

Gelatina dicromatada modificada para incrementar su resistencia a la humedad

V. Romero-Arellano, C. Solano y G. Martínez-Ponce

*Centro de Investigaciones en Óptica A.C.,
Loma del Bosque 115, Lomas del Campestre, 37150 León, Guanajuato, México.*

Recibido el 1 de octubre de 2004; aceptado el 14 de diciembre de 2005

En este trabajo se presenta un análisis comparativo de la eficiencia de difracción de rejillas grabadas holográficamente en películas de gelatina dicromatada tradicional (DCG) y modificada (DCG-G) en función de la humedad relativa. En la mezcla de DCG-G se agrega glicerol que actúa como un agente plastificante. Los resultados experimentales muestran que la respuesta de las películas de DCG-G es independiente de la humedad relativa y que la eficiencia de difracción obtenida es mayor bajo las mismas condiciones de registro.

Descriptores: Holografía; materiales fotosensibles; gelatina dicromatada.

It is presented a comparison between the diffraction efficiency in holographic phase gratings induced in films prepared with two different mixtures based on dichromated gelatin. The traditional mixture (DCG) is modified incorporating glycerol (DCG-G) before deposition. Both kinds of films were dried under different humidity conditions. It is seen that optical recording on DCG-G films is independent on the moisture settings. Also, the induced refractive index modulation is larger than the one obtained with DGC.

Keywords: Holography; photosensitive material; dichromated gelatine.

PACS: 42.40.Ht; 42.70.Ln; 42.70.Gi; 42.70.Jk

1. Introducción

Entre los distintos materiales holográficos, la gelatina dicromatada (DCG) se ha considerado como uno de los mejores para el registro de hologramas de modulación de fase [1]. Esta mezcla presenta características favorables para el almacenamiento de información por medios ópticos cuando se logra aplicar un proceso de fijado adecuado, como son: alta resolución, eficiencia de difracción cercana al 100 % y alta razón señal sobre ruido [2]. Sin embargo, también presenta algunas desventajas entre las que destaca su sensibilidad en solo una pequeña región del espectro (350–580 nm).

Otra desventaja de este material es la dependencia de la capacidad de registro de la temperatura y la humedad del medio ambiente [3]. En particular, la información registrada en la película de DCG presenta una degradación cronológica en ambientes muy húmedos ($HR > 50\%$). Esto se debe a la naturaleza de las moléculas de gelatina [4–7], cuyos extremos polares, grupos de aminoácidos y carboxilos, interactúan con las moléculas de agua que se encuentran tanto dentro como fuera de la película. Esta interacción debilita los encruzamientos logrados mediante la absorción de luz. La manera más común de proteger la información registrada en la película de DCG de la humedad ambiental es colocando un material que inhiba la interacción de la película con el medio [8,9], siendo la técnica más frecuente la adhesión de un vidrio al holograma ya revelado de manera que cubra la película. Este método es aceptable para los hologramas de exhibición pero no para los elementos holográficos ya que el vidrio modifica las características del diseño.

La permanencia del registro holográfico es mayor si la película de DCG se somete a un proceso de revelado. En este procedimiento se emplean sustancias hidrofóbicas (como el alcohol isopropílico) y/o métodos de secado (como el hornea-

do) que disminuyen la cantidad de agua dentro de la película y refuerzan los encruzamientos. Sin embargo, tales métodos de fijación modifican el grosor de la película cambiando, consecuentemente, la longitud de onda para la cual un elemento holográfico fue diseñado. En este trabajo se emplea la adición de un material plastificante, un alcohol multiatómico, a la mezcla tradicional de DCG. La incorporación de este material servirá para incrementar la cantidad de agua dentro de la película y lograr un revelado simultáneo a la exposición. Además, se reporta la comparación de las eficiencias de difracción obtenidas cuando se registran rejillas holográficas en películas fabricadas con la mezcla DCG y la modificada (DCG-G) en diferentes condiciones de humedad ambiental. Las películas expuestas no son sometidas a procesos de fijado posteriores a la exposición con el propósito de obtener un punto de comparación entre los dos materiales.

2. El medio de registro

Todas las mezclas para fabricar las placas fotosensibles utilizadas en el presente trabajo se obtuvieron bajo condiciones de laboratorio, es decir, a una temperatura promedio de 25°C y una humedad relativa promedio de 40 %. El procedimiento de preparación de cada una de las mezclas, la original y la modificada, así como la concentración de cada uno de los ingredientes se describe a continuación.

2.1. Material original, DCG

La mezcla DCG se prepara combinando, en primera instancia, agua destilada y gelatina (Sigma-Aldrich) en una proporción 100:7 en peso. Estos materiales se calientan e integran utilizando una parrilla eléctrica con agitador magnético hasta alcanzar una temperatura aproximada de 80°C , condicio-

nes que se mantienen hasta finalizar el proceso. Finalmente, una vez disuelta la gelatina, se añade el dicromato de amonio (BDH) en una concentración equivalente al 0.8 % del peso total de la mezcla. El producto resultante es la mezcla original.

Para la fabricación de las placas fotosensibles, la DCG aún líquida se extiende uniformemente sobre substratos de vidrio limpios ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) calentados a una temperatura de 60°C y colocados sobre mesas previamente niveladas. Las placas se dejaron secar por un período mínimo de 12 horas antes utilizarse, obteniéndose una película cuyo grosor nominal, $(30 \pm 1) \mu\text{m}$ en la parte central, fue medido en un perfilómetro.

2.2. Material Modificado, DCG-G

La emulsión modificada se logra al agregar glicerol en la etapa final de la preparación de la mezcla original de DCG, anteriormente descrita, aún a una temperatura de 80°C . La concentración del plastificante por peso fue del 4 %. Esta mezcla se agita hasta que se disuelven los componentes resultando la DCG-G. Posteriormente, la mezcla, aún líquida, se deposita y extiende sobre los substratos de vidrio previamente calentados a 60°C . Después de 12 horas de secado, el grosor de la película es de $(40 \pm 1) \mu\text{m}$ en la parte central de la placa.

El glicerol, por ser un alcohol multiatómico, favorece la retención de agua dentro de la película [10] en cantidad suficiente para su revelado. Al mismo tiempo, por ser un plastificante, inhibe la reacción de las partes polares de la gelatina fotoencruzada con las moléculas de agua tanto dentro como fuera de la película. Además, por su característica de donador de electrones, el glicerol induce una mayor tasa de acumulación y una mayor concentración de complejos de cromo, Cr(V), elementos básicos en el encruzamiento inducido por luz de las moléculas de gelatina [11]. Por último, las cantidades de glicerol y agua dentro de la película permiten incrementar la concentración de dicromato de amonio hasta el 15 % en peso sin que exista cristalización, incrementando el coeficiente de absorción.

3. Condiciones experimentales

Los curvas de absorbancia que se muestran en la Fig. 1 corresponden a las películas de DCG y DCG-G fabricadas bajo las condiciones descritas en la sección anterior. Los espectros son ligeramente diferentes en el intervalo 425-525nm, siendo mayor la absorbancia para la película de DCG-G, mientras que en el intervalo 525-750 nm el comportamiento se invierte. Esto se debe a que los niveles de población de los complejos de cromo se modifican al existir un elemento más dentro de la matriz de DCG. En particular, para la longitud de onda de emisión del láser elegido para el registro, $\lambda = 413 \text{ nm}$, la absorbancia de ambos materiales es aproximadamente la misma, $A \approx 1.75$. El láser, que emite en

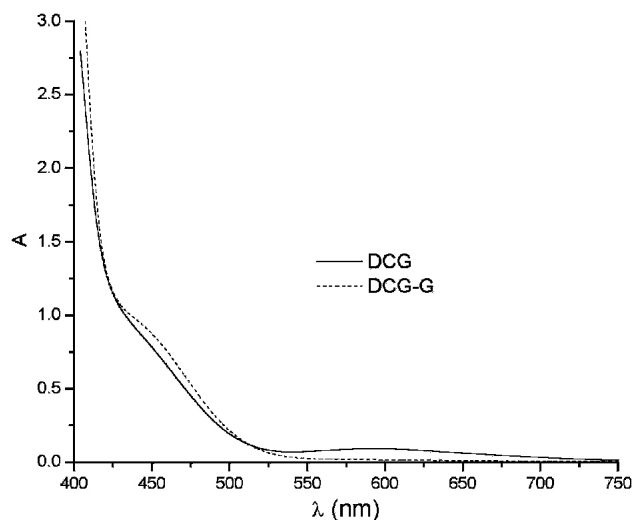


FIGURA 1. Espectros de absorción de las placas de gelatina dicromatada tradicional (DCG) y modificada (DCG-G).

la parte violeta del espectro, tiene una potencia de salida de 20 mW.

El arreglo experimental empleado para la fabricación y caracterización de las rejillas holográficas de las películas de DCG y DCG-G se muestra en la Fig. 2. El ángulo de incidencia de los haces de registro sobre la placa fotosensible en todas las pruebas fue $\theta = 5^\circ$, obteniéndose un patrón de interferencia con una frecuencia espacial de 217 líneas/mm. El monitoreo del registro de la rejilla se realizó utilizando un diodo láser con una potencia de 15 mW y emitiendo a 635nm, longitud de onda en la cual las películas muestran una absorbancia mínima por lo que el registro no se altera. La eficiencia de difracción η de la rejilla se determina calculando la razón de la intensidad del haz difractado de primer orden y la intensidad del haz de lectura. Este parámetro se toma como una medida de la calidad del registro en el medio. Por último, se colocaron filtros neutros con distinta transmitancia en la trayectoria de uno de los haces de registro con el propósito de modificar la razón de irradiancias, $R=I_1/I_2$. Para cada R se realizaron una serie de registros en los dos tipos de películas variando el tiempo de exposición en intervalos de medio minuto, controlados por medio de un obturador colocado al frente del láser.

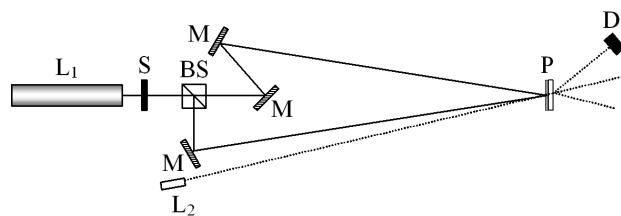


FIGURA 2. Arreglo experimental utilizado para estudiar los materiales. L1 y L2 son los láseres empleados para el registro (413 nm) y lectura (635 nm) de las rejillas holográficas, respectivamente. M son espejos, S es un obturador electrónico, BS es un divisor de haz, P es la muestra bajo prueba y D es un fotodetector.

A continuación se describen las diferentes condiciones de humedad relativa en el ambiente implementadas para estudiar, en forma comparativa, los efectos sobre la eficiencia de registro holográfico en las placas fabricadas con las mezclas DCG y DCG-G.

Condiciones normales. Las placas a caracterizar en este caso se obtuvieron de la manera siguiente. Una vez depositada la mezcla sobre el sustrato, la evaporación de agua se dio bajo las condiciones de laboratorio, es decir, a una temperatura promedio de 25°C y una humedad relativa entre 25 y 35 %. Después de 12 horas aproximadamente, la mezcla solidificaba y se realizaban las pruebas correspondientes de registro y medición de eficiencia de difracción.

Condiciones de humedad I. Para cambiar la humedad relativa bajo la cual la mezcla líquida depositada sobre el sustrato se dejaría solidificar, fue necesario utilizar una caja de vidrio a la que se llamará cámara húmeda. En el interior de este dispositivo, el medio artificial, la humedad relativa incrementó su valor desde un 30 % hasta un máximo de saturación igual al 80 %, debido a la evaporación gradual de agua contenida en un recipiente. Esta concentración máxima de agua en el interior de la cámara húmeda se mantuvo constante mientras la mezcla solidificaba. Como resultado de este cambio de condiciones en la elaboración de la placa fotosensible, ésta se obtuvo en un tiempo aproximado a 48 horas.

Condiciones de humedad II. En este caso, al igual que en el primero, la mezcla sobre el sustrato se dejaba secar bajo las condiciones de laboratorio. Posteriormente, la placa holográfica se introducía dentro de la cámara húmeda, donde la humedad relativa se había dispuesto en forma previa al 80 % de la misma manera que en el segundo caso. La muestra se dejó bajo estas condiciones por 1 hora para, posteriormente, ser extraída y realizar el registro de la rejilla holográfica.

4. Resultados experimentales

En el estudio de las películas obtenidas bajo condiciones normales, tanto para la mezcla DCG como para la DCG-G, las curvas de η en función de R conservan la misma forma para cada uno de los diferentes tiempos de exposición [12]. Asimismo, se observa en las Figs. 3a y 3b, que las η se obtienen para valores de R similares, independientemente del material y del tiempo de exposición. Sin embargo, la η para las rejillas de DCG-G es dos ordenes de magnitud mayor. Asimismo, se observa que mientras η para la DCG disminuye en función del tiempo, la η para la DCG-G se incrementa al principio, disminuye y después vuelve a aumentar. Este es el comportamiento típico observado en este tipo de medio [13].

Cuando la obtención de las películas se dio bajo las condiciones de humedad I, el comportamiento de la η en función de la R para las películas de DCG cambia notoriamente, Fig. 4. La η decae más rápidamente después de la $R = 0.394$, aunque la η es del mismo orden de magnitud que en condiciones normales. Se puede concluir que la magnitud máxima de los encruzamientos inducidos en la película en el momen-

to de la exposición no dependen de las condiciones bajo las cuales

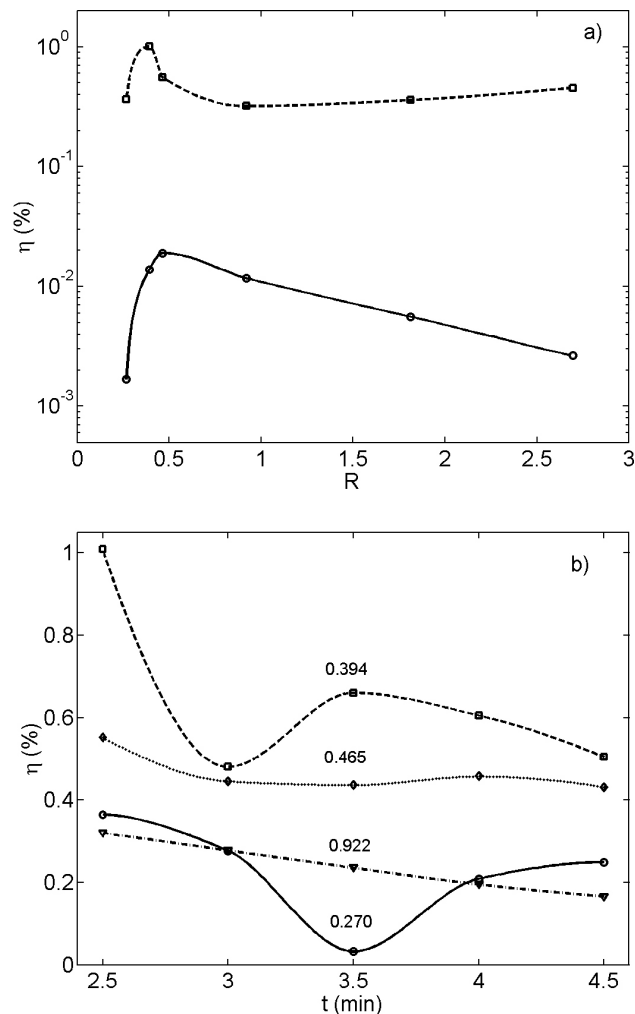


FIGURA 3. a) Eficiencias de difracción (η) en rejillas holográficas inducidas en placas preparadas con las mezclas DCG (sólida) y DCG-G (discontinua) bajo condiciones normales en función de la razón de irradiancias (R) entre haces los haces de registro. b) η vs. tiempo de exposición para los valores de R indicados. Las líneas se dibujan con el propósito de servir como guía visual.

se formó la película de DCG. En función del tiempo, la η se mantiene aproximadamente constante. Por otra parte, la respuesta observada para las películas de DCG-G fabricadas en estas condiciones no se diferencia mucho de la obtenida bajo las condiciones de fabricación llamadas normales. Luego, la cantidad de agua retenida dentro de la película no se modifica debido al secado de la placa dentro de la cámara húmeda y el proceso de encruzamiento no se ve afectado.

Por último, en la Fig. 5 se muestra la η obtenida con las películas fabricadas bajo las condiciones de humedad II. Se observa que el registro en la película de DCG bajo estas condiciones cambia drásticamente. La η disminuye en un orden de magnitud indicando que el agua absorbida un instante antes de la exposición afecta la magnitud de los encruzamientos en esta película. Estos valores máximos se obtienen para la

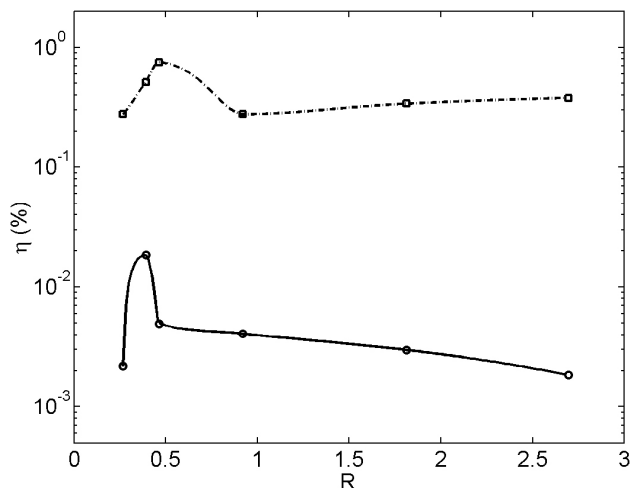


FIGURA 4. Lo mismo que en 3a, pero para el caso de fabricación bajo las condiciones de humedad I.

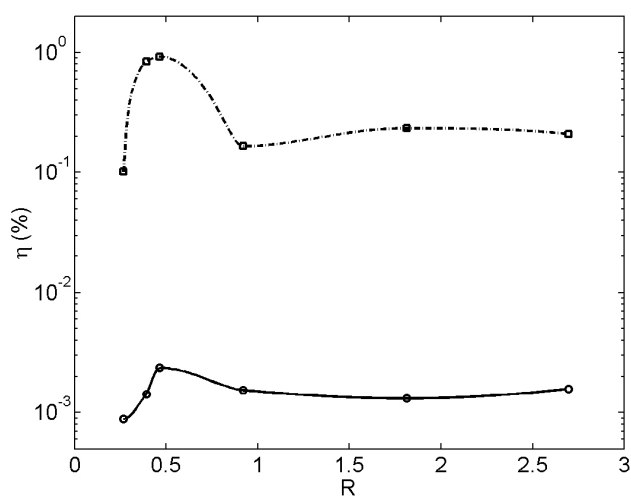


FIGURA 5. Lo mismo que en 3a, pero para el caso de registro bajo las condiciones de humedad II.

misma R que en los casos anteriores. En función del tiempo, la η se incrementa hasta alcanzar un valor estable. Para la película de DCG-G, la η muestra un ligero cambio para $R > 1$. Sin embargo, en función del tiempo no se aprecia diferencia con la η obtenida en condiciones normales. Luego, la acción plastificante del glicerol inhibe la interacción de las moléculas de gelatina con las de agua en el ambiente.

En los tres casos, el valor máximo de η de las rejillas holográficas inducidas en las películas de DCG-G estuvo, en

promedio, alrededor del 1%. La variación de estos resultados, tomada sobre un total de 10 registros para cada medición, no fue más allá del 10%, observándose una reproducibilidad bastante aceptable. Tal modulación se ha mantenido por varios meses sin cambio, sin necesidad de proteger la película en forma adicional. De las condiciones ambientales y razones de irradiancias estudiadas se puede inferir que la R más apropiada para el registro holográfico es de 0.394. Además, debido a que las η mayores se obtuvieron para las exposiciones más cortas, podemos deducir que es posible disminuir la respuesta en tiempo del material al incrementar la concentración de dicromato de amonio.

5. Conclusiones

En el presente trabajo se modificó la fórmula para la fabricación de películas holográficas de DCG agregando un alcohol multiatómico, el glicerol. Como se observó, este material cumple varias funciones una vez dentro de la matriz de la DCG. Primero, actúa como plastificante de la gelatina lo cual reduce en gran medida la absorción de moléculas de agua en el ambiente. Por lo anterior fue posible obtener resultados reproducibles independientemente de las condiciones de humedad existentes en el laboratorio. Segundo, coadyuva a la retención de agua dentro de la película. Tercero, como buen donador de electrones incrementa la población de complejos de cromo Cr(V). Las dos anteriores propiedades hacen de este material un medio autorevelable, es decir, los encruzamientos inducidos al momento de la exposición a la luz son fuertes y permanentes. En consecuencia, esta es la razón por la que en las películas de DCG-G se logró alcanzar valores de η dos órdenes de magnitud más altos que para la DCG original. Por último, la absorbancia del material puede incrementarse al aumentar la concentración de dicromato de amonio. Estas cualidades hacen que las películas de DCG-G sean de mayor calidad, dándoles aplicaciones donde el proceso de revelado no sea necesario [14] y evitando la necesidad de protegerlo contra la humedad que muy frecuentemente afecta al diseño de los elementos holográficos.

Agradecimientos

V. Romero agradece al CIO el apoyo recibido para la realización de la tesis de licenciatura. Los autores agradecen el apoyo de CONACYT, proyecto 43194 y CONCYTEG proyecto 04-04-k117-087.

1. T.A. Shankoff, *Appl. Opt.* **7** (1968) 2101.
2. D. Meyerhofer, "Dichromated gelatin" en *Holographic Materials*, Ed. H.M. Smith, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1977).
3. S. Calixto y R.A. Lessard, *Appl. Opt.* **24** (1985) 317.
4. C.E. Kenneth Mees *et al.*, *The theory of the photographic process*, Cap. 3, The Macmillan Co., New York (1954).
5. B.J. Chang y C.D. Leonard, *Appl. Opt.* **18** (1979) 2014.
6. O. Salimen y T. Keinonen, *J. Mod. Opt.* **36** (1989) 1377.
7. R. Changkakoti y S. Pappu, *Appl. Opt.* **28** (1989) 340.

8. L.R. Guo, C.M. Dai y Y.K. Guo, *Proc. SPIE* **1555** (1991) 293.
9. G.M. Naik, A. Mathur y S. Pappu, *Appl. Opt.* **29** (1990) 5292.
10. V.P. Sherstyuk, A.N. Malov, S.M. Maloletov y V.V. Kalinkin, *Proc. SPIE* **1238** (1989) 218.
11. Y.N. Vigovsky, A.N. Malov, S.N. Malov, V.S. Fetschenko y S.P. Konop, *Proc. SPIE* **3347** (1998) 314.
12. V.H. Romero-Arellano, *Estudio de la Respuesta al Contenido de Agua en la Gelatina Dicromatada*, Tesis de Licenciatura, CUCEI, U. de Guadalajara, Junio 2004.
13. Y.N. Denisyuk, N.M. Gansherli, I.M. Maurer y S.A. Pisarevskaya, *Tech. Phys. Lett.* **23** (1997) 279.
14. S. Calixto y R.A. Lessard, *Appl. Opt.* **23** (1984) 1989.