

Estudio y caracterización de nuevas emulsiones de haluro de plata como materiales de registro holográfico

C. NEIPP¹, A. BELÉNDEZ¹, I. PASCUAL²

¹Departamento de Física, Ingeniería de Sistemas y Teoría de la Señal Universidad de Alicante. 03080 Alicante (España)

²Departamento Interuniversitario de Óptica. Universidad de Alicante. 03080 Alicante (España)

Una de las técnicas más interesantes para la obtención de elementos ópticos holográficos es la gelatina sensibilizada de haluro de plata (GSHP). Esta técnica combina la alta sensibilidad de las emulsiones fotográficas con los conocidos altos rendimientos en difracción y bajos niveles de scattering correspondientes a la gelatina dicromatada. En este trabajo se ha hecho un estudio comparativo sobre hologramas en gelatina sensibilizada de haluro de plata registrados en tres emulsiones diferentes sensibles al rojo: Agfa 8E75 HD, Slavich PFG-01 y BB-640. En dicho estudio se ha analizado la influencia del grado de endurecido de la gelatina y la concentración y el tamaño de los granos de haluro de plata en el procesado GHSP. Se obtuvieron rendimientos en difracción realmente altos cuando se utilizaron las placas BB-640 y Slavich PFG-01 para el registro de hologramas de fase por transmisión (tan altos como el 93% para las PFG-01 y el 90% para las BB-640, después de haber corregido los resultados teniendo en cuenta las reflexiones en las distintas superficies de separación de la placa). Nuestras investigaciones indican que las emulsiones BB-640 y Slavich PFG-01 pueden cubrir el vacío dejado por las placas Agfa 8E75 HD, e incluso pueden ofrecer mejores resultados en un momento en el cual Agfa ha dejado de fabricar material para aplicaciones en Holografía.

Palabras clave: Holografía, materiales de registro holográfico, emulsiones fotográficas, procesos fotosensibles.

Study and characterization of new silver halide emulsions as holographic recording materials

One of the most interesting techniques for the production of holographic optical elements is silver halide sensitised gelatin (SHSG). It combines the high sensitivity of photographic emulsions with the well-known low scattering and high diffraction efficiencies corresponding to dichromated gelatin. In this work we made a comparative study on SHSG holograms recorded on three different red sensitive emulsions: Agfa 8E75 HD, Slavich PFG-01 and BB-640. The influence of the degree of hardening of the gelatin and the size and concentration of silver halide grains in the SHSG process is studied. And we will show that real high diffraction efficiencies can be obtained when using BB-640 and Slavich PFG-01 plates for recording phase transmission holograms (as high as 93% for PFG-01 and 90% for BB-640, allowing for reflections). Our investigations reveal that PFG-01 and BB-640 emulsions are not only a substitution to Agfa material, but may offer better results at a moment in which Agfa has stopped its production of holographic material.

Key words: Holography, holographic recording materials, photographic emulsions, photosensitive processing

1.- INTRODUCCIÓN

La fabricación de elementos ópticos holográficos (EOH's) es una de las aplicaciones de mayor interés dentro de la Holografía (1). La calidad de los EOH's depende en gran medida del material de registro empleado y de las técnicas de procesado a las que se somete el holograma una vez se ha registrado. Cuando se utiliza la emulsión fotográfica como material de registro holográfico (2), existen numerosas técnicas de procesado, entre las cuales destaca el conocido gelatina sensibilizada de haluro de plata (GSHP) (3). Este procesado tiene la ventaja con respecto las emulsiones fotográficas blanqueadas de eliminar los granos de haluro de plata después del fijado, lo que da lugar a una reducción del scattering y en último término a un aumento del rendimiento en difracción. Las variaciones de la densidad óptica entre las zonas expuestas y las no expuestas después del revelado se convierten en variaciones en el grado de endurecido de la gelatina. Este endurecido diferencial es el resultado del entrecruzamiento de las cadenas de gelatina en las inmediaciones del ion Cr^{+3} (2) formado durante el baño de blanqueo en las zonas expuestas a la luz. La

imagen latente formada de esta manera se amplifica tras sucesivos baños en isopropanol y agua con distintas concentraciones. Tras la etapa de secado se obtiene el holograma final.

La emulsión Agfa ha sido una de las más utilizadas durante las últimas décadas para este tipo de procesado, obteniéndose hologramas por transmisión con rendimientos en difracción superiores al 80% (4,5) y hologramas por reflexión con rendimientos del 50%. Sin embargo Agfa ha dejado de fabricar material para aplicaciones holográficas (6), por lo que es necesario encontrar y estudiar materiales de haluro de plata alternativos. Entre estas alternativas se encuentran los productos de Slavich producidos en Rusia y las series BB de Holographic Recording Technologies (HRT), fabricadas en Alemania.

Estas nuevas emulsiones presentan diferencias con respecto la emulsión Agfa 8E75 HD, de manera que es necesario optimizar los distintos procesados fotoquímicos que en su día fueron optimizados para las placas Agfa. En este trabajo se realiza un estudio comparativo entre tres emulsiones distintas, todas ellas sensibles a las radiaciones de la zona del rojo del

espectro visible: Agfa 8E75 HD, Slavich PFG-01 y BB-640, teniendo en cuenta las diferencias existentes entre ellas. Para lo cual se registraron redes de difracción por transmisión que posteriormente fueron procesadas utilizando la técnica de gelatina sensibilizada de haluro de plata (GSHP) optimizada anteriormente para placas Agfa 8E75 HD, incluyendo ligeras variaciones para cada tipo de emulsión.

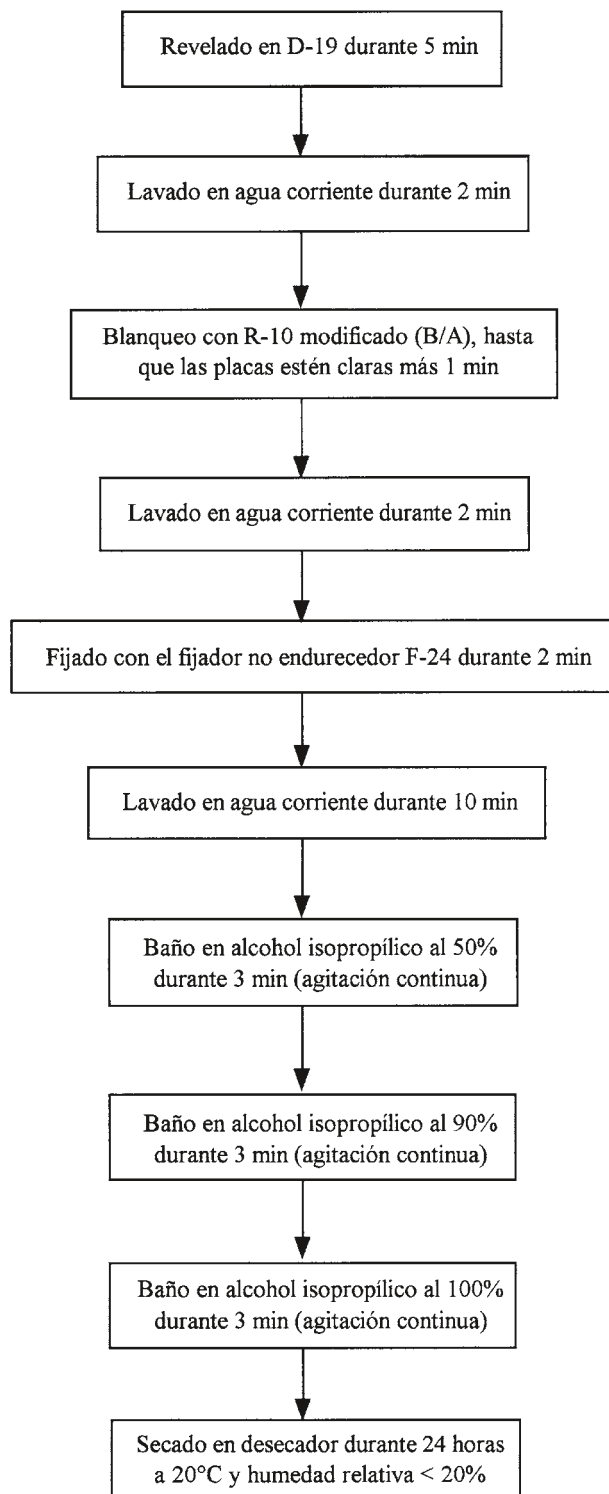


Figura 1.- Procesado utilizado.

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1.- Diferencias en la gelatina

Una de las diferencias entre los tres tipos de placas se debe al hecho de que la gelatina tiene diferentes grados de dureza para las distintas emulsiones. La emulsión BB-640 presenta la gelatina más dura, mientras que la gelatina de las placas PFG-01 es la más blanda. Para las placas BB-640 es por tanto necesario ablandar la gelatina de forma que los productos del revelador puedan penetrar fácilmente en el interior de la emulsión. El método elegido fue sumergir las placas en una disolución de agua destilada con sulfito sódico al 1% y urea al 5% (en peso) durante 10 min a 20°C, después de un baño en agua corriente durante 1 min a 20°C las placas se secaron durante 24 horas a 20°C y una humedad relativa del 60%. La gelatina se ablanda gracias a la urea, mientras que el sulfito sódico contribuye a un ligero aumento de la sensibilidad energética. También se estudió la influencia de la temperatura del blanqueador, y después de una serie de experimentos (7) se encontró que los mejores resultados se obtenían, cuando las placas BB-640 se blanqueaban a 70°C.

La gelatina de las placas PFG-01 de Slavich es, sin embargo demasiado blanda. Teniendo este hecho en cuenta se realizaron una serie de experimentos con placas PFG-01, mediante el registro de hologramas por transmisión, para optimizar el procesado GSHP en esta emulsión. Se obtuvieron resultados similares mediante dos métodos distintos: Incluyendo después de la exposición de las placas y antes del revelado un baño de endurecido, blanqueando las placas a 50°C ó bien no incluyendo el baño de endurecido, pero blanqueando las placas a 30°C. La disolución endurecedora estaba compuesta por formaldehído al 37% (formalín), 10 ml (10.2 g), 5 g de carbonato sódico (anhidro), 2 g de bromuro potásico y 1 l de agua destilada.

También el espesor de la capa de gelatina es distinto. Este hecho se dedujo de otra serie de experimentos realizados con los tres tipos de placas (8). Una vez registrados hologramas por transmisión de fase, mediante el procesado GSHP, se midió la transmitancia en función del ángulo. Los datos experimentales se ajustaron utilizando la ecuaciones de ondas acopladas de Kogelnik (9), de manera que se obtuvo información de la modulación de índice, la absorción y el espesor final de los hologramas. Para la emulsión BB-640 el espesor final fue $\sim 11 \mu\text{m}$, para Agfa 8E75 HD, $\sim 6 \mu\text{m}$ y para placas Slavich, $\sim 8 \mu\text{m}$.

2.2.-Obtención de las curvas D-logE

Para obtener las curvas D-logE se registraron hologramas por transmisión de absorción mediante la interferencia de dos haces colimados, formando cada uno de ellos un ángulo de

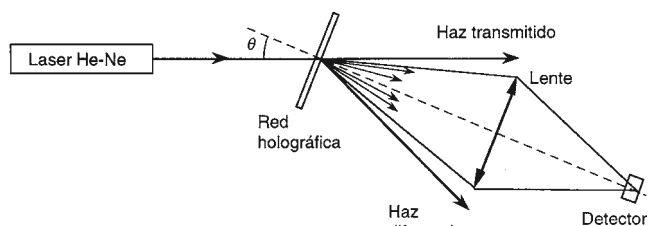


Figura 2.- Montaje experimental para la medida del scattering.

TABLA I.- COMPOSICIÓN DEL BAÑO DE BLANQUEO.

Solución A	Dicromato amónico	20 g
	Ácido sulfúrico	14 ml
	Agua destilada	1 litro
Solución B	Bromuro potásico	92 g
	Agua destilada	1 litro

Justo antes de usar, se mezcla una parte de A con 10 partes de agua destilada y entonces se añaden 30 partes de B.

22.5° con respecto la normal de la placa, lo que da lugar a una frecuencia espacial de 1200 líneas/mm. Se utilizó la luz proveniente de un láser de He-Ne polarizada perpendicularmente al plano de incidencia. Después de la exposición, las placas fueron reveladas con el revelador D-19 durante 5 min a 20°C. Posteriormente se lavaron en agua corriente durante 1 min y se sumergieron en un baño del fijador F-24 a 20°C. Después de lavarlas en agua corriente durante 10 min las placas se secaron en condiciones de baja humedad (<18%).

La densidad D se calculó a partir del valor de la transmitancia como: $D = \log_{10}(1/T)$, siendo T la fracción entre la luz transmitida y la luz incidente. La transmitancia se corrigió para tener en cuenta pérdidas por reflexión.

2.3.- Registro de redes holográficas por transmisión

Se registraron redes holográficas por transmisión utilizando un montaje simétrico, con relación de haces 1:1 provenientes de un láser de He-Ne (633 nm), con el plano de polarización perpendicular al plano de incidencia y formando un ángulo entre haces $2\theta = 45^\circ$. La frecuencia espacial calculada para este montaje fue de 1200 líneas/mm. Las emulsiones utilizadas para el registro fueron la emulsión Agfa 8E75 HD, la emulsión PFG-01 de Slavich y las BB-640 de las series BB. Después de la exposición las placas fueron sometidas al procesado GSHP de la figura 1, por lo que se obtuvieron hologramas de fase. El revelador utilizado en el procesado fue el D-19, mientras que en el baño de blanqueo se utilizó un versión modificada del blanqueador R-10 (tabla I), utilizando concentraciones ya optimizadas para la emulsión Agfa 8E75 HD. Todos los hologramas se secaron en un desecador a baja humedad. Las placas Agfa 8E75 HD fueron hipersensibilizadas antes de la exposición y se blanquearon a una temperatura de 70°C, de forma que siguieron el mismo procesado que las placas BB-640. Mientras que las placas PFG-01 se endurecieron utilizando el baño de formalín descrito anteriormente y se blanquearon a 50°C.

El rendimiento en difracción η se calculó como la fracción entre la intensidad del haz difractado y la intensidad del haz incidente. Y el rendimiento en transmisión τ se halló como la fracción entre la intensidad del haz transmitido y la intensidad del haz incidente. Para tener en cuenta las reflexiones producidas en las distintas superficies de separación de la placa y la absorción del sustrato de vidrio, los rendimientos se corrigieron por un factor apropiado. El coeficiente de absorción y scattering se calculó como $As (\%) = 100 - \eta(\%) - \tau(\%)$. También se realizaron medidas de la intensidad de la luz dispersada (scattering) por los hologramas utilizando el dispositivo experimental de la figura 2.

TABLA II.-TAMAÑO DE GRANO DE LAS DISTINTAS EMULSIONES ANALIZADAS.

Emulsión	Tamaño de grano
Agfa 8E75 HD	44 nm
Slavich PFG-01	40 nm
BB-640	22 nm

3.- DIFERENCIAS EN EL TAMAÑO Y CONCENTRACIÓN DE LOS GRANOS DE HALURO DE PLATA

3.1.- Influencia en las curvas D-LogE

Una de las diferencias más importantes entre las distintas placas es el tamaño y la concentración de los granos de haluro de plata inmersos en la capa de gelatina. Estos factores, como se verá más adelante, influyen en la cantidad de luz dispersada por el holograma final, y en último término en el rendimiento en difracción máximo que se puede obtener. En la tabla II se detalla el tamaño de grano para las tres emulsiones (según la información ofrecida por los fabricantes).

En la figura 3 se observan las curvas D-LogE correspondientes a los tres tipos de emulsión estudiados. De esta figura se observa que la densidad máxima obtenida para las placas BB-640 (6.2) fue mayor que la obtenida para las placas Agfa 8E75 HD (5.8), mientras que el menor valor de la densidad máxima se obtuvo para las placas PFG-01 (3.8). Teniendo en cuenta que el tamaño de grano de las placas Agfa y Slavich es prácticamente el mismo, se puede deducir que la concentración de granos de haluro de plata es menor en la emulsión PFG-01 que en las placas Agfa, dado que la densidad máxima es menor. Por otro lado la mayor densidad máxima correspondiente a las placas BB, cuyo tamaño de grano es menor, indica que la concentración de haluros de plata es mayor en esta emulsión, que en las otras dos.

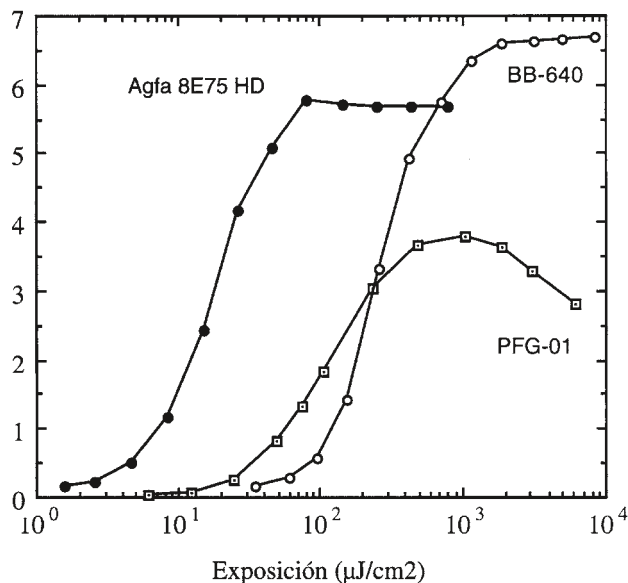


Figura 3.- Curvas D-logE correspondientes a las emulsiones BB-640 hipersensibilizadas, Agfa 8E75 HD hipersensibilizadas y Slavich PFG-01 endurecidas.

Otra magnitud interesante que proporciona información sobre la sensibilidad energética de una emulsión fotográfica es el parámetro S , que se define como el valor de la exposición que corresponde a una transmitancia en amplitud de 0.5, o lo que es lo mismo a un valor de la densidad D de 0.6. Cuanto mayor es el valor de S menor es la sensibilidad energética de la emulsión. El valor obtenido para las placas BB-640 fue de $84 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Para las placas Agfa se obtuvo un valor de $S = 4.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, mientras que para las placas PFG-01 se obtuvo un valor de $35 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Estos valores indican que sensibilidad energética que presenta la emulsión Agfa 8E75 HD es mayor que la de la emulsión PFG-01, mientras que las placas BB-640 son las que tienen menor sensibilidad.

3.2.- Influencia en el rendimiento en difracción y en la absorción y el scattering.

En la figura 4 se representa el rendimiento en difracción en función del valor de la exposición para las placas Agfa 8E75 HD, BB-640 y PFG-01. Los mejores resultados se obtuvieron para las placas PFG-01 endurecidas, con un rendimiento en difracción del 92.5% y un rendimiento en transmisión del 0.6%. Esto indica que tan sólo un 6.9% de la luz se perdió a través de la absorción y el scattering. También se obtuvo un alto rendimiento en difracción máximo utilizando las placas BB-640, 90.3%, con un rendimiento en transmisión del 4.3%. Para las placas Agfa 8E75 HD el valor del rendimiento en difracción máximo fue más bajo, un 84% con un rendimiento en transmisión del 0.7%, lo que implica que un 15.3% de la luz fue absorbida y dispersada por el holograma.

Los altos rendimientos obtenidos utilizando las nuevas emulsiones BB-640 y Slavich PFG-01 están limitados tan sólo por la absorción y el scattering que presenta el holograma final. En la figura 5 se muestran los valores de la absorción y el scattering frente a la exposición para placas Agfa 8E75 HD, BB-640 hipersensibilizadas y PFG-01 endurecidas. Se puede observar que los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizó la emulsión BB-640. Los valores de la absorción y el

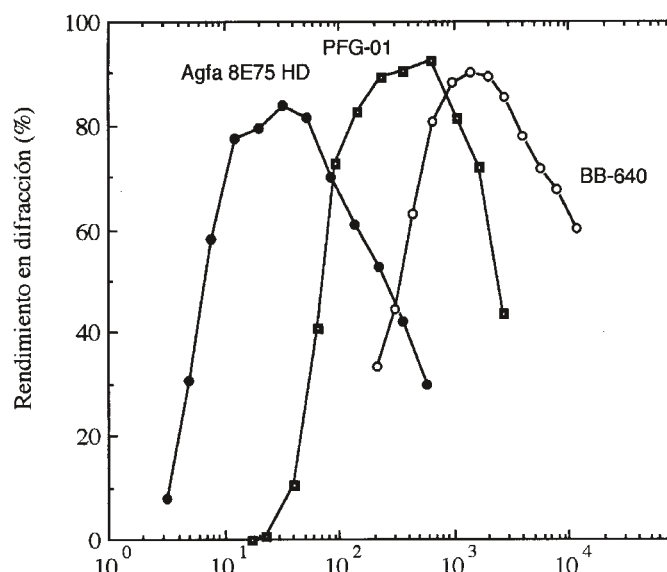


Figura 4.- Rendimiento en difracción frente a la exposición para las placas BB-640 hipersensibilizadas, Agfa 8E75 HD hipersensibilizadas y Slavich PFG-01 endurecidas.

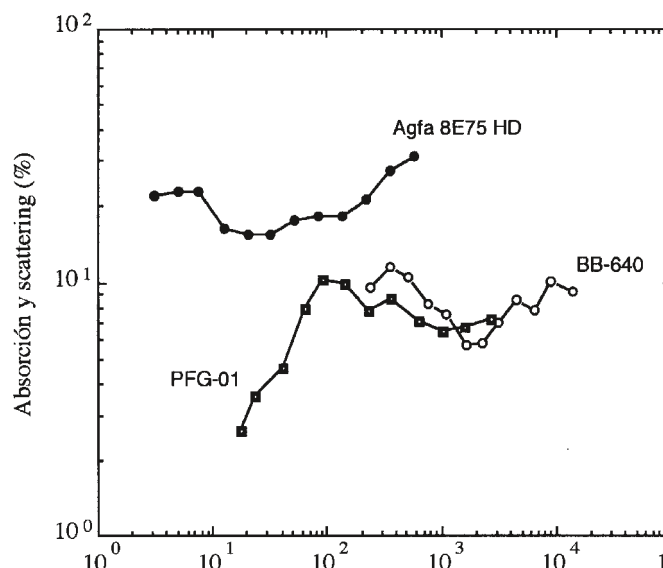


Figura 5.- Absorción y scattering frente a la exposición para placas BB-640 hipersensibilizadas, Agfa 8E75 HD hipersensibilizadas y Slavich PFG-01 endurecidas.

scattering se mantienen entre el 3% y el 7% para el rango de exposiciones estudiado. Para las placas Slavich PFG-01 los valores de la absorción y el scattering variaron entre el 3.3% y el 10.2%, mientras que en el caso de las placas Agfa 8E75 HD los valores variaron entre el 15% y el 31%.

En la figura 6 se representan los valores de la intensidad de la luz dispersada en función del valor de la exposición. Los mejores resultados se obtuvieron para las placas BB-640, con valores del scattering entre el 2.7 y el 11.2. Creemos que estos resultados tan bajos en comparación con los obtenidos para las placas Agfa y Slavich son el resultado de un tamaño de grano menor, lo que conduce al hecho de que la luz dispersada por el holograma final es menor. También la cantidad de granos de haluro de plata en la emulsión inicial influye en los valores

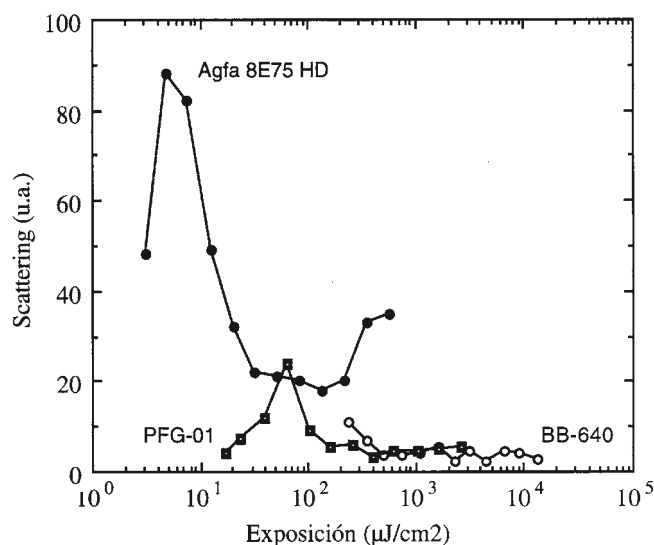


Figura 6.- Scattering frente a la exposición para placas BB-640 hipersensibilizadas, Agfa 8E75 HD hipersensibilizadas y Slavich PFG-01 endurecidas.

de la intensidad de la luz dispersada. De la figura se observa que los valores del scattering son más bajos cuando se utiliza la emulsión Slavich PFG-01, que la emulsión Agfa 8E75 HD, con mayor concentración de granos. Esto se debe a que la mayor concentración de granos implica una mayor cantidad de luz dispersada por el holograma final. La luz dispersada por el holograma limita el rendimiento máximo obtenible, por lo que estos últimos resultados son la razón de los altos rendimientos en difracción obtenidos utilizando placas BB-640 y Slavich PFG-01 en comparación con las placas Agfa 8E75 HD. Quedando claro que el menor tamaño de grano de la emulsión BB-640 o la menor concentración de granos en la emulsión PFG-01 en comparación a la emulsión Agfa 8E75 HD, posibilitan la obtención de mejores resultados en referencia a la absorción y el scattering y en último término al rendimiento en difracción.

4.- CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que hay que tener en cuenta las diferencias en el grado de endurecido de la gelatina de las distintas placas con respecto al procesado de gelatina sensibilizada de haluro de plata (GSHP). Se comprobó que mientras para el caso de las placas BB-640 hay que endurecer la gelatina y blanquear las placas a una temperatura de 70°C. En el caso de las placas PFG-01 es necesario endurecer la gelatina y blanquear las placas a 50°C o no endurecer la gelatina blanqueando esta vez las placas a 30°C. También se analizó la influencia del tamaño y la concentración de los granos de haluro de plata inmersos en la gelatina con respecto características holográficas como el rendimiento en difracción y la absorción y el scattering. Los resultados de la absorción y el scattering que presenta la emulsión BB-640 son los mejores, dado el menor tamaño de grano de esta emulsión. Por otro lado la menor concentración de granos de haluro de plata en la emulsión Slavich PFG-01 con respecto la emulsión Agfa 8E75 HD, permitió la obtención de valores más bajos en la absorción y el scattering para la emulsión PFG-01, que para la

Agfa 8E75 HD. Los anteriores resultados son la causa de los altos rendimientos en difracción presentados por las placas PFG-01 y BB-640 en comparación con las placas Agfa 8E75 HD.

Los resultados presentados son algunos de los mejores publicados con respecto el procesado GSHP y confirman la posibilidad de registrar hologramas GSHP de alta calidad en estas nuevas emulsiones. Estos resultados muestran que las emulsiones PFG-01 y BB-640 son un reemplazo potencial de las emulsión Agfa 8E75 HD en un momento en el cual es necesario encontrar nuevas alternativas de emulsiones fotográficas de haluro de plata.

AGRADECIMIENTOS

Parte de este trabajo ha sido financiado por la CICYT (Proyecto MAT97-0705-C02-02).

BIBLIOGRAFÍA

1. T. W. Stone y B. J. T. Thompson, eds. *Selected papers on holographic and diffractive lenses and mirrors* (SPIE Milestone Series, Vol. MS 34, Bellingham, 1991).
2. H. I. Bjelkhagen, *Silver Halide Recording Materials for Holography and Their Processing* (Springer-Verlag, Berlin, 1993).
3. W. R. Graver, J. W. Gladden y J. W. Eastes, "Phase holograms formed by silver halide (sensitized) gelatin processing", *Appl. Opt.* **19**, 1529-1536 (1980).
4. A. Fimia, A. Beléndez e I. Pascual, "Silver halide (sensitized) gelatin in Agfa-Gevaert plates: The optimized procedure", *J. Mod. Opt.* **38**, 2043-2045 (1991).
5. E. S. Simova and M. Kavehrad, "Silver-halide sensitized gelatin derived from Agfa-Gevaert holographic plates", *Appl. Opt.* **33**, 1875-1879 (1994).
6. N. J. Phillips, "Agfa-Gevaert departure: problem, or a new dawn for holography?" *Holography Newsletter* **8**(1), 7 (1997).
7. A. Beléndez, C. Neipp, M. Flores e I. Pascual, "High-efficiency silver-halide sensitized gelatin holograms with low absorption and scatter", *J. Mod. Opt.* **45**, 1985-1992 (1998).
8. C. Neipp, I. Pascual, y A. Beléndez, "Silver halide sensitized gelatin derived from BB-640 holographic emulsion", *Appl. Opt.* **38**, 1348-1356, (1999).
9. H. Kogelnik, "Coupled wave theory for thick hologram gratings", *Bell Syst. Tech. J.* **48**, 2909-2947 (1969).