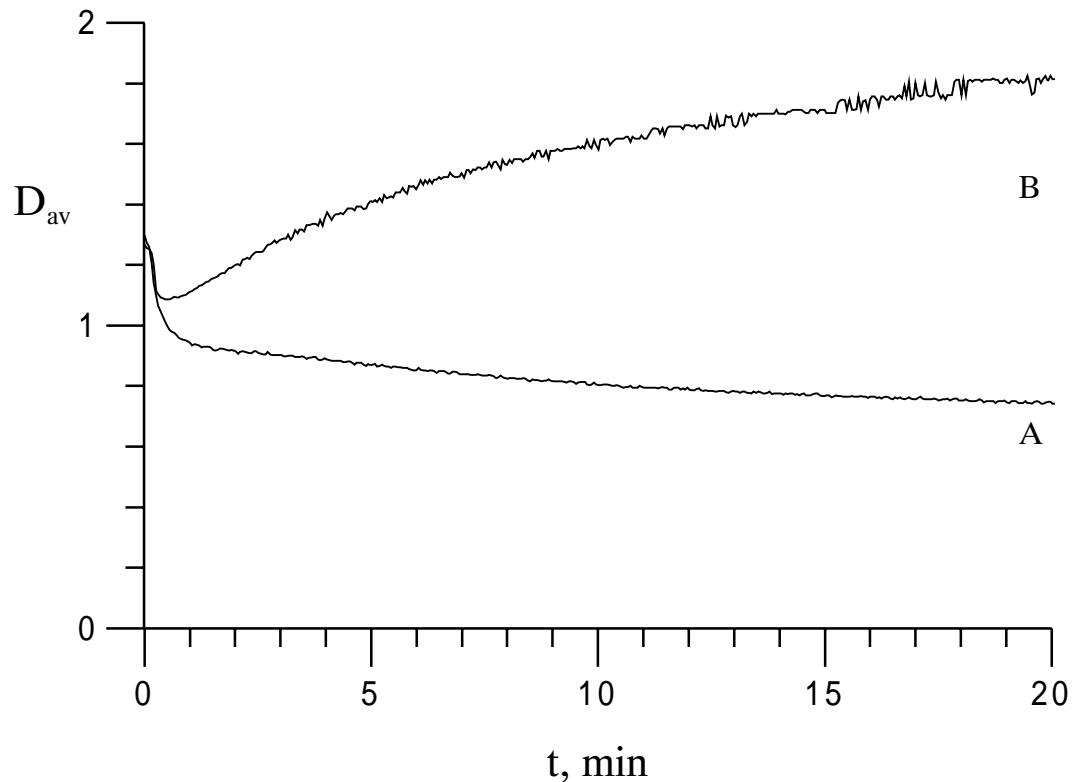
спектрално сенсибилизирани образци — метод за индуциране на Вайгерт ефект, предложен в [74].

На фиг. 27, 28, 29 са показани резултатите от измерване на индуцираните от линейно поляризиран He–Ne лазерен лъч изменения на анизотропната фазова разлика $\delta = 2\pi d \Delta n / \lambda$, D_{av} и ΔD за спектрално несенсибилизиран образец, предварително облъчени с неполяризирана

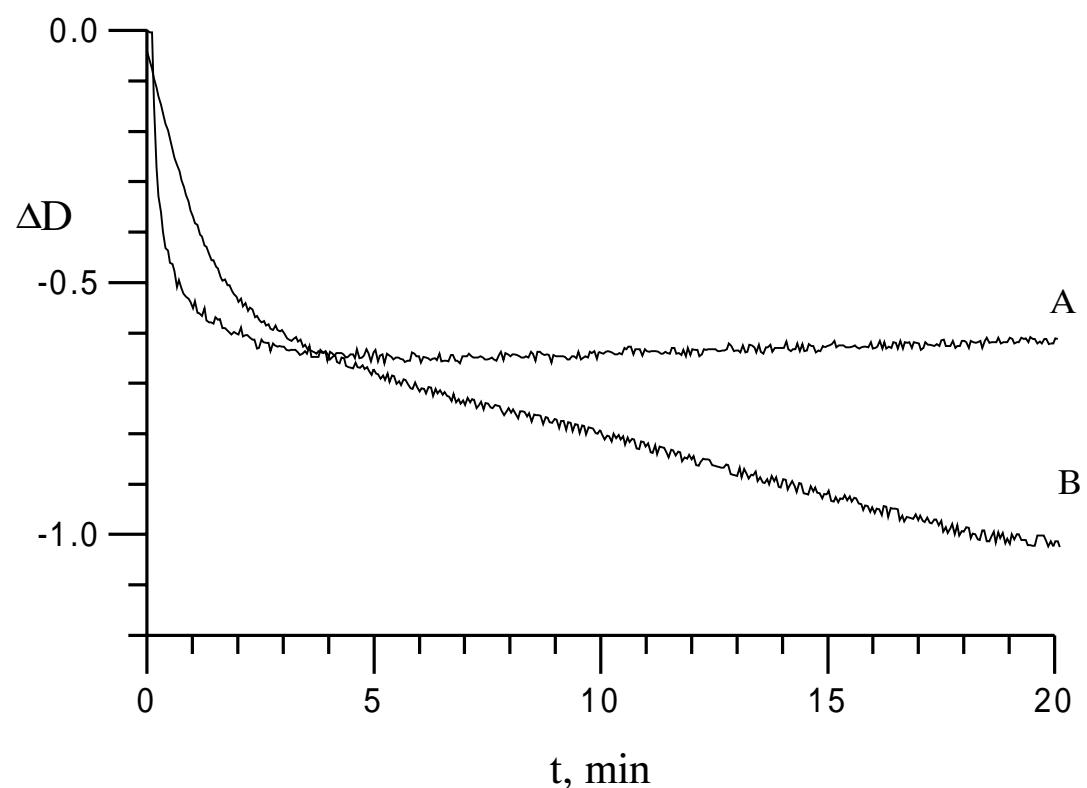


Фиг. 27. Промени в анизотропното фазово закъснение δ при облъчване на предварително почернени образци с He–Ne лъч

UV светлина до насищане. Криви А отговарят на образци от тюна А, криви В — на образци от тюна В. Началните оптични плътности на слоевете за червената област на спектъра са 1.31 (образец А) и 1.20 (образец В). Интензитетът на лазерния лъч е 300mW/cm^2 . Под негово въздействие при образците от тюна А се наблюдава съществено избелване на слоя (фиг. 28, крива А). Едновременно с това се индуцира значителна анизотропия, както в поглъщането, така и в показателя на пречупване (фиг. 29, 27, криви А). Вижда се, че стойностите на ΔD и

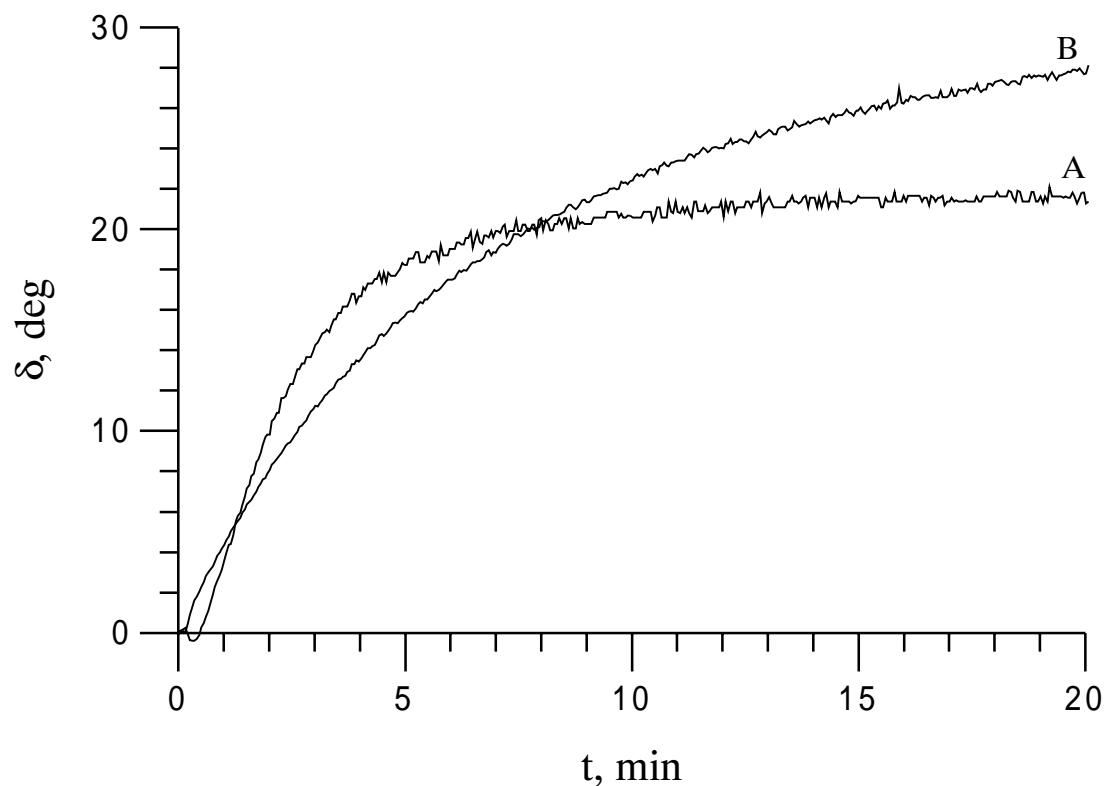


Фиг. 28. Промени в средната оптична плътност на образците при облъчване на предварително почернени образци с He–Ne лъч



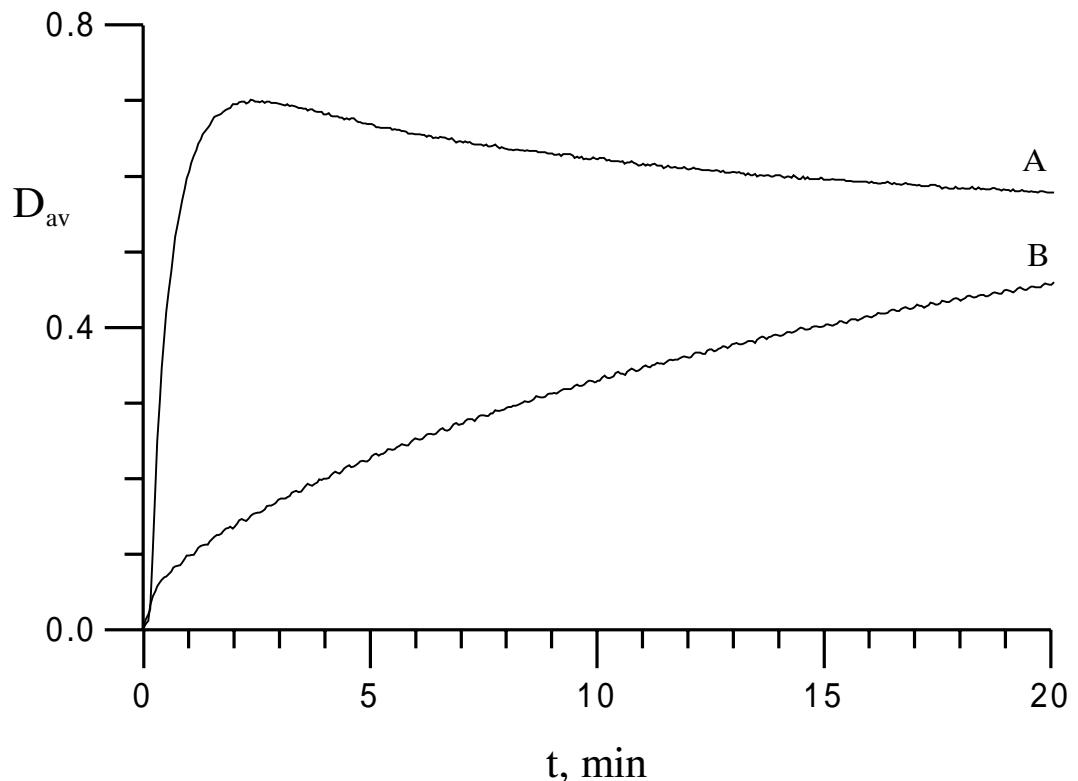
Фиг. 29. Промени в дихроизма на образците при облъчване на предварително почернени образци с He–Ne лъч

Δп се насищат относително бързо във времето. Поведението на образците В се различава от това на образците А. След слабо начално намаляване, средната оптична плътност D_{av} под действието на He–Ne лазерен лъч значително нараства и достига стойности, които се получават при предварителна засветка. Това е съпроводено с много силен дихроизъм, непрекъснато нарастващ през цялото време на въздействие на He–Ne лъч (20 минути). Индуцираното гвулъче-пречупване за двата типа образци практически не се различава. На фиг. 30, 31, 32 са показани резултатите от измерването на индуцираните

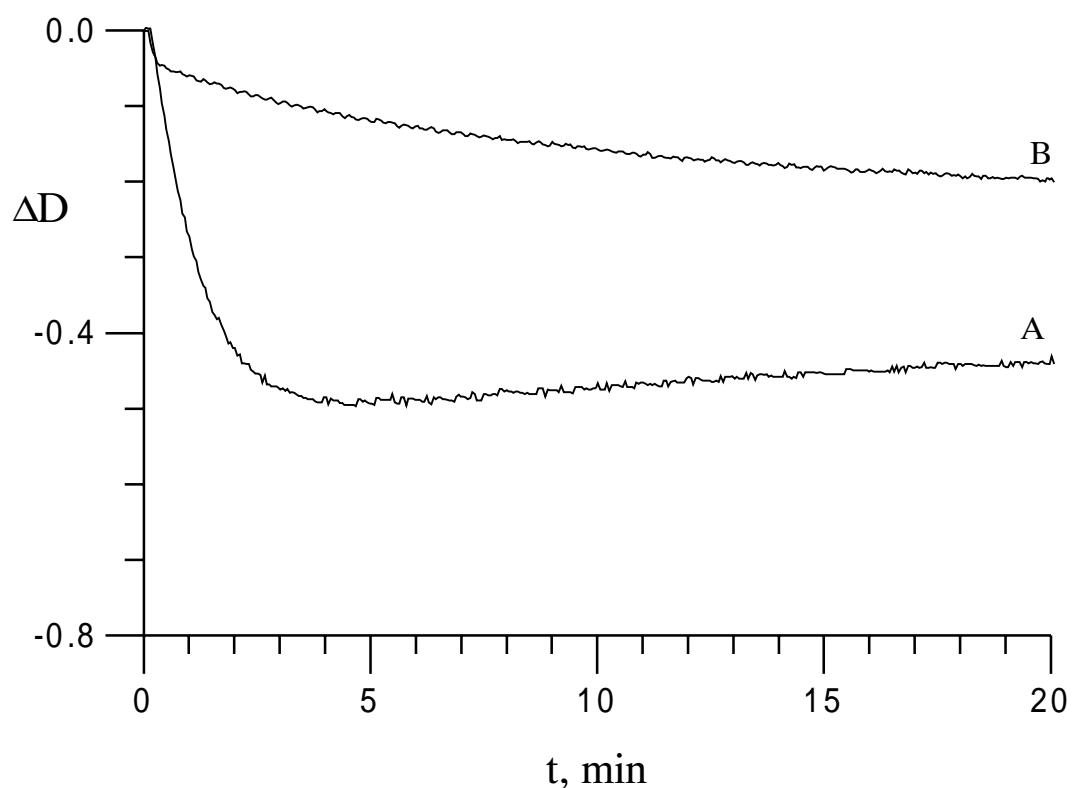


Фиг. 30. Промени в анизотропното фазово закъснение δ при директно въздействие върху спектрално сенсибилизиирани образци с He–Ne лъч

изменения на δ , D_{av} , и ΔD при пряко въздействие с линейно поляризиран He–Ne лазерен лъч (без предварителна засветка) за спектрално сенсибилизиирани образци от типа А и В. Интензитетът на въздействащия лазерен лъч е същия, както при предишните



Фиг. 31. Промени в средната оптична плътност при директно въздействие върху спектрално сенсибилизиирани образци с He–Ne лъч

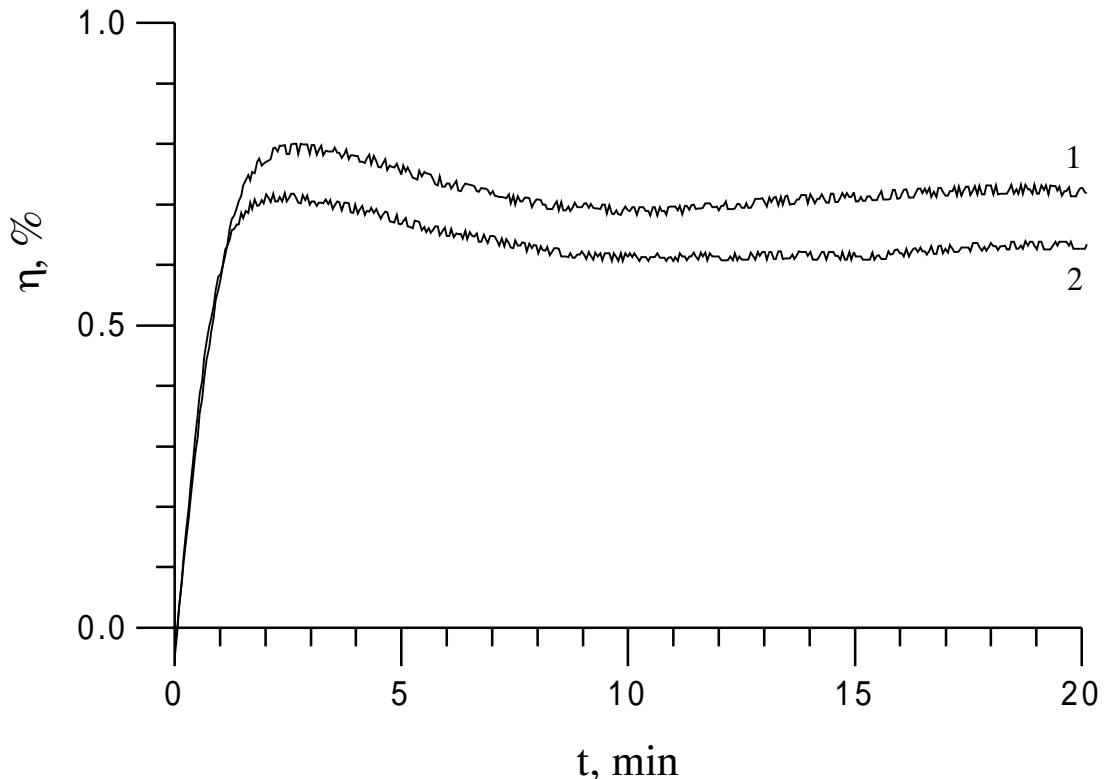


Фиг. 32. Промени в дихроизма при директно въздействие върху спектрално сенсибилизиирани образци с He–Ne лъч

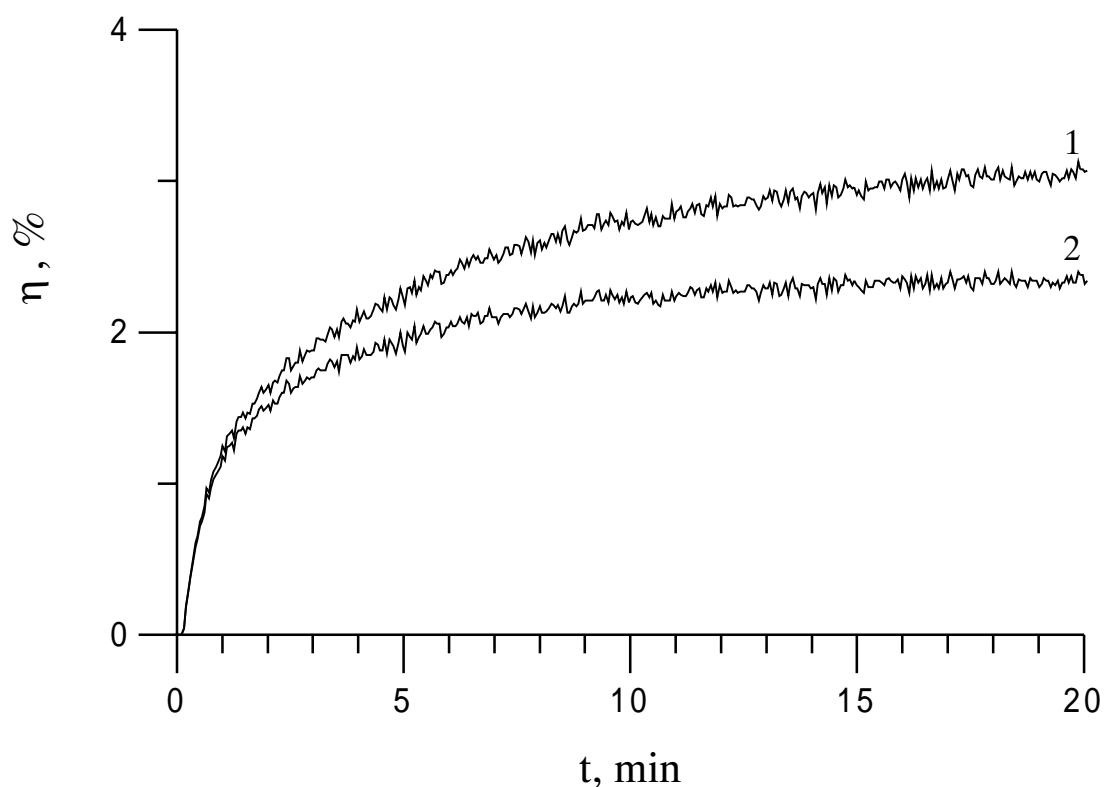
експерименти 300mW/cm^2 . При сравнението на фигураните прави впечатление следното: началната скорост на нарастване, както и на средната оптична плътност D_{av} , така и на дихроизма ΔD и на анизотропното фазово закъснение δ , дължащо се на гвулъчепречупването е съществено по-голяма при образците от тина A. Стойностите на D_{av} , ΔD , δ се насищат след няколко минути облъчване. При образците от тин B фотондуцираните изменения са значително по-бавни, но при по-продължително облъчване продължават да нарастват и гвулъчепречупването им надвишава това при образците A.

III.2.2. Оценка на дифракционната ефективност на решетки в AgCl емулсии и реализацията им.

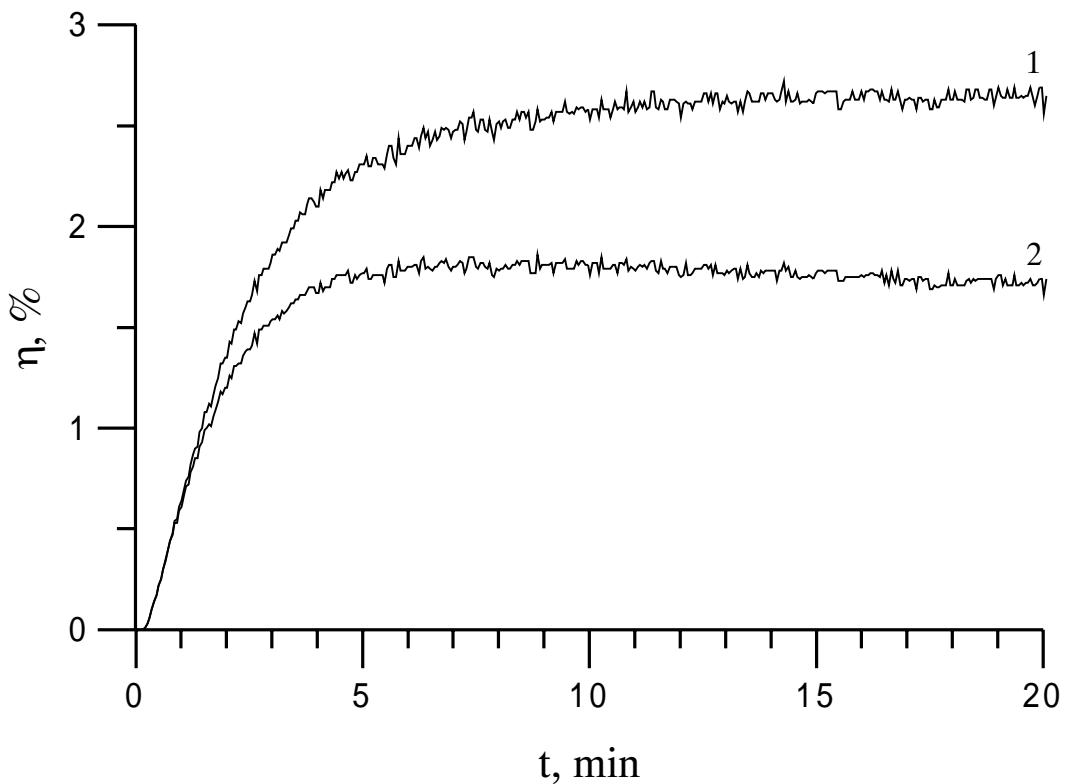
От измерените стойности на фотондуцираните изменения в оптичните константи на AgCl емуационни слоеве въз основа на формулите (34, 35), беше направена оценка на дифракционната ефективност на поляризационни решетки, които могат да се запишат в тези слоеве. На фиг. 33 и 34 е показано пресметнатото нарастване на дифракционната ефективност η по време на запис за гвата тина емуационни слоеве, за $\lambda=633 \text{ nm}$, при запис с He-Ne лазер в спектрално несенсибилизирана емулсия след предварително облъчване на слоевете с UV- светлина. На фиг. 35 и 36 са дадени аналогичните криви, отговарящи на директен запис в спектрално сенсибилизирана емулсия. И на гвете фигури кривите 1 представят пресметнатите стойности за общата дифракционна ефективност, а кривите 2 — само за амплитудната компонента на записа (във формула (35) е положено $\delta = 0$). Вижда се, че въпреки значителната фотонизотропия, стойностите на η са значително по-ниски от теоретичния максимум. Това се дължи на значителното поглъщане на слоевете при сравнително малък дихроизъм (при всички образци ΔD е съществено по-малко от D_{av}). Прави впечатление, че в предварително почернените слоеве записът има



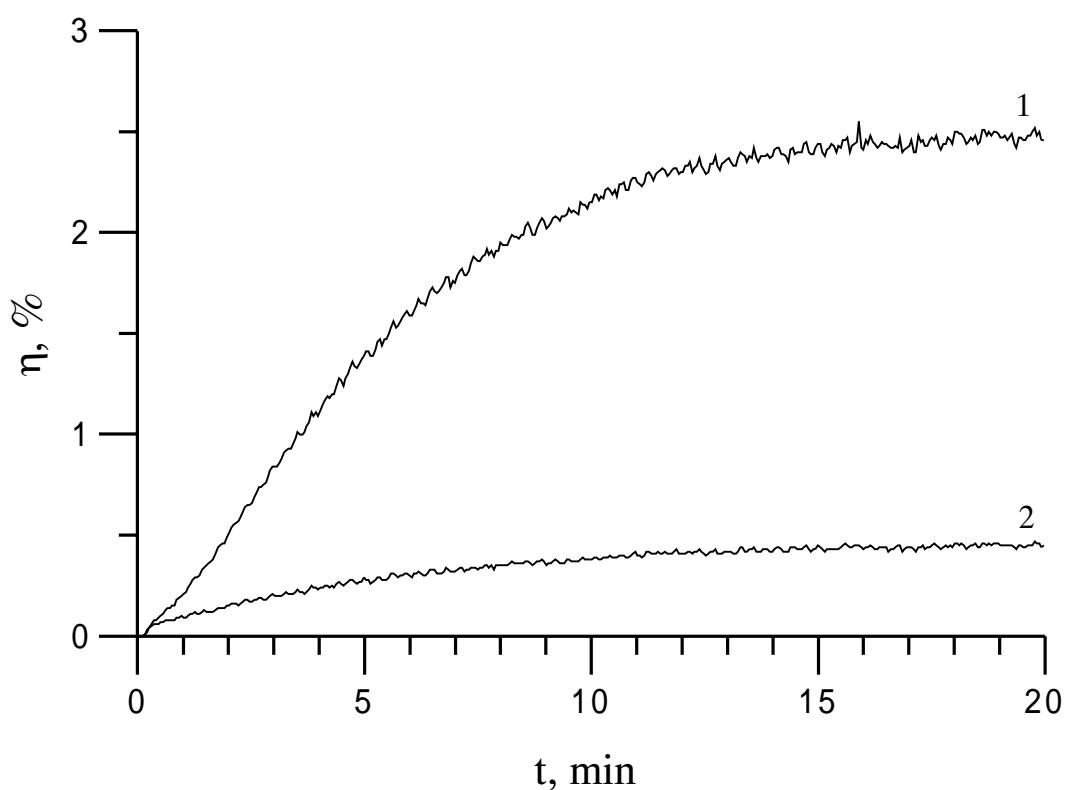
Фиг. 33. Зависимост на пресметната цифровионна ефективност от времето на запис за предварително почернени образци от тин B



Фиг. 34. Зависимост на пресметната цифровионна ефективност от времето на запис за предварително почернени образци от тин А



Фиг. 35. Зависимост на пресметнатата дифракционна ефективност от времето на запис за спектрално сенсибилизиирани образци от тип А



Фиг. 36. Зависимост на пресметнатата дифракционна ефективност от времето на запис за спектрално сенсибилизиирани образци от тип В

предимно амплитуден характер. Същото важи и за спектрално сенсибилизираните слоеве тип A. Съществен фазов запис има при спектрално сенсибилизираните слоеве тип B. В таблица 2 са дадени стойностите на η за двата типа слоеве, изчислени от измерените

Преди фиксиране		D_{av}	ΔD	δ, deg
	A	0.74	-0.61	23.4
(1)	B	1.82	-1.05	26.1
	A	0.58	-0.44	22.1
(2)	B	0.46	-0.20	28.1

След фиксиране		D_{av}	ΔD	δ, deg
	A	0.43	-0.09	18.0
(1)	B	0.82	-0.36	23.0
	A	0.28	-0.04	15.5
(2)	B	0.33	-0.11	22.0

Таблица 1.

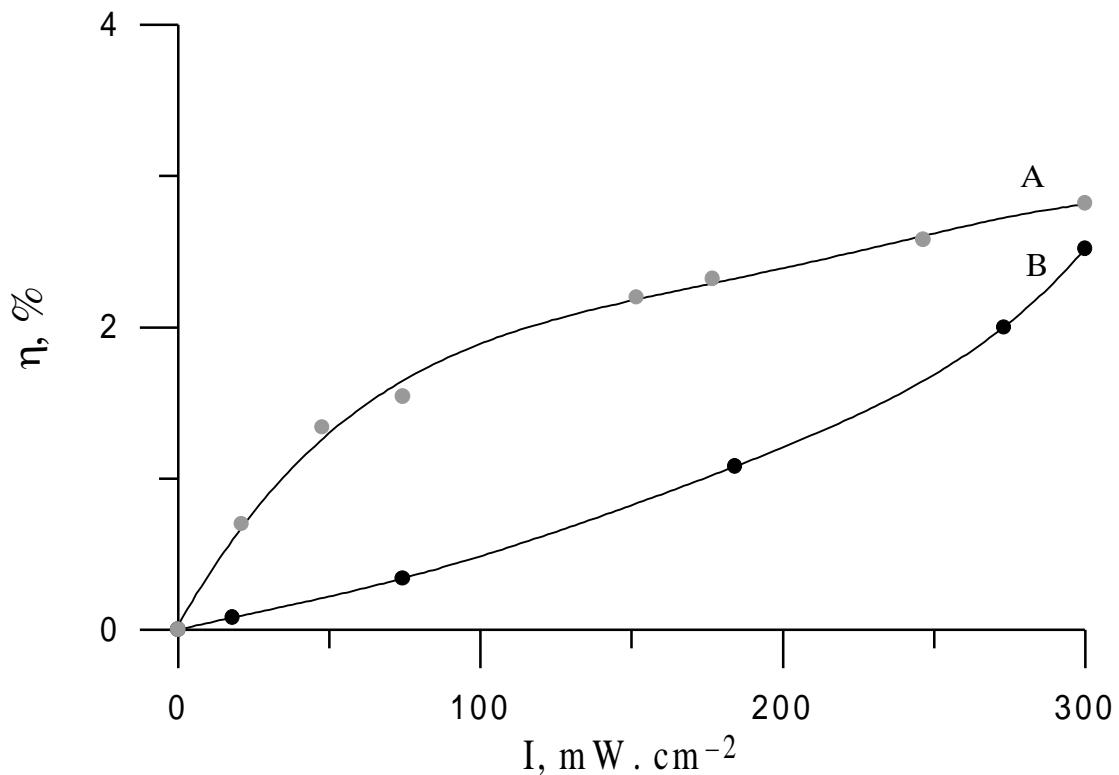
стойности на D_{av} , ΔD и δ преди и след фиксиране (от таблица 1). Вижда се, че фиксирането по различен начин влияе върху амплитудната и фазовата компонента на записа. В един от случаите фиксирането води и до увеличаване на η . Това е свързано със силното намаляване на средното поглъщане на слоевете при фиксиране. На фиг. 37 е показана зависимостта на стойностите на η , получени чрез (35) от измерените стойности на D_{av} , ΔD , δ спрямо интензитета на He-Ne лазерен лъч, при директно облъчване с поляризирана светлина в спектрално сенсибилизирани образци. Времето на облъчване е еднакво при всички

Преди фиксиране		$\eta \%$	$\eta_0 \%$
(1)	A	3.17	2.42
	B	0.65	0.57
(2)	A	2.70	1.70
	B	2.50	0.46

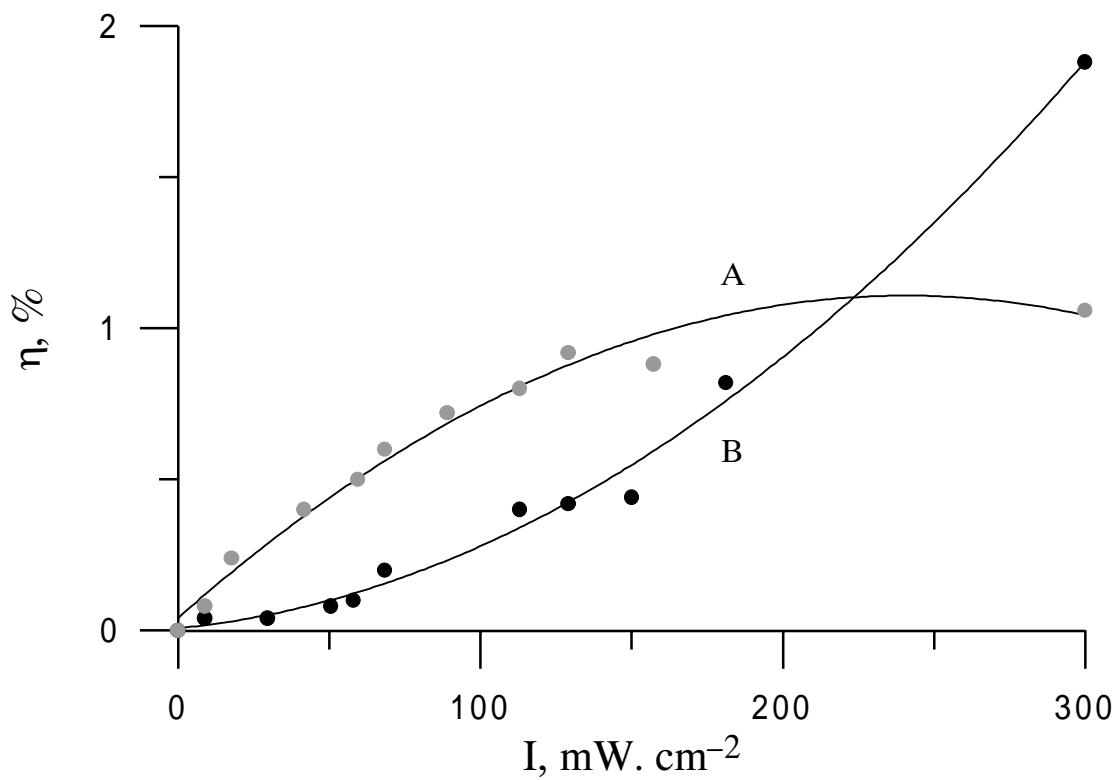
След фиксиране		$\eta \%$	$\eta_0 \%$
(1)	A	1.02	0.10
	B	1.26	0.66
(2)	A	0.98	0.03
	B	1.90	0.19

Таблица 2.

интензитети (20 минути). Крива А съответства на образците от тип A, а крива B — на образците от тип B. Разликата между двете криви показва, че чувствителността на слоевете А е много по-голяма — при ниски интензитети на въздействащата светлина записът в тях е няколко пъти по-ефективен. При по-големите стойности на интензитета стойностите η_A и η_B се изравняват. На фиг. 38 са показани аналогичните зависимости след фиксиране на записа. Върху спектрално сенсибилизиранi емулсионни слоеве от тип A бяха записани поляризационни холографски решетки с две вълни с ортогонални кръгови поляризации и с $\lambda=633\text{nm}$. Просстранствената честота на решетките беше изменяна от 500 до 2000mm^{-1} без да се наблюдава влияние върху ефективността на записа. След фиксиране решетките имат дифракционна ефективност 1.8% при площ 2mm^2 и 0.6% при площ 1.5cm^2 .



Фиг. 37. Зависимост на дифракционната ефективност от интензитета на запис в спектрално сенсибилизиранi образци (тип A и B) преди химическо фиксиране



Фиг. 38. Зависимост на дифракционната ефективност от интензитета на запис в спектрално сенсибилизиранi образци (тип A и B) след химическо фиксиране

Намаляването на η при по-площните решетки е просто следствие от намаляването на плътността на енергията, ограничена от мощността на използвания He–Ne лазер. Записът на решетки върху останалите изследвани слоеве води до решетки с ефективности, съответстващи на дадените в таблицата. Фиксираните решетки са стабилни при облъчване със светлина и не показват изменение във времето за повече от две години.

III.2.3. Химическо стабилизиране на анизотропията в AgCl емулсионни слоеве

За да могат AgCl емулсионни слоеве да се използват за създаване на поляризационни оптични елементи е необходимо фотоиндуцираната анизотропия в тях да се фиксира, т.е. да не се изменя при облъчване със светлина и да е стабилна във времето. Фиксирането на фотографските сребърно-халогенидни материали е добре познат процес. То се осъществява чрез разтваряне на нереагиралния халогенид. Използването на конвенционалните методи за фиксиране с натриев тиосулфат в случая, обаче, не се оказа подходящо. Поради малките си размери фотолитичните Ag частици имат голяма разтворимост, част от тях също се разтварят във фиксажа и в резултат на това фотоиндуцираната анизотропия, която е свързана с тях, силно намалява. За да се ограничи разрушаването на фотоанизотропията в дребнозърнестата AgCl емулсия по време на фиксирането е необходимо да се повиши разтворимостта на AgCl и да се намали разтворимостта на фотолитичните Ag частици. Разтворимостта на умерено разтворими съединения (като AgCl) може да бъде значително повишена с добавяне на вещества, способни да свързват един от юоните в разтворим комплекс. Добавянето на NH₃ към сребърнохлоридна емулсия води до свързването на Ag⁺ в разтворими комплекси Ag(NH₃)₂⁺, намалявайки концентрацията на свободните Ag⁺. Произведенето от активностите

на свободните йони Ag^+ и Cl^- става по-малко от произведението на разтворимост и за възстановяване на равновесието се разтваря допълнително количество AgCl . Разтворимостта на фотодихроичните Ag частички може да се намали, ако повърхността им се създава по-трудно разтворима Ag сол. Меркаптановите соли на Ag имат около 6 порядъка по-малка разтворимост от AgCl [73]. За фиксиране на решемките използвахме тези предпоставки. Съставът на фиксажа бе избран така, че върху повърхността на Ag частички да се адсорбирам 2-Меркаптобензотиазол или Фенилмеркаптометразол, а AgCl да се свързва с амонячен комплекс във водно-алкохолна среда. На таблица 1 са дадени стойностите на D_{av} , ΔD , δ измерени след фиксиране за образците, чиято фотоанизотропия е показана на фиг. 27–32. За сравнение са дадени съответните крайни стойности преди фиксирането. Общият извод от тези резултати е, че фиксирането предизвиква намаляване на фотоиндуцираните стойности в D_{av} , ΔD , δ при всички образци. Намаляването на δ е сравнително по-слабо, по-съществено е общото избелване на слоевете и спада на дихроизма ΔD . Отношението $\Delta D/D_{av}$ също намалява, по-силно при образците тип A, отколкото в образците тип B.

От описаните резултати могат да се направят следните изводи:

- Намерен е начин за получаване на стабилни поляризационни холографски решемки в AgCl емулсии.
- За използване на изследваните AgCl емулсионни слоеве като регистрираща среда за получаване на поляризационни холографски решемки според нас е по-добре да се използват спектрално сенсибилизиирани емулсии за червената област, което позволява директен запис с червена светлина, при което в някои случаи се постига по-голяма ефективност на записа.
- От двата типа използвани химически сенсибилизатори по-подходящи за запис на решемки са оказаха слоевете, сенсибилизиирани с хидразин

хидрохлорид (слоеве тип A). На този тип слоеве е възможно записването на решетка с по-нисък светлинен интензитет (което прави възможно създаването на решетки с по-голяма площ) и по-малко време на експониране, което е важно от гледна точка на влиянието на вибрациите по време на холографския запис.