

# Голографическое структурирование и формообразование в фотополимерах

*Н. Д. Ворзобова, П. П. Соколов*

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Определены условия и механизмы формирования эффективных объемных, гибридных, рельефных и двумерных решеток в фотополимерных материалах в интерференционном поле. Исследованы дифракционные и селективные свойства структур в широком угловом диапазоне. Рассмотрены возможные применения полученных свойств для решения задач солнечной энергетики, защищенной печати, дифракционной оптики. Предложен метод голографического формообразования в объеме полимерного материала – метод голографической 3D печати, как альтернатива аддитивным технологиям с преимуществом исключения последовательного синтеза трехмерного изделия. Выявлены и изучены факторы, определяющие размерные характеристики и конфигурации трехмерных объектов. Представлены результаты реализации метода.

*Ключевые слова:* Объемные, рельефные и гибридные голографические решетки, Голографическая 3D печать.

*Цитирование:* **Ворзобова, Н. Д.** Голографическое структурирование и формообразование в фотополимерах / Н. Д. Ворзобова, П. П. Соколов // HOLOEXPO 2023: 20-я Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. — С. 444–449.

## Введение

Постоянное совершенствование регистрирующих сред, разработка новых материалов, появление новых практических задач выдвигает новые требования к свойствам элементов на их основе и новым технологиям. Данная работа направлена на изучение процессов интерференционного структурирования в фотополимерных материалах и получение новых свойств периодических структур для решения актуальных практических задач солнечной энергетики, защищенной печати, дифракционной оптики, а также разработку нового метода голографического формообразования в объеме материала с преимуществом относительно существующих технологий.

### 1. Голографическое структурирование фотополимеров и свойства периодических структур

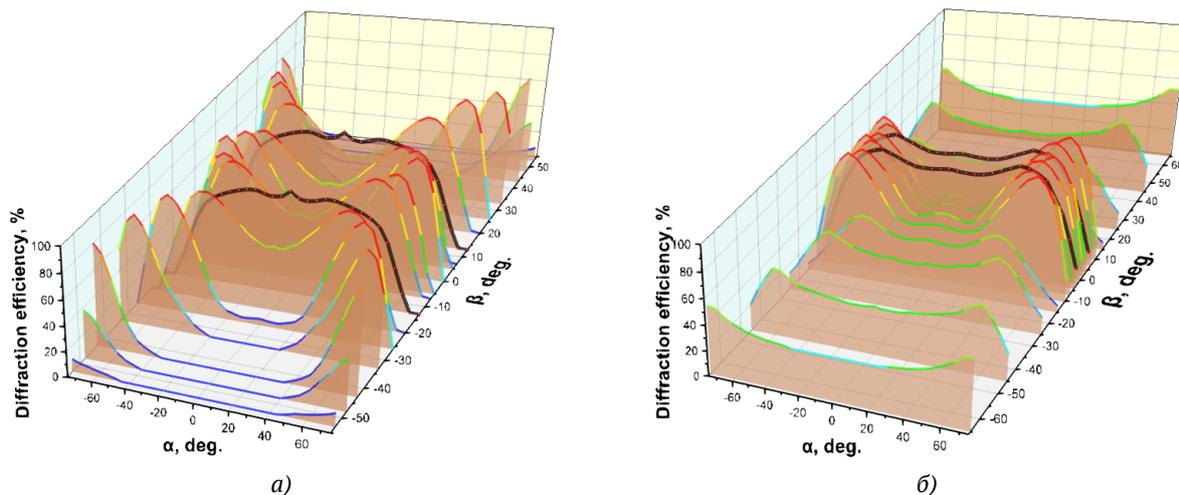
Рассмотрены условия получения и механизмы формирования в интерференционном поле периодических структур различных типов — объемных ненаклонных и наклонных решеток, гибридных и двумерных структур в фотополимерах и исследованы их дифракционные свойства при падении излучения в широком угловом диапазоне. В качестве регистрирующих сред использовались лабораторные акрилатные композиции [1] (Университет ИТМО) и промышленные материалы: Bayfol HX (Covestro AG), Nano Clear (FunToDo), NOA-68 (Norland).

Установлено, что гибридные решетки (объемные решетки, на поверхности которых формируются рельефные решетки) с наибольшей дифракционной эффективностью (ДЭ) рельефной компоненты (до 45%) формируются в жидких акрилатных композициях на начальном этапе записи, в области малых экспозиций в узком временном диапазоне, в светлой области интерференционного поля. Решетки поверхностного рельефа формируются в результате снятия покрывающей пленки после экспонирования, обеспечивающего восстановление распределения материала, сформированного вследствие процессов массопереноса и усадки.

В сухом фотополимере Bayfol NX получены эффективные объемные решетки (с ДЭ более 80%), однако поверхностный рельеф не формируется. В жидкой композиции Nano Clear не удалось записать объемные решетки с высокой ДЭ, однако при записи на длине волны 375 нм получены достаточно эффективные рельефные решетки. В результате исследования зависимости ДЭ от экспозиции, плотности мощности, частоты записи, толщины слоя, постэкспозиционной обработки в различных растворителях и последующей засветки УФ излучением, получены рельефные решетки с ДЭ около 40%.

Для получения двумерных объемных решеток использовался фотополимер Bayfol NX. Однако при последовательной записи одномерных решеток выявилось существенное влияние наложенной записи на ДЭ компонент. Согласно имеющимся представлениям это связано с проявлением процессов нелокальной полимеризации, влияние которых исключается трудоемким методом итерационного экспонирования с учетом параметров полимеризации [2,3]. В данной работе уменьшение влияния наложенной записи достигается при одноэкспозиционном интерференционном копировании шаблона, полученного в высокоразрешающем галогенсеребряном материале (ПФГ-03М) с меньшей критичностью к составляющим экспозициям. Получены двумерные структуры с отношением интенсивностей в пяти дифракционных порядках около 1:1.5.

Результаты исследования дифракционных и селективных свойств объемных и гибридных решеток при падении излучения в широком угловом диапазоне в трехмерном пространстве выявили следующие закономерности. Для объемных решеток при падении излучения в брэгговской плоскости максимальная ДЭ (более 80%) сохраняется в угловом диапазоне более 80° при полуширине контура угловой селективности около 120°. При угловом отклонении от брэгговской плоскости до 30° положение максимума ДЭ сдвигается в сторону больших углов падения (более 70°). Следует отметить, что для гибридных решеток дифракционная эффективность в диапазоне  $ДЭ_{\max} - 0.5 ДЭ_{\max}$  достигается в большем угловом диапазоне по сравнению с объемными решетками и определяется вкладом рельефной компоненты. На рис. 1 приведены зависимости ДЭ от угла падения излучения (650 нм) в трехмерном пространстве, определяемого сочетанием углов падения ( $\alpha$ ) и отклонения от брэгговской плоскости ( $\beta$ ) для объемных и гибридных решеток.



**Рис. 1.** Зависимость дифракционной эффективности объемных (а) и гибридных (б) решеток от угла падения в трехмерном пространстве

Установленные свойства представляют интерес для решения задач солнечной энергетики – получения дифракционных дефлекторов, перенаправляющих излучение в широком диапазоне углов в одно направление, при увеличении рабочего углового диапазона, относительно существующих решений [4-8], а также технологий защищенной печати – получения пропускающих защитных элементов и дифракционных управляемых расщепителей лазерных пучков.

## **2. Исследование процессов формообразования в объеме полимерного материала**

Приведены результаты исследований процессов формообразования в объеме полимерного материала предлагаемым методом голографической 3D печати, основанном на проекции голографического изображения формируемого объекта в объем фотополимерного материала и его отображении в области наибольшей резкости при ограничении полимеризации вне данной области. Преимуществом предлагаемого метода относительно аддитивных технологий, основанных на последовательном (поточечном или послойном) формировании трехмерного объекта, является исключение последовательного синтеза в результате формирования всего объекта при однократном экспонировании.

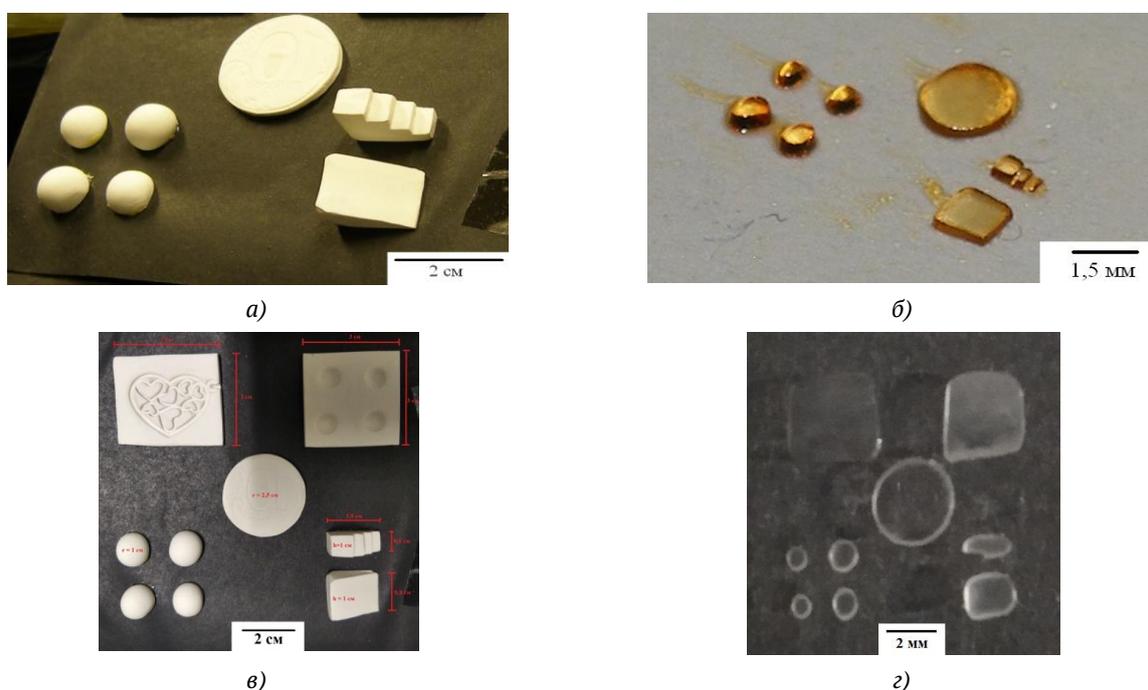
Рассмотрены возможные способы ограничения полимеризации вне области наибольшей резкости. Наибольшее внимание уделено роли поглощения формирующего излучения в объеме материала в процессе одноэкспозиционного формообразования. Установлена связь глубины профиля формируемого объекта с материальными параметрами (показатель поглощения, пороговая чувствительность) и экспозиционными параметрами (мощность лазера, ДЭ проектирующей голограммы, площадь формируемого объекта, длительность экспонирования).

Показано, что увеличение поглощения -  $K_{\lambda}$  более  $10 \text{ см}^{-1}$ , благоприятное для ограничения полимеризации за область наибольшей резкости проектируемого изображения, приводит к различиям в экспозиционных параметрах и может приводить к искажению профиля поверхности протяженных по глубине объектов. Таким образом, увеличение поглощения имеет преимущества для получения малоразмерных объектов (с протяженностью по глубине 50 мкм–2 мм).

Рассмотрены факторы, определяющие размерные характеристики трехмерных объектов, а именно, размерные трансформации проектируемых изображений при различии длин волн и геометрических параметров схем записи проектирующей голограммы и схемы голографической 3D печати. Показано, что при увеличении длины волны формирующего (восстанавливающего) излучения относительно длины волны записи проектирующей голограммы размерные трансформации увеличиваются. Кроме того, возможно инвертирование конфигурации объекта.

При уменьшении длины волны, в частности использовании УФ излучения в качестве формирующего, размеры изображений и размерные трансформации по глубине уменьшаются, что благоприятно для получения малоразмерных элементов. Кроме того, использование УФ излучения позволяет перейти на материалы со спектральной чувствительностью в УФ области.

На рис. 2 приведены результаты реализации метода голографической 3D печати в зеленой и УФ областях спектра.



**Рис. 2.** Примеры реализации метода голографической 3D печати в зеленой (а, б) и УФ областях спектра (в, г). (а, в) — вид поля модельных объектов с плоской, сферической, наклонной и ступенчатой формой поверхности. (б, г) — поле полимерных элементов

Для записи в зеленой области (рис. 2б) использовалось излучение лазера с длиной волны 530 нм, выходной мощностью 200 мВт и лабораторные акрилатные композиции [9]. Для записи в УФ области (рис. 2г) использовалось излучение лазера с длиной волны 375 нм и выходной мощностью 25 мВт и новый промышленный фотополимерный материал Nano Clear. Получено поле трехмерных объектов с плоской, сферической, наклонной и ступенчатой формой поверхности. Поле элементов получено при однократном экспонировании при общей длительности процесса десятки секунд.

### Заключение

Определены условия формирования эффективных объемных и гибридных решеток и проведено детальное исследование их дифракционных и селективных свойств в широком диапазоне углов падения излучения в трехмерном пространстве. Установлены новые свойства, определяющие расширение углового диапазона с максимальной дифракционной эффективностью относительно существующих решений и представляющие интерес для решения задач солнечной энергетики.

Показано преимущество одноэкспозиционного метода интерференционного копирования, исключающего влияние наложенной записи в фотополимерных материалах, для получения эффективных двумерных решеток, которые могут использоваться в качестве многоканальных управляемых расщепителей лазерных пучков.

Применительно к разработке нового метода формообразования в объеме полимерного материала — метода голографической 3D печати, выявлены и исследованы факторы, определяющие процесс формообразования, размеры и конфигурации трехмерных объектов, а также преимущества для получения малоразмерных объектов в результате однократного экспонирования, исключающего последовательный синтез.

### Список источников

- [1] **Burunkova, Yu.E.** Nanomodified optical acrylate composites /Yu.E. Burunkova , S. A. Semina , L. N. Kaporski, V. V. Levichev. // J. Opt. Technol. — 2008. — Vol.75. — P. 653-657.
- [2] **Lee, J. H.** Holographic Solar Energy Concentrator Using Angular Multiplexed and Iterative Recording Method./H. Lee, H. Y. Wu, M. L. Piao, N. Kim. // IEEE Photonics Journal. — 2016. — Vol. 8. — No. 6. — P. 8400511.
- [3] **Pen, E. F.** Dynamics of Diffraction Efficiency of Superimposed Volume Reflection Holograms at Their Simultaneous Recording in Photopolymer Material/E. F. Pen.// Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. — 2020. — Vol. 56. — No. 4. P. 340–349.
- [4] **Akbari, H.** Using acrylamide-based photopolymers for fabrication of holographic optical elements in solar energy applications /Akbari H., Naydenova I., Martin S. // Appl. Opt. — 2014. — Vol. 53. — P. 1343–1363.
- [5] **De Jong, T. C.** Surface-relief and polarization gratings for solar concentrators /De Jong T., de Boer D., Bastiaansen // Opt. Exp. — 2011. — Vol. 19. — P. 15127–15143.
- [6] **Xiang, X.** Bragg polarization gratings for wide angular bandwidth and high efficiency at steep deflection angles /Xiang X., Kim J., Escuti M.J. // Sci. Rep. — 2018. — Vol. 8. — P. 7202.

- [7] **Marín-Sáez, J.**, Characterization of volume holographic optical elements recorded in Bayfol HX photopolymer for solar photovoltaic applications /Marín-Sáez J, Atencia J., Chemisana D., Collados M.-V. // Opt. Exp. — 2016. — Vol. 24. — P. 720–730.
- [8] **Keshri, S.** Stacked volume holographic gratings for extending the operational wavelength range in LED and solar applications /Keshri S., Marín-Sáez J., Naydenova I., Murphy K., Atencia J., Chemisana D., Garner S., Collados M.V., Martin S. // Appl. Opt. —2020. — V. 59. — P. 2569 –2579.
- [9] **Vorzobova, N. D.** Formation of 3D structures in a volumetric photocurable material via a holographic method /N. D. Vorzobova, V. G. Bulgakova, V. O. Veselov. // Optics and Spectroscopy. —2015. —Vol. 119. —№. 6. —P. 1034-1037.

## Holographic structuring and shaping in photopolymers

*N. D. Vorzobova<sup>1</sup>, P. P. Sokolov<sup>1</sup>*

ITMO University, St. Petersburg, Russia

The conditions and mechanisms for the formation of effective volume, hybrid, relief, and two-dimensional gratings in photopolymer materials in an interference field are determined. The diffraction and selective properties of the structures in a wide angular range are studied. Possible applications of the obtained properties for solving problems of solar energy, security printing, and diffractive optics are considered. A method of holographic shaping in the volume of a polymer material - the method of holographic 3D printing, as an alternative to additive technologies with the advantage of eliminating the sequential synthesis of a three-dimensional object is proposed. The factors that determine the dimensional characteristics and configurations of three-dimensional objects are studied. The results of the implementation of the method are presented.

*Keywords:* Volume, relief and hybrid holographic gratings, Holographic 3D printing.