

Optimización de un material de registro holográfico para almacenamiento óptico de la información

A. FIMIA¹, F. MATEOS¹, L. CARRETERO¹, S. BLAYA¹, M. T. GARZÓN¹, A. BELÉNDEZ², R. F. MADRIGAL²,
M. ULIBARRENA³, D. LEVY³

¹. Laboratorio de Óptica. Departamento Interuniversitario de Óptica. Universidad de Alicante, Apdo. 99. 03080 Alicante

². Departamento de Ingeniería de Sistemas y Comunicaciones. Universidad de Alicante. Apdo. 99. 03080 Alicante.

³. División de Instrumentación Óptica (INTA). Carretera de Ajalvir, Torrejón de Ardoz, Madrid.

Se ha estudiado un material de registro holográfico para almacenamiento de la información óptica compuesto por Azul de Metileno, Acrilamida, *N,N'*-metilenbisacrilamida, Trietanolamina y Alcohol Polivinílico como soporte. Se ha optimizado la composición siendo el rendimiento en difracción del 80% y sensibilidad entorno a 300 mJ/cm² para redes de difracción con frecuencias espaciales de 1000 líneas/mm.

Palabras claves: rendimiento en difracción, sensibilidad energética, fotopolimerización, fotorreducción.

Optimization of a holographic recording material for optical information storage

The Holographic material for optical recording information composed by Methylene blue, Acrylamide, *N,N'*-methylenebisacrylamide, Triethanolamine and Polyvinylalcohol as binder is studied. Optimum composition is obtained with a diffraction efficiency of ~80% achieved with an energetic sensitivity between 300 mJ/cm², and the spatial resolution is up to 1000 lines/mm.

Key words: diffraction efficiency, energetic sensitivity, photopolymerization, photoreduction.

1. INTRODUCCIÓN

El almacenamiento óptico de la información puede ser realizado de tres formas: imagen directa, almacenamiento holográfico y digital. Un material holográfico ideal debe presentar características tales como resolución y alta sensibilidad energética además de una vida media larga junto con repetitividad. Hasta el momento existe una alta variedad de materiales de registro(1) como son las emulsiones fotográficas, materiales fotocrómicos, termoplásticos, cristales ferroeléctricos, fotorresistores y gelatinas dicromatadas(2) entre otros.

En los últimos años se ha hecho mucho énfasis en el estudio de los fotopolímeros como materiales de registro holográfico(3) debido a su capacidad de alcanzar un alto rendimiento en difracción y la generación de hologramas estables con una buena relación señal-ruido. Los sistemas fotopolimerizables(4) constan de monómeros polimerizables, un fotoiniciador, y un sensibilizador en una matriz polimérica. Estos sistemas pueden ser utilizados como composiciones líquidas entre dos vidrios o en forma de películas secas sobre un sustrato.

En el presente trabajo se busca la composición óptima de un material de registro holográfico con aplicaciones al almacenamiento óptico de la información, que consiste en alcohol polivinílico (PVA) como soporte, un sensibilizador, trietanolamina (TEA), dos monómeros reactivos un monoacrílico, acrilamida

(AA), y un diacrílico, *N,N'*-metilenbisacrilamida (BMA), y cloruro 3,7-bis(dimetilamino)-phenothiazin-5-ion (azul de metileno) como fotoiniciador.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El material holográfico se ha preparado depositando 45 mL de la disolución fotosensible sobre un vidrio (BK7) de 20x40 cm². Dicha solución se preparó al mezclar 35 mL de una disolución acuosa de PVA del 10% en peso con las correspondientes disoluciones acuosas de azul de metileno y de los monómeros, a modo de ejemplo en la Tabla I se muestran los datos de la composición óptima obtenida de la disolución fotosensible junto con los parámetros holográficos obtenidos (sensibilidad energética y rendimiento en difracción). Con el fin de mejorar la adherencia el vidrio utilizado se mantuvo 4 h, previas a la deposición, inmerso en una mezcla sulfocrómica. La deposición se realiza mediante un depositador "TLC COATER" provisto por CAMAG, dejando la placa a secar, una vez depositada, durante 20 h en las condiciones normales de laboratorio (22 °C y humedad relativa que oscila entre 45 y 55%), durante este periodo de tiempo una gran cantidad del agua inicial se evapora. Las redes holográficas se registraron mediante un montaje simétrico(5), como se muestra en la Figura 1, a par-

TABLA I
COMPOSICIÓN DE LA DISOLUCIÓN FOTOPOLIMÉRICA ÓPTIMA

COMPOSICION DE LA DISOLUCION FOTOPOLIMERICA OPTIMA	
CONCENTRACION DE LOS COMPONENTES^{1,2}:	BM: $2,7 \times 10^{-4} M$
	AA: 0,450M
	BMA: 0,069M
	TEA: 0,267M
RENDIMIENTO MÁXIMO EN DIFRACCIÓN:	75%
SENSIBILIDAD	300 mJ/cm ²

1. Concentración sobre 45 mL de disolución fotopolimérica.
2. De los 35 mL del total provienen de una disolución de PVA del 10%.

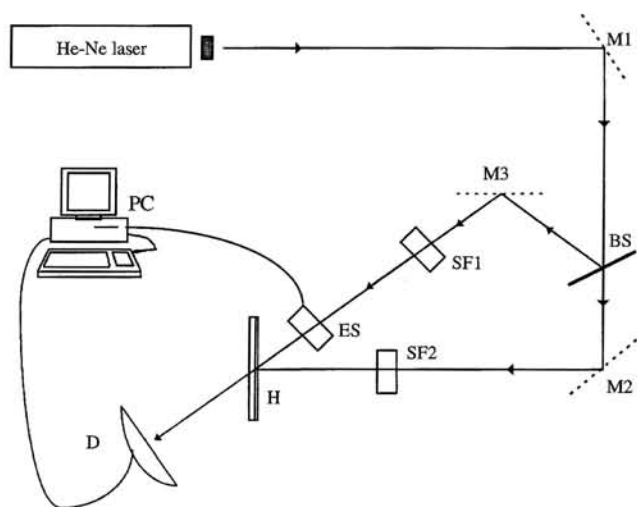


Fig. 1. Representación del montaje de registro holográfico. ES: Shutter Electrónico, D: Detector, M: Espejo, PC: Ordenador, BS: Separador del Haz, SF: Filtro; H: Placa Holográfica.

tir de dos haces colimados de un láser de He-Ne de longitud de onda de 633 nm y potencia de 7 mW/cm². La frecuencia espacial de las redes registradas es de 1000 líneas/mm.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Se ha analizado la variación de la concentración de los distintos componentes del sistema fotopolimérico observando el efecto que tiene sobre el máximo rendimiento en difracción y la energía necesaria que hay que suministrar al sistema para alcanzarlo. Su cálculo se realiza multiplicando el tiempo de exposición por la potencia del láser. Este dato de energía se suele definir como la sensibilidad energética del material, mientras que el rendimiento en difracción se define como la relación entre el haz difractado y el haz incidente.

El rendimiento en difracción está relacionado con la variación del índice de refracción(6) el cual viene dado por la conversión de los monómeros acrílicos en polímero. En la Figura 2 se representa la variación del rendimiento en difracción respecto a la variación de la concentración de azul de metileno; donde la pendiente de la zona lineal sirve para medir la velo-

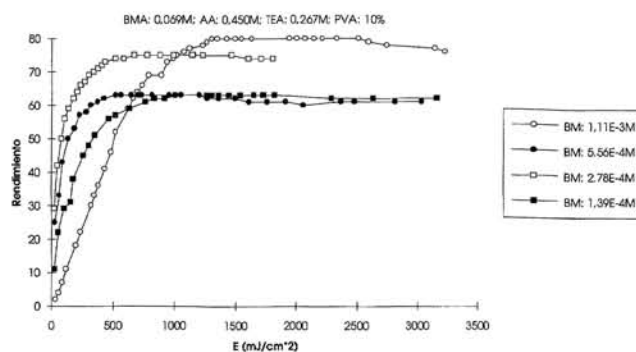


Fig. 2. Representación del rendimiento en difracción con la variación de Azul de Metileno. BM: Azul de Metileno, BMA: N,N'-metilenbisacrilamida, AA: acrilamida, TEA: Trietanolamina, PVA: Polivinilalcohol.

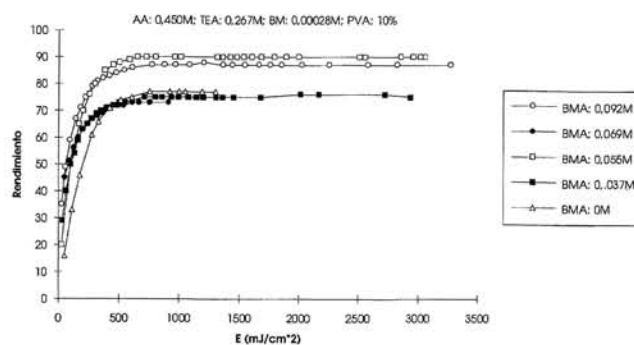


Fig. 3. Representación del rendimiento en difracción con la variación de Trietanolamina. BM: Azul de Metileno, BMA: N,N'-metilenbisacrilamida, AA: acrilamida, TEA: Trietanolamina, PVA: Polivinilalcohol.

cidad de polimerización del sistema, así valores altos de esta pendiente indican que el sistema es muy rápido mientras que cuanto menor sea su valor la velocidad de polimerización será más baja. Como se puede observar, para valores de concentración de azul de metileno muy altos la pendiente de la curva disminuye, siendo el sistema poco sensible mientras que el máximo rendimiento en difracción es alto. Por otro lado cuando las concentraciones son muy pequeñas el rendimiento en difracción y la pendiente de la zona lineal son bajos. Por tanto existe un valor óptimo donde el rendimiento en difracción y la sensibilidad tienen valores máximos. Cuando las concentraciones son bajas las velocidades de iniciación de polimerización son lentas, en cambio, la baja sensibilidad que se observa a altas concentraciones de azul de metileno está relacionada con el tipo de estructura de la película(7). El material se comporta como si interiormente tuviera una estructura formada por capas, dado que a concentraciones muy altas de azul de metileno la luz no llegará a la siguiente subcapa, sólo lo hará cuando el azul de metileno desaparezca al producirse la autodisociación del iniciador, evitando de este modo la utilización de todo el espesor físico del material con lo que la velocidad del proceso es menor.

La trietanolamina es la especie donora de electrones, es decir, favorece el proceso de fotorreducción y posiblemente los radicales intermedios que se forman en este proceso sean los que inicien la reacción de polimerización. Como se observa en la Figura 3 cuando las concentraciones son pequeñas las veloci-

dades de polimerización son lentas y el rendimiento en difracción es bajo. Mientras que a medida que aumenta la concentración la pendiente de la zona lineal de la curva de rendimiento aumenta progresivamente junto con el máximo valor del rendimiento en difracción.

Por otro lado la acrilamida es el principal monómero, ya que está en mayor porcentaje siendo la especie responsable de la formación de los polímeros en las zonas iluminadas. Al aumentar la concentración de acrilamida la velocidad de polimerización debería subir pero un exceso de este componente produce un efecto contrario debido a la segregación de este compuesto sobre la superficie de la película. La *N,N'*-metilbisacrilamida es el otro monómero utilizado que aporta rigidez a la red, ya que las cadenas pasan a ser bi- o tridimensionales haciendo que sean más compactas. Por lo que se ha mencionado este compuesto no influye significativamente en el rendimiento máximo en difracción ni en la velocidad de polimerización como se puede comprobar si comparamos las pendientes de las curvas de la Figura 4.

Con los datos obtenidos en las figuras un posible mecanismo de polimerización podría ser el que se muestra en la Figura 5. A la longitud de onda de irradiación ($\lambda = 633 \text{ nm}$) el Azul de Metileno pasa a un estado excitado singlete, pudiendo volver al estado inicial mediante diversos procesos de desactivación o pasar a un estado excitado triplete; el cual posteriormente sufre una reducción favorecida por la presencia de Trietanolamina para dar lugar al Leuco Azul de Metileno que es la especie oxidada siendo ésta una especie transparente a la longitud de onda de trabajo. Estos procesos han sido estudiados con anterioridad(8), observándose que este tipo de aminas sólo son capaces de reducir al fotoiniciador cuando éste está en un estado excitado. Los radicales intermedios derivados del TEA, que se forman en el proceso de fotorreducción, son las especies que inician la reacción de polimerización, con lo que el aumento de la concentración de TEA favorece la velocidad de reacción de fotorpolimerización. La adición sobre los monómeros de estos radicales formados en el proceso de iniciación se obtienen otros nuevos radicales que tras múltiples etapas de propagación conducen a la formación del polímero correspondiente.

4. CONCLUSIONES

Se ha optimizado la composición de este material de registro holográfico para almacenamiento de la información óptica, indicando la función de cada componente y señalando a su vez el posible mecanismo de polimerización que ocurren cuando se registra un holograma. Se han obtenido rendimientos en difracción cercanos al 80% y sensibilidades que oscilan entre 300 y 500 mJ/cm^2 .

AGRADECIMIENTOS

Parte de este trabajo está financiado por el proyecto de investigación PTR 94-0115 (CICYT). ♦

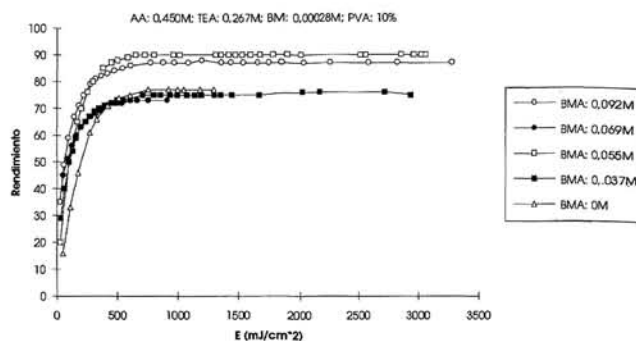


Fig. 4. Representación del rendimiento en difracción con la variación de *N,N'*-metilbisacrilamida. BM: Azul de Metileno, BMA: *N,N'*-metilbisacrilamida, AA: acrilamida, TEA: Trietanolamina, PVA: Polivinilalcohol.

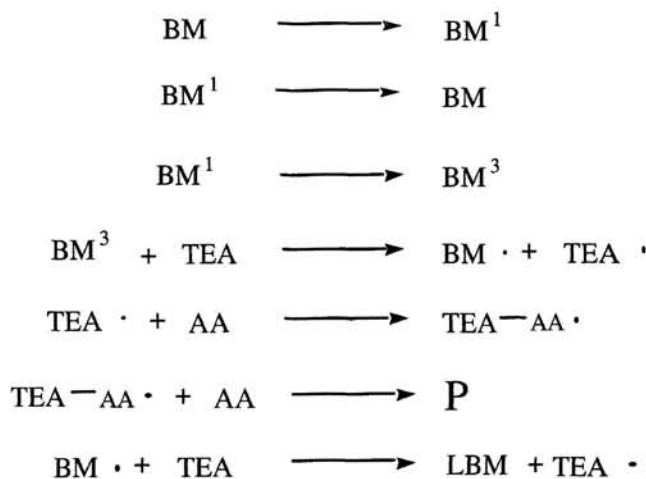


Fig. 5. Mecanismo de Fotorpolimerización. BM: Azul de Metileno. BM^3 : Azul de Metileno (Triplete); BM^1 : Azul de Metileno (Singlete); AA: Acrilamida; TEA: Trietanolamina, P: productos de polimerización.

BIBLIOGRAFIA

- H. M. Smith. "Holographic Recording Materials," Springer-Verlag, New York 1977. G. T. Sincerbox, B. J. Thomson, "Selected Papers on Holographic Storage," SPIE Milestone Series MS 95 (1994).
- T. Rimpler, G. Wornicke, y H. Gruber. "Red Sensitive Dichromated Gelatine: Investigations on the Influence of some Parameters on Diffraction," Opt. Eng. **34**, 1128-1131 (1995).
- R. H. Berg, S. Hvilsted, y P. S. Ramanujam. "Peptide Oligomers for Holographic data Storage," Nature, **383**, 505-508 (1996).
- R. A. Lessard, R. Changkakoti, y G. Manivannan. "Holographic Recording Materials," Proc. Photoreact. Polym. 307-367 (1995).
- A. Fimia, F. Mateos, A. Beléndez, F. Amat-Guerri, y R. Sastre. "New Photopolymer with Trifunctional Monomer for Holographic Applications," Appl. Phys. B, **62**, 151-153 (1996).
- H. Kogelnik, "Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings", Bell. Sys. Tech. J. **48**, 2909 (1969).
- V. Hnát, E. Prokopová, y M. Raab. "The Effect of Structural Organization on the Mechanical Strength of poly(vinyl alcohol) gels," Makromol. Chem., Macromol. Symp. **41**, 247-251 (1991).
- S. G. Cohe, A. Parola, y G. H. Parsons, Jr. "Phoreduction of amines," Chem. Rev. **73**, 141-161, (1973).