

## Голографический фотополимерный материал с большой модуляцией показателя преломления

Д. И. Деревянко<sup>1</sup>, Е. Ф. Пен<sup>2</sup>, В. В. Шелковников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия

Получены образцы голографического фотополимерного материала, обеспечивающего модуляцию показателя преломления  $\Delta n \approx 0,04$  и дифракционную эффективность объёмных отражательных голограмм  $\approx 74\%$  при толщине регистрирующего слоя 6 мкм. Установлено, что полученные голограммы имеют высокую прозрачность во всём видимом диапазоне, малую усадку и хорошую однородность пространственной структуры решетки, об этом свидетельствует чёткая картина боковых лепестков контура спектрального отклика.

*Ключевые слова:* фотополимеры, модуляция показателя преломления, отражательные голограммы.

*Цитирование:* Деревянко, Д. И. Голографический фотополимерный материал с большой модуляцией показателя преломления / Д. И. Деревянко, Е. Ф. Пен, В. В. Шелковников // НОЛОЕХРО 2021 : XVIII Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2021. — С. 243–247.

### Введение

В настоящее время голографические фотополимерные материалы (ГФПМ) нашли практическое применение в изобразительной и защитной голографии, оптической памяти, дисплеях, сенсорах [1–3].

Существуют коммерческие варианты ГФПМ, производимые фирмами DuPont (США) [4] и Covestro AG (Германия) [5], вместе с тем продолжают исследования и разработки новых оригинальных материалов [6, 7].

Толщина регистрирующего слоя и амплитуда модуляции показателя преломления ГФПМ являются параметрами, которые варьируются в зависимости от конкретных приложений. Например, в 3D голографической памяти необходимы материалы с толщиной до 1 мм и более с большим динамическим диапазоном фотоиндуцированного изменения показателя преломления [8]. В голографических дисплеях, устройствах дополненной реальности, коллиматорных прицелах [9], концентраторах и трекерах солнечного излучения [10] востребованы ГФПМ с толщиной  $\approx 10$  мкм и амплитудой модуляции показателя преломления  $\approx 0,03$  для достижения широких контуров угловой и спектральной селективности одновременно с высокой дифракционной эффективностью (ДЭ) голограмм. Важное значение имеют отсутствие рассеяния и поглощения света из-за неоднородностей ГФПМ и остаточных следов красителей, малая степень усадки толщины голограммы в результате процессов записи и постобработки [11].

Цель данной работы — создание тонкослойных голографических фотополимерных слоев толщиной менее 10 мкм с большой модуляцией показателя преломления и исследование характеристик записи в них объёмных отражательных голограмм.

### 1. Метод приготовления образцов голографического фотополимерного материала

В работе использован базовый состав фотополимерной композиции (ФПК), разработанный ранее в НИОХ СО РАН [12]. Дополнительно проведена оптимизация компонент, чтобы обеспечить необходимые значения оптической плотности и модуляции показателя преломления при малой толщине.

ФПК наносили на предметное стекло, расположенное на отъюстированной горизонтальной поверхности. Количество нанесённой композиции определяло конечную толщину фотополимерного слоя, которая составляла 5–10 мкм. После улетучивания растворителя на фотополимерный слой накатывали защитную полиэтилентерефталатную плёнку, которая предотвращает доступ кислорода к фоточувствительному слою, а также служит для защиты ГФПМ от механических повреждений и воздействий окружающей среды. Измерения толщин образцов проводились с помощью модернизированного интерференционного микроскопа МИИ-4.

### 2. Запись и характеристика объёмных отражательных голограмм

Отражательные голограммы записывали на установке и в условиях, представленных на рис. 1. Пространственная частота объёмной отражательной голографической решётки составляла  $\approx 4400$  л/мм. Контроль динамики роста ДЭ голограмм осуществляли путем измерения спектра пропускания непосредственно в процессе записи с помощью цифрового спектрофотометра [13].

Интенсивность излучения и энергию экспозиции регулировали с помощью нейтрального светофильтра и автоматизированного фотозатвора. Оптимальные значения для достижения максимума результирующей ДЭ составляли соответственно  $0,5$  мВт/см<sup>2</sup> и  $20$  мДж/см<sup>2</sup>. После записи голограмм для закрепления изображения осуществлялась их пост-обработка путём дополнительного общего экспонирования фотослоя.

Экспериментальные значения ДЭ отражательных голограмм оценивали с помощью следующей формулы.

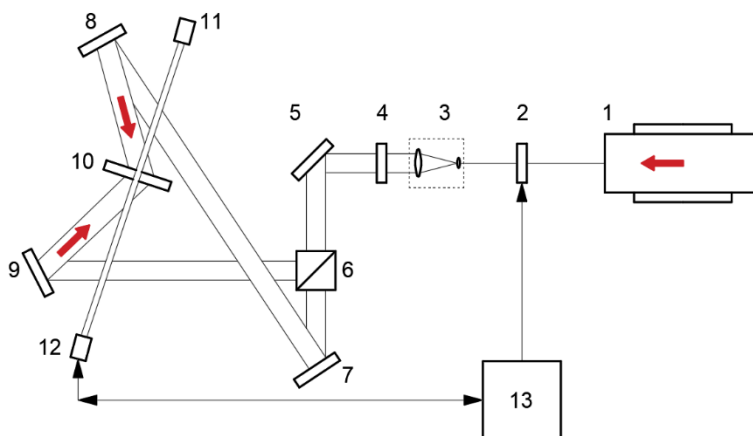
$$\eta_r = \left(1 - \frac{T_r}{T_0}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $T_r$  — пропускание голограммы на длине волны максимума спектрального отклика,

$T_0$  — остаточное пропускание образца ГФПМ вне участка голограммы.

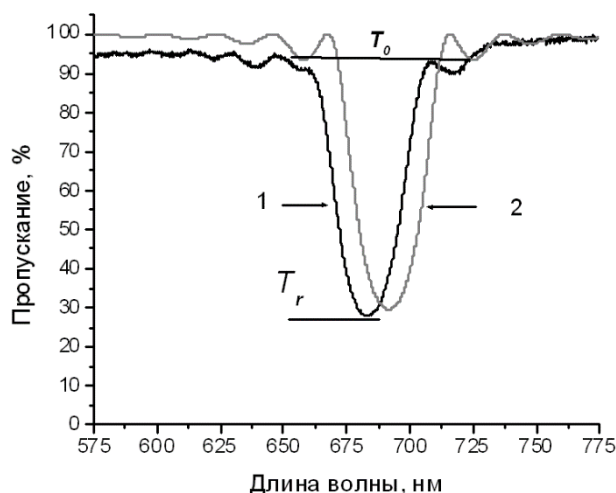
### 3. Анализ экспериментальных данных

На рис. 2 показаны экспериментальные (1) и расчетные (2) кривые контуров спектрального отклика (рефлекса) образцов отражательных голограмм с толщинами  $\approx 6$  мкм, изготовленных в соответствии с описанной процедурой записи и постобработки.



1 – лазер с длиной волны излучения 639 нм; 2 – автоматизированный фотозатвор; 3 – коллиматор; 4 – диафрагма; 5, 7–9 – плоские зеркала; 6 – светоделительный кубик; 10 – образец ГФПМ; 11 – галогенная лампа для формирования зондирующего пучка белого света; 12 – цифровой спектрофотометр; 13 – управляющий компьютер

**Рис. 1.** Функциональная схема установки записи объёмных отражательных голограмм. Угол схождения контр-направленных пучков составлял 110° (в воздухе), соотношение интенсивностей в плоскости записи ≈ 1:1



**Рис. 2.** Экспериментальные (1) и расчетные (2) спектры пропускания отражательных голограмм с толщинами слоев 6 мкм

Расчетные кривые построены с использованием известных формул Когельника [14], описывающих дифракционную эффективность и спектральную селективность объёмных отражательных голограмм.

Для полученных значений  $T_r \approx 25\%$ ,  $T_0 \approx 95\%$ , ДЭ составляет 74%. Согласно расчётам такое значение дифракционной эффективности при указанной толщине слоя достигается при  $\Delta n \approx 0,04$ . Ширина контура рефлекса на его полувысоте составляет ≈ 30 нм, отчетливо видны боковые лепестки, их наличие свидетельствует об однородности пространственной структуры решётки по глубине голограммы.

Отметим, несовпадение длин волн максимумов экспериментального  $\lambda_{\text{экс}} = 683$  нм и теоретического  $\lambda_{\text{теор}} = 690$  нм [15]. Отклонение максимума спектрального отклика можно объяснить эффективной усадкой ГФПМ, которая учитывает изменение оптического пути, вызванного увеличением показателя преломления и уменьшением толщины фотополимерного слоя в результате радикальной фотоиндуцированной полимеризации [15]. Эффективная усадка  $S_{\text{eff}}$  рассчитывается, как отношение экспериментального и теоретического значений длин волн спектрального отклика. В рассматриваемых нами экспериментах

$$S_{\text{eff}} = \left(1 - \frac{\lambda_{\text{экс}}}{\lambda_{\text{теор}}}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{683}{690}\right) \cdot 100\% = 1\%.$$

### Заключение

Определены характеристики записи объёмных отражательных голограмм в ГФПМ с высокой модуляцией показателя преломления  $\Delta n \approx 0,04$ , которая обеспечивает ДЭ  $\approx 74\%$  при толщине регистрирующего слоя  $\approx 6$  мкм. Полученные голограммы имеют высокую прозрачность (90–95 %) во всём видимом диапазоне, малую усадку ( $S_{\text{eff}} \approx 1\%$ ) и хорошую однородность пространственной структуры решетки.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта АААА-А21-121011490013-7 Минобрнауки России и НИР по гос. заданию № 121022000126-9.

### Список источников

- [1] **Vorzobova, N.** [Application of Photopolymer Materials in Holographic Technologies](#) / N. Vorzobova, P. Sokolov // *Polymers*. — 2019. — Vol. 11. — P. 2020. — 14 p.
- [2] **Bruder, F.-K.** [Precision Holographic Optical Elements in Bayfol HX Photopolymer](#) / F.-K. Bruder, H. Bang, T. Fäcke, R. Hagen, D. Hönel, E. Orselli, C. Rewitz, T. Rölle, D. Vukicevic, G. Walze // *Practical Holography XXX : Materials and Applications : Proceedings of SPIE*. — 2016. — Vol. 9771. — P. 977103. — 21 p.
- [3] **Akbari, H.** [Using acrylamide-based photopolymers for fabrication of holographic optical elements in solar energy applications](#) / H. Akbari, I. Naydenova, S. Martin // *Appl. Opt.* — 2014. — Vol. 53. — № 7. — P. 1343–1353.
- [4] **Gambogi, W. J.** [Advances and Applications of DuPont Holographic Photopolymers](#) / W. J. Gambogi, Weber and A. M., T. J. Trout // *Holographic Imaging and Materials : Proceedings of SPIE*. — 1993. — Vol. 2043. — P. 2–13.
- [5] **Bruder, F.-K.** [The Chemistry and Physics of Bayfol HX Film Holographic Photopolymer](#) / F.-K. Bruder, T. Fäcke, T. Rölle // *Polymers*. — 2017. — Vol. 9. — № 10. — P. 472–494.
- [6] **Alim, M. D.** [High Dynamic Range \( \$\Delta n\$ \) Two-Stage Photopolymers via Enhanced Solubility of a High Refractive Index Acrylate Writing Monomer](#) / M. D. Alim, D. J. Glugla, S. Mavila, C. Wang, P. D. Nystrom, A. C. Sullivan, R. R. McLeod, C. N. Bowman // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2017. — Vol. 10. — № 1. — P. 1217–1224.
- [7] **Hu, Y.** [Holographic Photopolymer Material with High Dynamic Range \( \$\Delta n\$ \) via Thiol–Ene Click Chemistry](#) / Y. Hu, B. A. Kowalski, S. Mavila, M. Podgórski, J. Sinha, A. C. Sullivan, R. R. McLeod, C. N. Bowman // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2020. — Vol. 12. — № 39. — P. 44103.

- [8] **Dhar, L.** [Holographic storage of multiple high-capacity digital data pages in thick photopolymer systems](#) / L. Dhar, K. Curtis, M. Tackitt, M. Schilling, S. Campbell, W. Wilson, A. Hill, C. Boyd, N. Levinos, A. Harris // Optics Letters. — 1998. — Vol. 23. — № 21. — P. 1710–1712.
- [9] **Patent № 5483362 US.** Compact holographic sight / A. M. Tai, J. Upatnieks, E. J. Siczka. — Publ. 09.01.1996.
- [10] **Marin-Saez, J.** [Characterization of volume holographic optical elements recorded in Bayfol HX photopolymer for solar photovoltaic applications](#) / J. Marin-Saez, J. Atencia, D. Chemisana, M.-V. Collados // Optics Express. — 2016. — Vol. 24. — № 6. — P. A720–A730.
- [11] **Castro, J. M.** [Energy collection efficiency of holographic planar solar concentrators](#) / J. M. Castro, D. Zhang, B. Myer, R. K. Kostuk // Applied Optics. — 2010. — Vol. 49. — № 5. — P. 858–870.
- [12] **Патент № 2552351 РФ.** Фотополимерные композиции для записи отражательных голограмм в широком спектральном диапазоне / В. В. Шелковников, Е. Ф. Пен, Е. В. Васильев и др. — Оpubл. 10.06.2015.
- [13] **Бабин, С. А.** Методы и устройства тестирования голографических фотополимерных материалов / С. А. Бабин, Е. В. Васильев, В. И. Ковалевский, Е. Ф. Пен, А. И. Плеханов, В. В. Шелковников // Автометрия. — 2003. — № 2. — С. 57–70.
- [14] **Kogelnik, H.** Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings / H. Kogelnik // The Bell System Technical Journal. — 1969. — Vol. 48. — № 9. — P. 2909–2947.
- [15] **Stevenson S. H.** [Method for characterization of film thickness and refractive index in volume holographic materials](#) / S. H. Stevenson, K. W. Steijn // Photonics West '95 : Holographic Materials : Proceedings of SPIE. — 1995. — Vol. 2405. — P. 88.