

## Formación de un holograma en un fotopolímero basado en PVA/Acrilamida

### Hologram formation in PVA/Acrylamide based photopolymer

S. Gallego <sup>(1)</sup>, M. Ortuño <sup>(1)</sup>, A. Márquez <sup>(2)</sup>, C. Neipp <sup>(2)</sup>, C. García <sup>(1)</sup>, A. Beléndez <sup>(2)</sup>, I. Pascual <sup>(1)</sup>

1. Departamento Interuniversitario de Óptica.
2. Departamento de Física, Ingeniería de Sistemas y Teoría de la Señal.  
Universidad de Alicante, Apartado 99. E-03080 Alicante. mos@ua.es

#### RESUMEN:

El interés por modelizar el comportamiento de los fotopolímeros se ha intensificado estos últimos años debido a su alta capacidad de almacenamiento de información. En este trabajo se propone un nuevo modelo simple e intuitivo para la modelización de la formación de una red de difracción holográfica en fotopolímeros. Se aplica en el estudio del comportamiento de un fotopolímero basado en PVA/acrilamida sin y con NN',methylene-bis-acrylamide (BMAA) como entrecruzante. Por último también se valora la presencia de monómero residual predicha en el modelo.

**Palabras clave:** holografía, materiales de registro holográfico, fotopolímeros.

#### ABSTRACT:

The interest of the study of the behavior of photopolymers have a great deal in the last years for their capacity to store high density of information. The research in new models in order to explain the recording of a diffraction grating in photopolymers have good advances recently. In this work a new simple model to understand this process is proposed. This model is applied to analyze a PVA/acrylamide photopolymer and some important aspects as the presence of a crosslinker monomer, NN',methylene-bis-acrylamide (BMA) and the existence of residual monomer are studied.

**Key words:** holography, holography recording materials, photopolymers.

---

#### REFERENCIAS Y ENLACES.

- [1] Lessard R. A. and Manivannan G., Eds., *“Selected Papers on Photopolymers”*, MS 114, SPIE Opt. Eng. Press, Bellingham, Washington (1996).
- [2] G. Zhao and P. Mouroulis, *“Diffusion model of hologram formation in dry photopolymers materials”*, J. Mod. Opt. **41**, 1929-1939 (1994).
- [3] S. Piazolla and B. J. Jenkins, *“First-harmonic diffusion model for holographic grating formation in photopolymers”*, J. Opt. Soc. Am. B **17**, 1147-1157 (2000).

- [4] J. T. Sheridan, M. Downey, and F.T. O'Neill, "Diffusion based model of holographic grating formation in photopolymers: generalized non-local material responses", *J. Opt. A.* 3, 477-488 (2001).
- [5] I. Aubrecht, M. Miler and I. Koudela, "Recording of holographic diffraction gratings in photopolymers: theoretical modelling and real-time monitoring of grating growth", *J. Mod. Opt.* 45, 1465-1477 (1998).
- [6] C. García, A. Fimia, I. Pascual, "Holographic behavior of a photopolymer at high thicknesses and high monomer concentrations: mechanism of polymerization", *Appl. Phys. B* 72 311-316 (2001).
- [7] H. Kogelnik "Coupled wave theory for thick hologram gratings *Bell Syst. Technol.*", *J.* 48, 2909-47 (1969)
- [8] S. Gallego, M. Ortuño, C. Neipp, C. Garcia, A. Beléndez and I. Pascual, "Temporal evolution of the angular response of a holographic diffraction grating in PVA/acrylamide photopolymer", *Opt. Express* 11, 181-190 (2003)
- [9] S. Martin, P.E. L. G. Leclere, V. Toal and Y. F. Lion, "Characterization of an acrylamide-based dry photopolymer holographic recording material", *Opt. Engineering*, 33, 3942 (1994).
- [10] S. Gallego, C. Neipp, M. Ortuño, A. Márquez, M. Álvarez, A. Beléndez and I. Pascual, "Diffusion based model to predict the conservation of holographic gratings recorded in PVA/acrylamide photopolymer", *Appl. Opt.*, 42 (29), 5839-5845 (2003).

## 1.- Introducción

Los fotopolímeros son unos de los materiales de registro holográfico más prometedores en estos momentos por sus múltiples ventajas, como su fácil preparación, su capacidad para lograr eficiencias en difracción cercanas al 100%, bajo ruido y relativo bajo coste [1]. Por otra parte la posibilidad de alcanzar altos espesores lo hace un material ideal para la obtención de memorias holográficas.

En la formación de un holograma en fotopolímeros intervienen principalmente dos factores la formación de polímero en la zonas expuestas a la luz y la difusión de monómero desde la zonas no expuestas a las zonas vecinas expuestas donde parte del monómero ya ha polimerizado. Estas ideas ya fueron expuestas por Zhao et al. [2] en sus trabajos donde modelizaban la formación de una red de difracción en los fotopolímeros basados en acrilatos que les proporcionaba Du Pont. Otros trabajos con el mismo objetivo fueron los realizados por Piazzolla et al. [3] y Sheridan et al. [4], aunque en los trabajos de Sheridan et al. se utilizan nuevos parámetros como la no localidad del proceso de polimerización.

Por ello el objetivo de este trabajo es la utilización de un nuevo y más intuitivo modelo de formación del holograma para analizar la evolución de la eficiencia en transmisión en función del tiempo para una composición sin entrecruzante y otra con entrecruzante (nn'dimetil-bisacrilamida, BMAA) con distintas concentraciones y distintos espesores en un polímero basado en PVA/Acrilamida, valorando el monómero residual que nos queda en ambos casos.

## 2.- Modelo teórico.

Para grabar una red de difracción holográfica utilizamos la interferencia de dos haces planos proporcionados por un láser de Argón emitiendo con una longitud de onda de 514 nm y con un ángulo de incidencia de 16.8°. Por lo que la distribución de intensidades es:

$$I(x) = I_0 [1 + V \cos(K_g x)] \quad (1)$$

Donde  $K_g$  es la constante de red y  $m$  es la visibilidad de las franjas que depende de la relación de haces empleada:

$$V = 2\sqrt{I_R I_O} / (I_R + I_O) \quad (2)$$

Donde  $I_R$  es la intensidad del haz de referencia e  $I_O$  es la intensidad del haz objeto, en nuestro caso  $I_R = I_O = 3 \text{ mW/cm}^2$ . Luego  $V = 1$ .

Las concentraciones de monómero y polímero varían de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \phi^{(m)}}{\partial t} = -k_R(t) I(x) \phi^{(m)}(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial}{\partial x} \phi^{(m)}(x, t) \quad (3)$$

$$\frac{\partial \phi^{(p)}}{\partial t} = k_R(t) I(x) \phi^{(m)}(x, t) \quad (4)$$

$$k_R(t) = k_0 \exp(-\phi t) \quad (5)$$

Donde  $k_R$  es la constante de polimerización que disminuye exponencialmente con el tiempo como se extrae de los estudios de Celia et al. [5] (no permanece constante como inicialmente se asume en los estudios de Zhao et al.) y  $\phi^{(m)}$  es la concentración de monómero, mientras que  $\phi^{(p)}$  la concentración de polímero.

Como muchos otros modelos sólo se considera un armónico en la modulación del índice de refracción. No obstante en este modelo, basándonos en los estudios de Aubrecht et al. [6] sobre el índice de refracción se llega a que el primer armónico de la modulación de índice se puede expresar como:

$$n_1 = \frac{(n_{dark}^2 + 2)^2}{6n_{dark}} \quad (6)$$

$$\left[ -\left( \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} - \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \right) \phi_1^{(m)} + \left( \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} - \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \right) \phi_1^{(p)} \right]$$

Donde  $n_p$  es el índice de refracción del polímero,  $n_m$  (1.486), el índice de refracción del monómero,  $n_b$  (1.74), el índice de refracción del polímero soporte,  $n_{dark}$  (1.78), el índice de refracción de la película antes de ser expuesta,  $\phi_1^{(m)}$  y  $\phi_1^{(p)}$  son los primeros armónicos de las concentraciones de monómero y polímero respectivamente.

Al contrario de lo que se hace en este modelo aquí descrito, Piazzolla et al. consideraban que no hay diferencias entre el índice de refracción de monómero y polímero, mientras que Zhao proponía que la modulación de índice es proporcional a la cantidad de polímero existente en cada punto.

### 3.- Desarrollo experimental.

El dispositivo experimental utilizado para almacenar las redes holográficas se ha representado en la Figura 1. La reconstrucción de las mismas se efectúa en tiempo real. Para el registro se utiliza la línea de longitud de onda de 514 nm de un láser de Argón. El haz láser se divide en dos haces secundarios mediante un divisor de haz, con una relación de intensidades 1:1, mediante un filtrado espacial y un sistema de lentes, diafragmas y espejos, se consiguen dos haces colimados que inciden sobre la placa de material de registro con un ángulo  $\theta$  de 16.8° respecto a la normal a la placa. La frecuencia espacial obtenida en estas condiciones es de 1125 líneas/mm de acuerdo con la ley de Bragg. La intensidad total de registro es de 6 mW/cm<sup>2</sup>, la intensidad transmitida y difractada por el material de registro se monitoriza en tiempo real mediante un láser de lectura de He-Ne (633 nm, longitud de onda a la que el ftopolímero no es sensible) situado en ángulo de Bragg ( $\theta' = 20.8^\circ$ ) con la normal a la placa. Esta placa se sitúa sobre una peana giratoria

que permite obtener la respuesta angular en la fase de reconstrucción de la red de difracción almacenada. El rendimiento en difracción se calculará

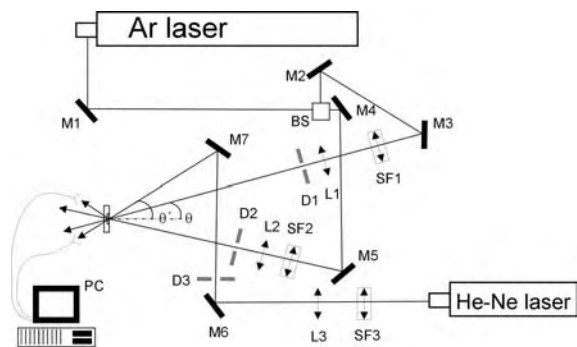


Fig.1.- Montaje holográfico. BS: divisor de haz, SF<sub>i</sub>: filtro espacial, L<sub>i</sub>: lente, D<sub>i</sub>: diafragma, M<sub>i</sub>: espejo, PC: captura de datos.

El método seguido para obtener películas sólidas de ftopolímero a partir de composiciones líquidas está descrito con detalle en las referencias 6 y 8. En este trabajo se estudiarán distintas composiciones químicas del material ftopolimerizable. Las composiciones analizadas vienen expresadas en la tabla 1.

TABLA I

Composiciones de las disoluciones utilizadas en la preparación de las capas de ftopolímero.

| Composiciones                      | Tipo 1               | Tipo 2               | Tipo 3               |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Acrilamida (A)                     | 0.44                 | 0.88                 | 0.40                 |
| Trietanolamina (TEA)               | 0.20                 | 0.60                 | 0.30                 |
| Eosina amarillenta (EA)            | 2.5x10 <sup>-4</sup> | 2.5x10 <sup>-4</sup> | 2.5x10 <sup>-4</sup> |
| Polivinilalcohol Fluka 18-88 (PVA) | 7 %                  | 7 %                  | 7 %                  |
| N,N' Metileno-bis-acrilamida (BMA) | 0.00 M               | 0.00 M               | 0.05 M               |

Una vez obtenido el ftopolímero seco las concentraciones en la película ftopolimérica son bastante distintas a las existentes en la disolución inicial. Para la aplicación del modelo las concentración de monómero en la película seca se han de introducir en fracción de volumen. Estas concentraciones son 0.25, 0.5, 0.25 para las composiciones tipo 1, tipo 2 y tipo 3 respectivamente, que en el primer y último caso coinciden con las concentraciones existentes en los ftopolímeros de DuPont HRS-150 [6].

### 4.- Desarrollo experimental.

En la figura 1 se puede observar la evolución del rendimiento en transmisión, en el ángulo de Bragg, en función del tiempo durante la etapa de registro para una placa de 82 μm (composición tipo 1), cuya exposición se detuvo para obtener un rendimiento en

difracción máximo (alrededor de un 93%). Como se puede observar el rendimiento en difracción máximo se obtiene después de unos 30 segundos, es decir, se necesitan alrededor de 180 mJ/cm<sup>2</sup> para obtener un rendimiento en difracción máximo. Los valores del espesor de cada película introducidos en nuestro modelo para calcular el rendimiento en difracción se obtuvieron del ajuste de la respuesta angular obtenida de la red grabada con la teoría de Kogelnik [7-8]. Análogo estudio se realiza en la figura 3 con una red almacenada en un fotopolímero de 100 μm que presenta una mejor sensibilidad energética al poseer la misma composición química y mayor espesor. Como se puede ver el modelo predice perfectamente el comportamiento del material fotopolimérico durante la etapa de registro. Los datos obtenidos al aplicar el modelo teóricos són:

- $D = 2.12 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$
- $k_R = 0.019 \text{ cm}^2 \text{ mW}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $np = 1.503$
- $\varphi = 0.0132 \text{ μm}^{-1}$
- Monómero residual = 30%

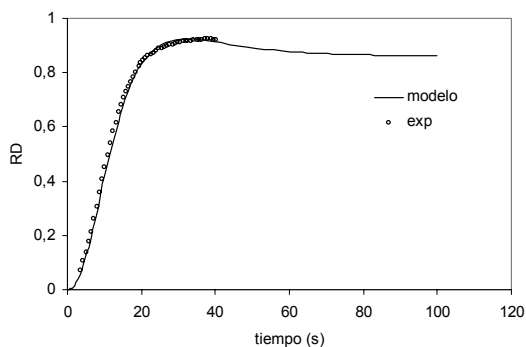


Fig 2.- Rendimiento en difracción (RD) en función del tiempo para una red de 82 μm, tanto los datos teóricos proporcionados por el modelo (línea continua), como los datos experimentales (círculos huecos).

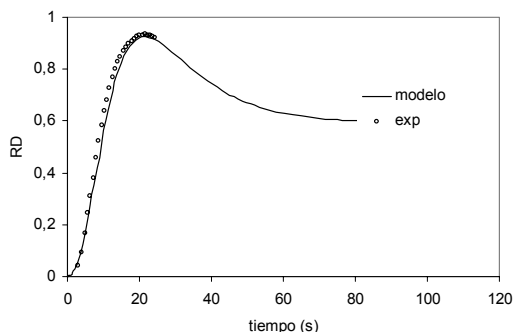


Fig 3.- Rendimiento en difracción (RD) en función del tiempo para una red de 100 μm, tanto los datos teóricos proporcionados por el modelo (línea continua), como los datos experimentales (círculos huecos).

Los ajustes de las respuestas angulares (rendimiento en difracción en función del ángulo de reconstrucción) de las dos redes anteriormente analizadas es muy importante para obtener los valores del espesor y del coeficiente de absorción y scattering para introducirlos en el modelo. Dichos ajustes se pueden observar en las figuras 4 y 5 para las redes de 82 μm y 100 μm respectivamente.

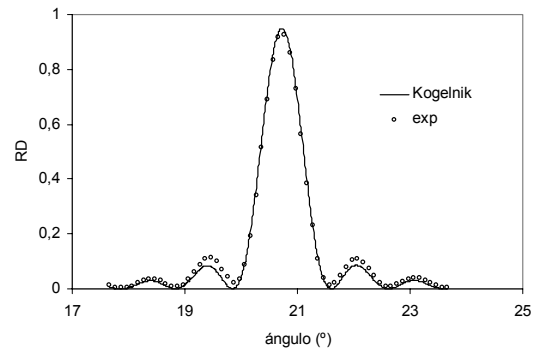


Fig 4.- Representación del Rendimiento en difracción (RD) en función de ángulo de reconstrucción, tanto los datos experimentales (puntos huecos) como el ajuste teórico realizado con la teoría de Kogelnik, para un fotopolímero de la composición tipo 1

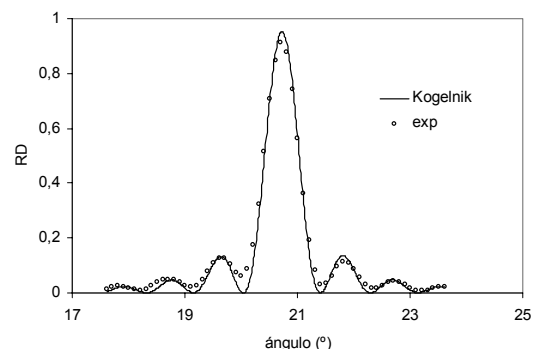


Fig 5.- Representación del Rendimiento en difracción (RD) en función de ángulo de reconstrucción, tanto los datos experimentales (puntos huecos) como el ajuste teórico realizado con la teoría de Kogelnik, para un fotopolímero de la composición tipo 1.

Si se desea conseguir mayores modulaciones del índice de refracción, observar efectos como la sobremodulación [8] y observar la capacidad de predicción del modelo para altas concentraciones de monómero se puede utilizar la composición 2. El comportamiento de esta composición se puede observar en la figura 6 para una red de 85 μm donde se observa la mayor sensibilidad energética, los efectos de sobremodulación y la utilidad del sencillo modelo teórico para describir el comportamiento también de este tipo de redes, pues el único parámetro que ha cambiado ha sido el de la concentración inicial de monómero. La respuesta angular de dicha red se puede observar ajustada con la teoría de ondas acopladas de Kogelnik en la figura 7, en esta figura se aprecian con claridad los efectos

de la sobremodulación del índice de refracción, pues el rendimiento en difracción es prácticamente nulo en el ángulo de Bragg, mientras que los lóbulos laterales presentan un rendimiento en difracción alrededor del 40 %.

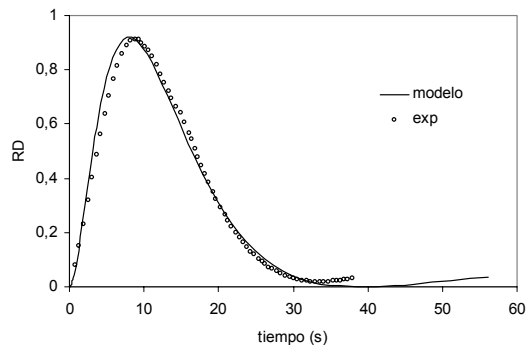


Fig 6.- Rendimiento en difracción (RD) en función del tiempo para una red de 85  $\mu\text{m}$ , tanto los datos teóricos proporcionados por el modelo (línea continua), como los datos experimentales (círculos huecos) para una red almacenada con la composición tipo 2.

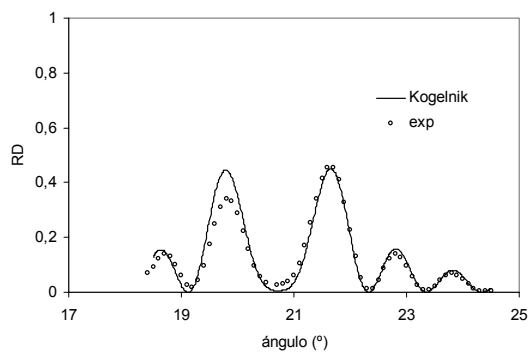


Fig 7.- Representación del Rendimiento en difracción (RD) en función de ángulo de reconstrucción, tanto los datos experimentales (puntos huecos) como el ajuste teórico realizado con la teoría de Kogelnik, para un fotopolímero de la composición tipo 2.

La última composición que faltaría por analizar con el modelo teórico sería la composición 3 que se caracteriza por la presencia de un monómero entrecruzante. En la figura 8 se observa el comportamiento durante la etapa de registro de una red de 97  $\mu\text{m}$  del rendimiento en difracción en función del tiempo para una potencia del láser de Argón de 6  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . En este caso se ha considerado los mismo índices de refracción de todos los elementos, ya que la concentración de BMA es tan pequeña que apenas afecta al índice global. El único índice que se modifica por la inclusión de BMA es el índice del polímero resultante. Como es sabido la presencia de un monómero bifuncional como es la BMA tiene la capacidad de unir las cadenas de poliácridamida entre sí consiguiendo tener cadenas de polímero de mucha mayor longitud. La creación de estas macro moléculas consigue una mejor conservación en ausencia de luz sensible para el

material de la información grabada al impedir la difusión de las cadenas de polímero como ha sido manifestado por diversos autores []. Los datos obtenidos con el modelo teórico de difusión són:

- $D = 2.12 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$
- $k_R = 0.32 \text{ cm}^2 \text{ mW}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $n_p = 1.512$
- $\varphi = 0.0150 \mu\text{m}^{-1}$
- Monómero residual = 20%

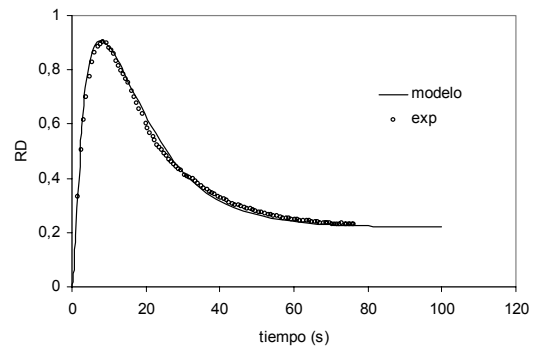


Fig 8.- Rendimiento en difracción (RD) en función del tiempo para una red de 97  $\mu\text{m}$ , tanto los datos teóricos proporcionados por el modelo (línea continua), como los datos experimentales (círculos huecos) para una red almacenada con la composición tipo 3.

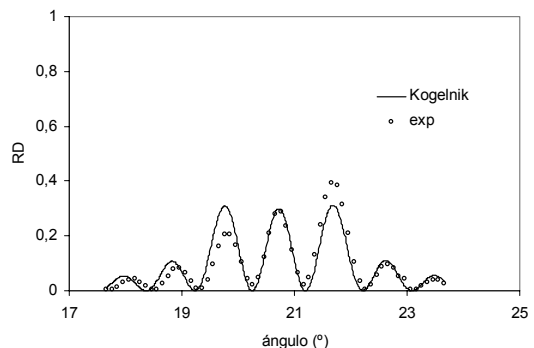


Fig 9.- Representación del rendimiento en difracción (RD) en función de ángulo de reconstrucción, tanto los datos experimentales (puntos huecos) como el ajuste teórico realizado con la teoría de Kogelnik, para un fotopolímero de la composición tipo 3.

Como se puede observar de los datos extraídos del modelo teórico la presencia del monómero entrecruzante BMA ocasiona un espectacular aumento de la polimerización dentro del material y un aumento del índice de refracción del polímero. Estos cambios tienen como resultado una mejor sensibilidad energética de las redes (60  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ), una mayor modulación de índice de saturación (0.0061 de la composición tipo 3 frente a 0.0044 de la composición tipo 1).

La utilidad del modelo para predecir el comportamiento del material durante la etapa de

registro de la composición 3 se puede ver en la figura 10, donde se estudian redes de  $72\ \mu\text{m}$  y  $52\ \mu\text{m}$ . Estas redes obtienen rendimientos máximos de alrededor del 95%. Sus respectivas repuestas angulares se pueden observar en la figura 11.

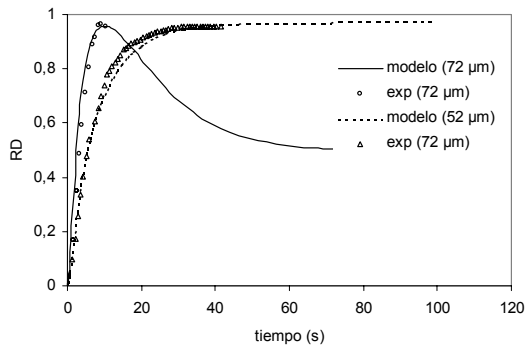


Fig 10.- Rendimiento en difracción (RD) en función del tiempo para dos redes de espesores de  $72\ \mu\text{m}$  y  $52\ \mu\text{m}$  grabadas en un material con la composición tipo 3, tanto los datos teóricos proporcionados por el modelo (línea continua), como los datos experimentales (puntos huecos) para las redes almacenadas con la composición tipo 3.

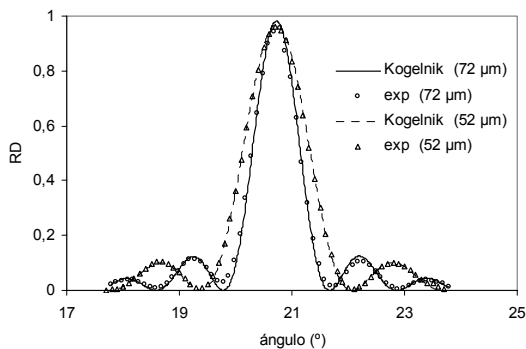


Fig 11.- Respuesta angular de para dos redes de espesores de  $72\ \mu\text{m}$  y  $52\ \mu\text{m}$  grabadas en un material con la composición tipo 3. Representación del Rendimiento en difracción (RD) en función de ángulo de incidencia del haz de lectura, tanto los datos experimentales como el ajuste teórico realizado con la teoría de Kogelnik.

## Conclusión.

Se ha analizado el comportamiento holográfico de un fotopolímero de alcohol polivinílico/acrilamida con la ayuda de un modelo de difusión. Se ha demostrado la utilidad del modelo para predecir distintas variaciones en la composición del material así como para describir el comportamiento de películas fotopoliméricas de distintos espesores. Se ha constatado el aumento del índice de refracción, de la polimerización y de la sensibilidad energética cuando se introduce un monómero entrecruzante. Se ha evaluado y cuantificado la presencia de monómero residual en las redes de fotopolímero con el modelo de difusión. Una baja cantidad de monómero residual es vital para la conservación de las redes de difracción y de la información almacenada cuando el fotopolímero se exponen a la luz [10]. En definitiva se ha dado un paso importante para el control del fotopolímero basado en PVA/acrilamida en posteriores usos más complejos como es la fabricación de memorias holográficas.

## Agradecimientos.

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia y Tecnología, CICYT, proyecto MAT2000-1361-C04-04 y la Generalitat Valenciana, proyecto GV01-130.