

Запись монохромных и цветных голограмм в фотополимерном материале с использованием борат-сульфониевого комплекса с переносом заряда

Д. И. Деревянко¹, Е. Ф. Пен², В. В. Шелковников¹, В. В. Бардин¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Монохромные и цветные (сине-зелено-красные) объемные отражательные голограммы получены с использованием однослойных фотополимерных материалов с новой фотоиницирующей системой на основе сульфониевых и боратных солей. Достигнуты значения дифракционной эффективности цветных голограмм ~30–80 %, монохромных голограмм 90–95 %.

Ключевые слова: фотополимеры, модуляция показателя преломления, отражательные голограммы, цветная голография.

Цитирование: Деревянко, Д. И. Запись монохромных и цветных голограмм в фотополимерном материале с использованием борат-сульфониевого комплекса с переносом заряда / Д. И. Деревянко, Е. Ф. Пен, В. В. Шелковников, В. В. Бардин // HOLOEXPO 2022: XIX Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — Барнаул: ИП Колмогоров И. А., 2022. — С. 322–329.

Введение

В настоящее время активно разрабатываются элементы фотоники для нужд дифракционной и интегральной оптики [1-3]. Для создания оптических элементов, могут быть использованы голографические фотополимерные материалы (ГФПМ), обладающие высокой разрешающей способностью и дифракционной эффективностью. Существуют коммерческие варианты ГФПМ, производимые фирмами DuPont (США) [4] и Covestro AG (Германия) [5], вместе с тем продолжаются исследования и разработки новых оригинальных фотополимерных материалов [6,7].

Одним из ключевых компонент фотополимеризующихся композиций является фотоиницирующая система, которая определяет величину и спектральную область светочувствительности голографических сред этого типа. Чувствительность разрабатываемых ГФПМ находится в диапазоне 30 – 100 мДж/см² [8]. Как правило, поглощение голографических фотополимерных материалов в широкой области видимого спектра достигается комбинацией фотоиницирующих систем [9-11], вещества которых не всегда совместимы, что вынуждает изготавливать многослойные ГФПМ [12].

Альтернативным подходом является использование fotocувствительных комплексов с переносом заряда (КПЗ) [13]. В таких комплексах происходит перенос заряда электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора на низшую свободную

молекулярную орбиталь (НСМО) акцептора, в результате чего разница энергий между ВЗМО и НСМО может стать меньше, чем в исходных молекулах, что приводит к поглощению излучения в длинноволновой области спектра.

Известно, что соли сульфония являются эффективными фотоинициаторами в УФ-области и могут быть использованы для проведения катионной и радикальной полимеризации. Соли боратов являются эффективными соинициаторами для проведения голографической записи оптических элементов [14].

Целью данной работы является использование нового фоточувствительного комплекса на основе сульфониевой производной тиоксантен-9-она (СС) [15] и соли бората – бутилтрис(4-метоксифенил)бората тетрабутиламмония (СБ) [16] для записи монохромных (синие, зеленые, красные) и цветных отражательных голограмм с высокой дифракционной эффективностью в однослойных ГФПМ.

Основная часть

1. Фотоиницирующая система СС-СБ

Добавление СБ к СС приводит к батохромному сдвигу в спектре поглощения (рис. 1).

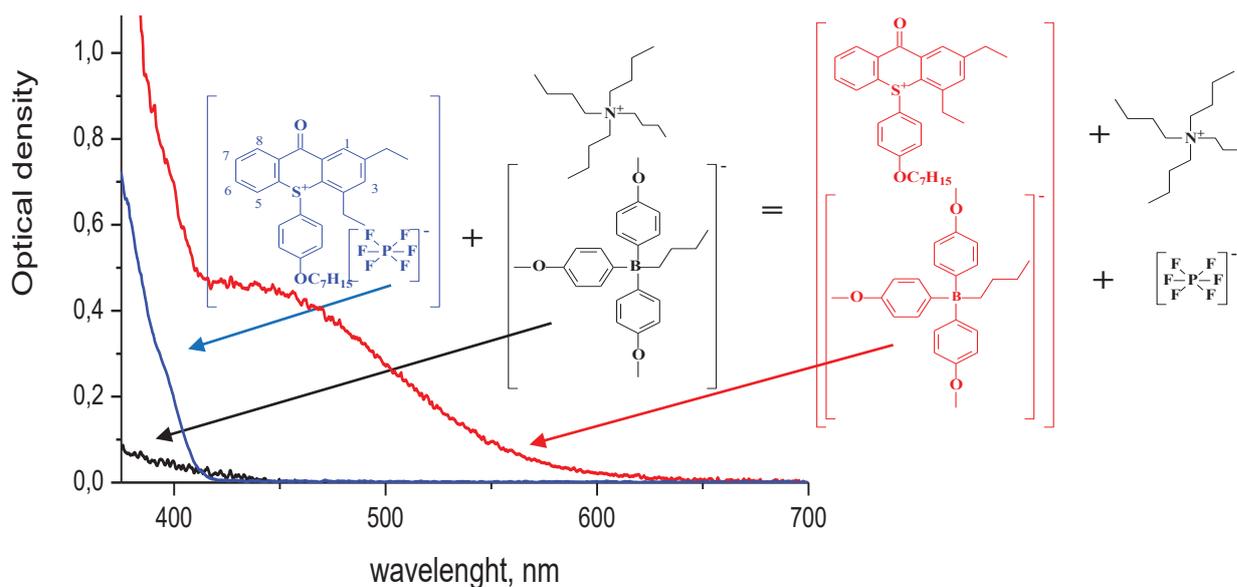


Рис.1. Графики спектров поглощения солей сульфония (синий), бората (черный) и их смеси (красный цвет рисунков) в хлороформе

Появление полосы поглощения в видимой области спектра можно объяснить образованием комплекса между компонентами СБ и СС, что является перспективным для записи цветных голограмм с помощью лазерного излучения с длинами волн $\lambda = 405, 457, 532$.

Отметим, что в ЯМР ^1H спектрах химические сдвиги протонных сигналов СС и в комплексе СС-СБ различны, это связано с увеличением локализации положительного заряда на атоме серы, когда в качестве аниона выступает $[\text{C}_4\text{H}_9\text{B}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3]^-$. Например, сигнал атома $\delta(\text{H}-5)$ сдвигается от 8.31 до 7.57 м.д.. Дезэкранирование атомов CH_2N тетрабутиламмониевого катиона от 2.13 м.д. в СБ до 2.82 м.д. в растворе $[\text{СБ}117\text{-}11+\text{SSDETХ}]$,

указывает на образование тесной ионной пары $\{C_3O_3H_3SO_2S, C_4H_9B(4-CH_3OC_6H_4)_3\}$ и свободных сольватно разделенных ионов $\{(C_4H_9)_4N\}^+, [PF_6]^{-}\}$.

2. Метод приготовления образцов голографического фотополимерного материала

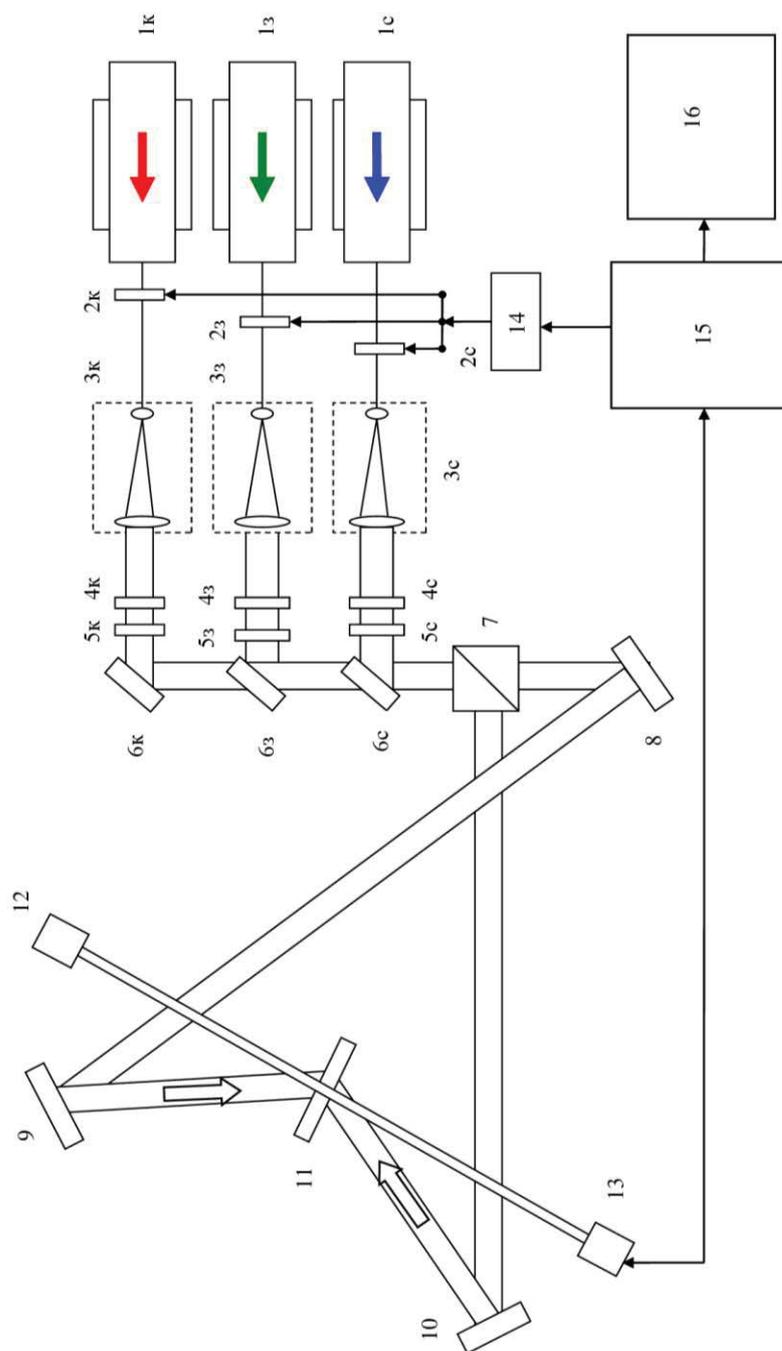
В работе использован базовый состав фотополимерной композиции (ФПК) на основе акриламидного мономера, поливинилацетата, а также новой фотоиницирующей системы [СС-СБ]. Количество нанесённой композиции определяло конечную толщину фотополимерного слоя, которая составляла 25 – 30 мкм. После улетучивания растворителя на фотополимерный слой накатывали защитную полиэтилентерефталатную плёнку, которая предотвращает доступ кислорода к фоточувствительному слою, а также защищает ГФПМ от механических повреждений и воздействий окружающей среды. Измерения толщин образцов проводились с помощью модернизированного интерференционного микроскопа МИИ-4.

3. Запись и характеристика объёмных отражательных голограмм

Отражательные голограммы записывали на установке, структурная схема которой представлена на рис. 2.

Угол схождения контр-направленных пучков составлял 110° (в воздухе), соотношение их интенсивностей в плоскости записи $\sim 1:1$. Интенсивность излучения и энергию экспозиции регулировали с помощью нейтральных светофильтров и автоматизированных фотозатворов. После записи голограмм осуществлялась их пост-обработка.

Контроль динамики ДЭ голограмм осуществляли путем измерения спектра пропускания непосредственно в процессе записи с помощью цифрового спектрофотометра [17].

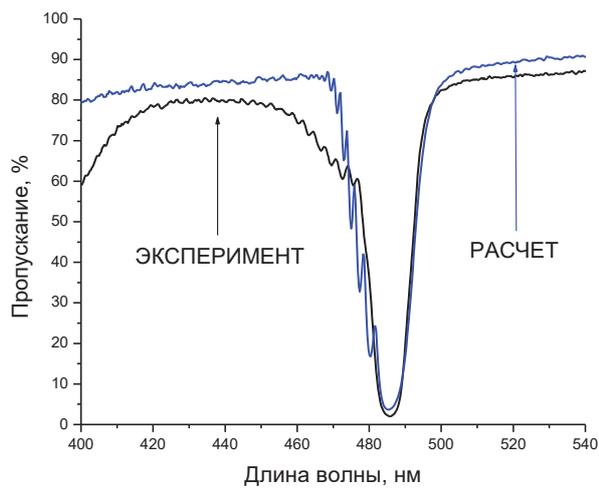


1с, 1з, 1к – лазеры с длинами волн излучения 457, 532 и 639 нм; 2с, 2з, 2к – автоматизированные фотозатворы; 3с, 3з, 3к – коллиматоры; 4с, 4з, 4к – диафрагмы; 5с, 5з, 5к – нейтральные светофильтры; 6к, 8, 9, 10 – плоские зеркала; 6з, 6з – дихроичные зеркала; 7 – светоделительный кубик; 11 – образец ГФПМ; 12 – галогенная лампа для формирования зондирующего пучка белого света; 13 – цифровой спектрофотометр; 14 – блок управления фотозатворами; 15 – компьютер; 16 – монитор.

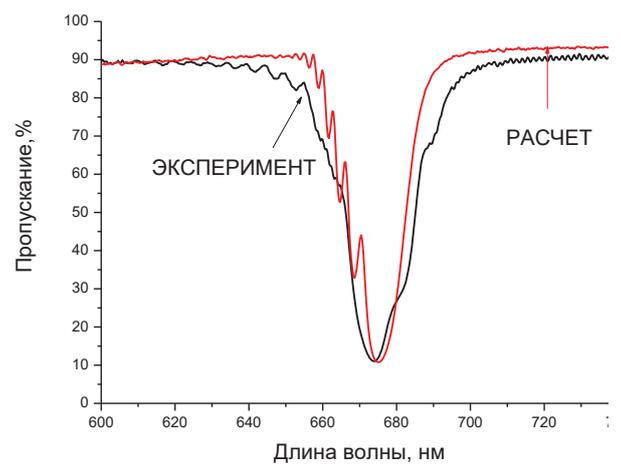
Рис. 2. Структурная схема установки записи объёмных отражательных голограмм

4. Анализ экспериментальных данных

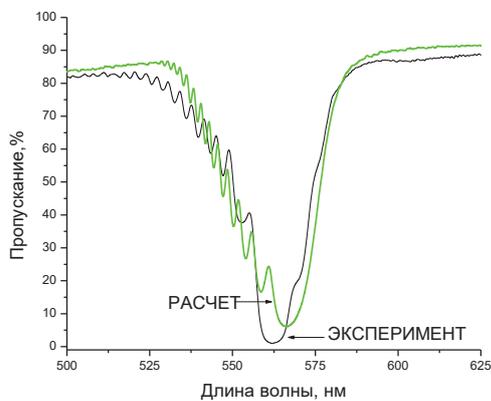
На рис. 3 показаны экспериментальные и расчетные кривые контуров спектрального отклика (рефлекса) образцов монохромных и цветной отражательных (рисунки а, б, в, г соответственно).



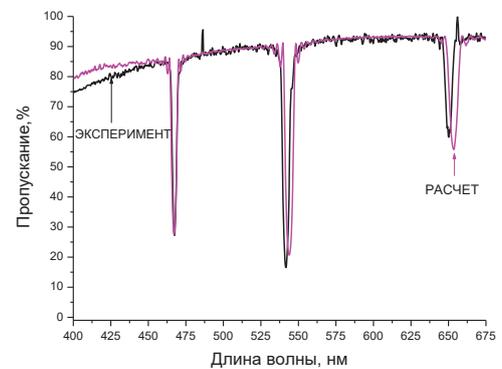
а) $\lambda_{\text{рег}}=457$ нм



б) $\lambda_{\text{рег}}=639$ нм



в) $\lambda_{\text{рег}}=532$ нм



з) $\lambda_{\text{рег}}= 639, 532, 457$ нм

Рис. 3. Экспериментальные и расчетные графики спектров пропускания отражательных монохромных (а, б, в) и цветных (г) голограмм с толщинами слоев 25 – 30 мкм

Экспериментальные значения ДЭ отражательных голограмм оценивали с помощью формулы:

$$\eta_r = (1 - T_r/T_0) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где T_r — пропускание голограммы на длине волны максимума спектрального отклика, T_0 — остаточное пропускание образца ГФПМ вне участка голограммы.

Расчетные кривые построены с использованием известных формул Когельника [18,19], описывающих дифракционную эффективность и спектральную селективность объёмных отражательных голограмм. Наибольшая ширина спектрального отклика (рефлекса) на полувывоте для голограммы, полученной в синей области спектра, составляет ~ 30 нм. Для спектров монохромных голограмм отмечено отсутствие боковых лепестков контура селективности, что указывает на неравномерное распределение амплитуды модуляции показателя преломления по глубине голограммы, а также нарушение периодичности и

направления вектора решётки [19]. Характеристики записанных отражательных голограмм с разными толщинами приведены в Таблице 1.

Таблица 1.

$\lambda_{\text{зап}}, \text{ нм}$	$T, \text{ мкм}$	$P, \text{ мВт/см}^2$	$E, \text{ мДж/см}^2$	ДЭ, %	$\lambda, \text{ теор., нм}$	$\lambda, \text{ эксп., нм}$	$S_{\text{eff}}, \%$	Δn
457	25	4	30	98	493	486	1.4	0.04
532	30	12	50	98	574	561	2.2	0.04
639	30	40	400	89	690	673	2.8	0.03
Цветная	25	$P_{457}=4$ $P_{532}=12$ $P_{639}=40$	$E_{457}=40$ $E_{532}=15$ $E_{639}=150$	$ДЭ_{457}=67$ $ДЭ_{532}=81$ $ДЭ_{639}=35$		$\lambda_{457}=467$ $\lambda_{532}=541$ $\lambda_{639}=649$	$S_{\text{eff},457} \approx 5.3$ $S_{\text{eff},532} \approx 5.7$ $S_{\text{eff},639} \approx 5.9$	$\Delta n_{457} \approx 0.005$ $\Delta n_{532} \approx 0.012$ $\Delta n_{639} \approx 0.01$

Наличие протяжённого длинноволнового плеча в спектре поглощения КПЗ позволяет проводить запись голограммы излучением на длине волны 639 нм, обеспечивая, тем самым, три цвета голограммы. Из таблицы 1 видно, что с возрастанием длины волны излучения для достижения высокой ДЭ голограммы в ГФПМ на основе КПЗ СС-СБ необходимо увеличивать мощность и энергию засветки. Монохромные голограммы обладают ДЭ более 90%, и модуляция коэффициента преломления ГФПМ составляет 0.03 – 0.04. В случае записи трехцветной голограммы суммарная модуляция коэффициента преломления достигает ~0.03. Установлено также, что дифракционная эффективность спектральных откликов цветной голограммы зависит от очередности засветки лазерами с различными длинами волн, а эффективная усадка S_{eff} возрастает при увеличении длины волны записи и периода голографической решетки.

Заключение

На основе фоточувствительного комплекса с переносом заряда на основе соли сульфония и бората получен однослойный голографический фотополимерный материал, позволяющий проводить запись монохромных и цветных объёмных отражательных голограмм с помощью лазеров, излучающих в красном, зеленом и синем диапазонах видимого спектра.

Определены характеристики монохромных голограмм с высокой модуляцией показателя преломления $\Delta n \approx 0.03 - 0.04$, которая обеспечивает ДЭ $\approx 98\%$ при толщине регистрирующего слоя $\approx 25 - 30$ мкм. Для трехцветных голограмм суммарная модуляция коэффициента преломления ГФПМ составляет ≈ 0.03 . Полученные голограммы имеют высокую прозрачность (70 – 95%) во всём видимом диапазоне.

Список использованной литературы

- [1] Vorzobova, N. Application of Photopolymer Materials in Holographic Technologies / N.Vorzobova, P. Sokolov // Polymers. – 2019. – Vol 11. – P. 2020.

- [2] **kbari, 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. — 1343–1353
- [3] **Bruder, F.-K.** Precision Holographic Optical Elements in Bayfol HX Photopolymer / Bruder, F.-K. Bang H., Fäcke T. et al. // *Proc. of SPIE.* — 2016. — Vol 9771. — P. 977103
- [4] **Gambogi, W.J.** Advances and Applications of DuPont Holographic Photopolymers / W.J.Gambogi, Weber and A. M., Trout T. J. // *Proc SPIE.* — 1993. — Vol 2043. — P. 2-13
- [5] **Bruder, F.-K.** The Chemistry and Physics of Bayfol HX Film Holographic Photopolymer / Bruder F.-K., Fäcke T., Rölle T. // *Polymers.* — 2017. — 9. — № 10. — P. 472–494
- [6] **Alim, M. D.** High Dynamic Range (Δn) Two-Stage Photopolymers via Enhanced Solubility of a High Refractive Index Acrylate Writing Monomer / M. D.Alim, D. J. Glugla, S. Mavila, et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2017. — Vol 10. — P.1217–1224.
- [7] **Yunfeng Hu.** Holographic Photopolymer Material with High Dynamic Range (Δn) via Thiol–Ene Click Chemistry / Yunfeng Hu, Benjamin A. Kowalski, Sudheendran Mavila, et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2020. — Vol 12. — P.44103
- [8] **Ahmad Ibrahim** High Performance Photoinitiating Systems for Holography Recording: Need for a Full Control of Primary Processes/ Ahmad Ibrahim, Xavier Allonas, Christian Ley, Koichi Kawamura, Horst Berneth, Friedrich-Karl Bruder, Thomas Fäcke, Rainer Hagen, Dennis Hönel, Thomas Rölle, Guenther Walze, and Marc Stephan Weiser // *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 15102 – 15107
- [9] Pat.2014/0127611 A1 US, CPC G 03 H 1/02. /Samsung electronics Co., Pub. 08.05.2015.
- [10] **Ibrahim A.** PCCP Physical Chemistry Chemical Physics Accepted Manuscript ARTICLE Please do not adjust margins Please do not adjust margins Tailoring hybrid three component photoinitiating system for 3D printing / Ibrahim A., Ley C., Allonas X., Carre C., Pillin I. // *J. Displ. Technol.* 2014. V. 10. P. 456.
- [11] **Ahmad Ibrahim** et al. High-Performance Photoinitiating Systems for Free Radical Photopolymerization. Application to Holographic Recording Photochemistry and Photobiology, 2013, 89: 1283–1290
- [12] **Shelkovnikov V.V.** Monochrome and two-color holograms in layered photopolymer materials // *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2016, Vol. 52, No. 4, pp. 404–412
- [13] **D. Wang, P.** Indole-based charge transfer complexes as versatile dual thermal and photochemical polymerization initiators for 3D printing and composites / D. Wang, P. Garra, J. P. Fouassier, B. Graff, Y. Yagci, J. Lalevee // *Polym. Chem.* 2019, 10, 4991-5000
- [14] **Деревянко Д.И.** Тонкослойные голографические фотополимерные материалы с большим изменением показателя преломления / Д.И. Деревянко, Е.Ф. Пен, В.В. Шелковников, С.И. Алиев // *Автометрия.* — 2021. — Т. 57. № 6 с.29–37.
- [15] **Шелковников В.В.** Новые фотогенераторы кислоты на основе сульфониевых производных тиоксантен-9-она для детритилирования в процессе синтеза

олигонуклеотидов / Шелковников В.В., Лоскутов В.А., Васильев Е.В. и др. // Известия Академии Наук. Серия химическая, 2011, №3, с.548

- [16] **Pommerening P.** Synthesis of a Chiral Borate Counteranion, Its Trityl Salt, and Application Thereof in Lewis-Acid Catalysis / Pommerening P., Mohr J., Friebe J., Oestreich M. // Eur. J. Org. Chem. 2017, V.017, I.16, P.2312–2316
- [17] **Бабин С.А.** Методы и устройства тестирования голографических фотопolyмерных материалов / С.А. Бабин, Е. В. Васильев, В.И. Ковалевский и др. //Автометрия. — 2003. — № 2. — С. 57-70.
- [18] **Kogelnik H.** Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings / H. Kogelnik //The Bell System Technical Journal. —1969. — Vol. 48. —№ 9. —P. 2909–2947.
- [19] **Kogelnik H.** Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings / H. Kogelnik //The Bell System Technical Journal. —1969. — Vol. 48. —№ 9. —P. 2909–2947.

Recording monochrome and color holograms in photopolymer material using charge-transfer borate-sulfonium complex

D. I. Derevianko¹, E. F. Pen², V. V. Shelkovnikov¹

¹ N. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

² Institute of Automation and Electrometry of the SB RAS, Novosibirsk, Russia

Monochrome and color (blue-green-red) volume reflection holograms were obtained using single-layer photopolymer materials with new photoinitiating system based on sulfonium and borate salts. The values of the color holograms diffraction efficiency ~ 30 – 80% and the monochrome holograms 90 – 95% were achieved.

Keywords: Photopolymers, Refractive index modulation, Reflection holograms, Color holography.