Influencia del ACPA en la estabilidad de redes holográficas almacenadas por transmisión en fotopolímeros

Influence of ACPA on the stability of holographic transmission gratings stored in photopolymers

E. Fernández^(1,3,S*), R. Fuentes^(1,3,S), M. Ortuño^(2,3), A. Beléndez^(2,3,S), I. Pascual^(1,3,S)

1. Departamento de Óptica, Farmacología y Anatomía, Universidad de Alicante, Ap. Correos 99, E03080 Alicante, Spain.

2. Departamento de Física, Ing. Sistemas y Teoría de la Señal, Universidad de Alicante, Ap. Correos 99, E03080 Alicante, Spain.

3. Instituto Universitario de Física Aplicada a las Ciencias y las Tecnologías, Universidad de Alicante, Ap. Correos 99, E03080 Alicante, Spain.

(*) Email: elena.fernandez@ua.es

S: miembro de SEDOPTICA / SEDOPTICA member

Recibido / Received: 23/11/2012. Revisado / Revised: 03/04/2013. Aceptado / Accepted: 16/04/2013.

DOI: <http://dx.doi.org/10.7149/OPA.46.2.173>

RESUMEN:

Este trabajo presenta los resultados obtenidos después de almacenar redes holográficas por transmisión con una frecuencia espacial de 954 líneas/mm y 2663 líneas/mm, en un material basado en PVA/AA. A la composición del material se le ha incorporado un agente acortador de cadenas, el 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (ACPA) para mejorar la respuesta del material a la resolución espacial. Además, se ha aplicado un proceso de curado a las redes almacenadas para fijar el rendimiento en difracción y que no disminuya con el paso del tiempo.

Palabras clave: Fotopolímeros, Redes Holográficas por Transmisión, Agente Acortador de Cadenas.

ABSTRACT:

This paper presents the results obtained after storing holographic transmission gratings with a spatial frequency of 954 lines/mm and 2663 lines/mm in a material based on PVA/AA. A chain transfer agent, the 4,4'-azobis (4-cyanopentanoic acid) (ACPA) has been incorporated in the material composition to improve the response to the spatial resolution. Furthermore, a curing process has been applied to the stored gratings in order to fix the diffraction efficiency over time.

Key words: Photopolymers, Holographic Transmission Gratings, Chain Transfer Agent.

REFERENCIAS Y ENLACES / REFERENCES AND LINKS

- [1]. L. Dhar, K. Curtis, T. Fäcke, "Holographic data storage: Coming of age", *Nat. Photonics* **2**, 403-405 (2008). [DOI](#)
- [2]. D. Graham-Rowe, "The drive for holography", *Nat. Photonics* **1**, 197-200 (2007). [DOI](#)
- [3]. K. Curtis, L. Dhar, A. Hill, W. Wilson, M. Ayres, *Holographic Data Storage: From Theory to Practical Systems*, John Wiley & Sons, New York (2010). [DOI](#)
- [4]. H. I. Bielhagen, "Color holography: Its history, state-of-the-art and future", *Proc. SPIE* **6252**, U2521 (2006).
- [5]. S. Maruyama, Y. Ono, M. Yamaguchi, "High-density recording of full-color full-parallax holographic stereogram", *Proc. SPIE* **6912**, N9120 (2008). [DOI](#)
- [6]. P. Picart, B. Diouf, E. Lolive, J. M. Berthelot, "Investigation of fracture mechanisms in resin concrete using spatially multiplexed digital Fresnel holograms", *Opt. Eng.* **43**, 1169-1176 (2004). [DOI](#)

- [7]. J. H. Lee, S. J. Lee, J. B. Song, Y. W. Lee, C. H. Kwak, "Fabrication of bifocal holographic lenses using holographic polymer dispersed liquid crystal film", *Proc. SPIE* **5216**, 237-246 (2003). [DOI](#)
- [8]. Y. Awatsuji, Y. Shiuchi, A. Komatsu, T. Kubota, "Design and fabrication of an optimum holographic optical element lens for a femtosecond laser pulse using a hologram computer-aided design tool", *Opt. Laser Technol.* **44**, 975-990 (2006). [DOI](#)
- [9]. N. K. Mohan, Q. T. Islam, "Design of an off-axis HOE light concentrator to focus light from multiple directions in a plane", *Opt. Laser Technol.* **44**, 943-953 (2006). [DOI](#)
- [10]. G. K. Schwemmer, R. D. Rallison, T. D. Wilkerson, D. V. Guerra, "Holographic optical elements as scanning lidar telescopes", *Opt. Laser Technol.* **44**, 881-902 (2006). [DOI](#)
- [11]. P. Koppa, P. Varhegyi, T. Ujvari, M. Lovasz, G. Szarvas, F. Ujhelyi, G. Erdei, J. R. Domjan, A. Suto, E. Lorincz, "Holographic data storage in thin polymer films", *Proc. SPIE* **5216**, 165-177 (2003). [DOI](#)
- [12]. S. H. Jeon, Y. G. Hwang, S. K. Gil, "Optical encryption of gray-level image using on-axis and 2-f digital holography with two-step phase-shifting method", *Opt. Rev.* **15**, 181-186 (2008). [DOI](#)
- [13]. I. Naydenova, R. Jallapuram, V. Toal, S. Martin, "A visual indication of environmental humidity using a color changing hologram recorded in a self-developing photopolymer", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 031109 (2008). [DOI](#)
- [14]. J. Ludman, H. J. Caulfield, J. Riccobono, *Holography for the New Millennium*, Springer-Verlag, New York (2002). [DOI](#)
- [15]. M. A. Vannan, N. G. Pandian, M. N. Dalton, S. L. Schwartz, B. Mumm, Q. L. Cao, "Volumetric holography of cardiac defects in humans: Initial clinical experience using tomographic echocardiographic data", *Echocardiogr.-J. Card.* **15**, 233-238 (1998).
- [16]. A. Madi, Y. Friedman, D. Roth, T. Regev, S. Bransburg-Zabary, E. Ben Jacob, "Genome holography: Deciphering function-form motifs from gene expression data", *Plos One* **3**, e2708 (2008). [DOI](#)
- [17]. V. A. Barachevskii, "Photopolymerizable recording media for three-dimensional holographic optical memory", *High Energ. Chem.* **40**, 131-141 (2006).
- [18]. R. C. Fontanilla-Urdaneta, M. P. Hernandez-Garay, A. Olivares-Perez, G. Paez-Trujillo, I. Fuentes-Tapia, "Diffraction efficiency study of holographic gratings in dichromated poly(vinyl alcohol) NiCl₂ 6H(2)O doped", *Proc. SPIE* **6912**, 691206 (2008). [DOI](#)
- [19]. S. H. Lin, P. L. Chen, Y. N. Hsiao, W. T. Whang, "Fabrication and characterization of poly(methyl methacrylate) photopolymer doped with 9,10-phenanthrenequinone (PQ) based derivatives for volume holographic data storage", *Opt. Commun.* **281**, 559-566 (2008). [DOI](#)
- [20]. J. Guo, M. R. Gleeson, S. Liu, J. Sheridan, "Non-local spatial frequency response of photopolymer materials containing chain transfer agents: II. Experimental results", *J. Opt.* **13**, 095602 (2011). [DOI](#)
- [21]. R. Fuentes, E. Fernandez, C. Garcia, A. Belendez, I. Pascual, "Study of influence of ACPA in holographic reflection gratings recorded in PVA/AA based photopolymer", *Proc. SPIE* **7717**, 77170Q (2010). [DOI](#)
- [22]. M. R. Gleeson, D. Sabol, S. Liu, C. E. Close, J. V. Kelly, J. Sheridan, "Improvement of the spatial frequency response of photopolymer materials by modifying polymer chain length", *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 396-406 (2008). [DOI](#)
- [23]. J. A. Jenney, "Holographic recording with photopolymers", *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 1155-1161 (1970). [DOI](#)
- [24]. M.R. Gleeson, J.V. Kelly, D. Sabol, C. E. Close, S. Liu, J. T. Sheridan, "Modeling the photochemical effects present during holographic grating formation in photopolymer materials", *J. Appl. Phys.* **102**, 023108 (2007). [DOI](#)
- [25]. L. Criante, K. Beev, D. E. Lucchetta, F. Simoni, "Spectral analysis of shrinkage in holographic materials suitable for optical storage applications", *Proc. SPIE* **6252**, 62520G (2006). [DOI](#)
- [26]. H. Kogelnik, "Coupled wave theory for thick hologram gratings", *Bell Syst. Tech. J.* **48**, 2909-2947 (1969).
- [27]. S. Gallego, C. Neipp, M. Ortuño, E. Fernández, A. Beléndez, I. Pascual, "Analysis of multiplexed holograms stored in a thick PVA/AA photopolymer", *Opt. Commun.* **281**, 1480-1485 (2008). [DOI](#)

1. Introducción

En la última década, la holografía ha adquirido una gran importancia gracias a que se han podido crear dispositivos capaces de almacenar información no sólo en la superficie del material, como ocurre con los DVD's y CD's, si no en todo su volumen, aumentando así la capacidad de almacenamiento. Empresas como Bayer MaterialScience e InPhase [1-3] que son pioneras en este campo, se unieron para crear Tapestry™, el primer prototipo de sistema de almacenamiento holográfico óptico que está siendo utilizado por empresas líderes y es capaz de almacenar desde 200 Gbytes a 1,6 Tbytes en un disco de 130 mm de diámetro.

La holografía tiene otras aplicaciones además de la ya mencionada para el almacenamiento de información. Una de las más conocidas es, sin duda, la artística [4,5]. Numerosos artistas han diseñado hologramas para posteriormente mostrarlos en exposiciones. También puede ser utilizada en interferometría holográfica para obtener información de propiedades de algunos materiales [6], en la fabricación de lentes [7] y elementos ópticos holográficos [8-10], o en la codificación de datos [11,12]. La holografía incluso puede aplicarse a la medida de la humedad relativa [13], a la fabricación de concentradores solares [14] y al campo de la medicina [15,16].

Un elemento fundamental en los dispositivos de almacenamiento holográfico es el material de registro donde se almacena la información. Grupos de investigación de todo el mundo utilizan todos sus esfuerzos en obtener un material adecuado para este propósito [17-19]. Es importante conseguir un material con una alta modulación de índice de refracción y una alta sensibilidad energética con una buena calidad óptica. Y más recientemente se está buscando que los materiales tengan una alta resolución [20,21].

El material en el que se van a almacenar las redes es un material basado en PVA-Acrilamida. Este material es capaz de almacenar redes de difracción con rendimientos cercanos al 100% para frecuencias espaciales de unas 1000 líneas/mm. Sin embargo, cuando trabaja con frecuencias mayores ya no es capaz de

resolverlas produciendo un descenso en el rendimiento. Por este motivo, se va a modificar la composición estándar de un fotopolímero basado en PVA-Acrilamida introduciendo un agente acortador de cadenas, en concreto el 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (ACPA) que permite mejorar la respuesta del material a la resolución del fotopolímero aumentando así el rendimiento en difracción de las redes de difracción que se almacenen en él. En concreto, se van a almacenar redes de difracción de 954 líneas/mm y 2663 líneas/mm en dos tipos de fotopolímeros basados en PVA/AA, uno que no contenga ACPA y el otro que sí contenga ACPA. De esta manera se podrá analizar su influencia en las redes almacenadas comparando su rendimiento en difracción.

Además, es importante que la información que se almacene en el material perdure con el tiempo. Para ello, después de almacenarlas, las redes se someterán a un proceso de curado con luz ultravioleta [23] que consuma el colorante sobrante parando e impidiendo que se produzcan nuevas reacciones dentro del material. De esta manera se evita que el rendimiento en difracción (RD) disminuya con el tiempo. El proceso de curado se aplicará a las redes almacenadas en los dos fotopolímeros mencionados. Se podrá comprobar que el ACPA tiene un efecto positivo a la hora de fijar el rendimiento en difracción ya que las redes almacenadas en el fotopolímero con ACPA pierden un menor porcentaje de rendimiento en difracción que las que no contienen ACPA.

2. Desarrollo experimental

2.a. Preparación del material

Los hologramas están almacenados en un fotopolímero basado en PVA/Acrilamida. La composición estándar de este material contiene acrilamida (AA) que actúa como monómero, trietanolamina (TEA) que actúa como generador de radicales, poli (alcohol vinílico) (PVA) que actúa como matriz polimérica y eosina amarillenta (EA) que actúa como iniciador. En la Tabla I se muestra las concentraciones de los componentes de este material (Composición 1). Además, para mejorar la respuesta del material a la resolución espacial, a la composición estándar

se le añade el ACPA, que actúa como acortador de cadenas. Las concentraciones usadas de los componentes de este material se muestran en la Tabla I (Composición 2).

El TEA es el iniciador más utilizado con los colorantes derivados de fluoresceína, ya que puede generar un radical en una reacción redox bajo excitación por la luz. El colorante se blanquea en esta reacción debido a que se descompone en la reacción de fotoiniciación [24]. El ACPA se utiliza como acortador de cadenas gracias a su capacidad de generar dos radicales idénticos. El conjunto formado por TEA-EA forma sistema redox con el TEA como iniciador. Se incluye el ACPA en los fotopolímeros formados por PVA/AA con el fin de mejorar su RD a través de una reducción del peso molecular de las cadenas de polímero que crecen durante la grabación. Cuando una red de difracción se registra en un fotopolímero, la polimerización por radicales libres se inicia por la exposición a la luz que tiene lugar en las zonas expuestas.

Para la obtención de estos dos materiales con las composiciones de la Tabla I, en primer lugar se prepara una disolución de poli (alcohol vínflico), PVA, en agua mediante calefacción a reflujo. Una vez disuelto todo el PVA se deja enfriar. Simultáneamente se elabora una disolución de acrilamida, AA, y trietanolamina, TEA, en agua. Estas dos disoluciones se mezclan en las proporciones necesarias para conseguir las concentraciones de la Composición 1 (Tabla I). Finalmente se le añade la eosina amarillenta, EA, a la disolución bajo luz roja ya que el material no es sensible a esta longitud de onda. En el caso de la composición 2 (Tabla I), además se añade el ACPA a la disolución y se agita hasta que se disuelva completamente.

Una vez mezclados todos los componentes de la disolución, se deposita sobre una placa de vidrio que hará de soporte, y se deja secar aproximadamente 24h a una temperatura $T=20^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa $HR=40\%$ para obtener capas con un espesor de unos $70\text{ }\mu\text{m}$.

2.b. Montaje holográfico

En la Fig. 1 se ha representado un esquema del dispositivo experimental. El láser utilizado en la

TABLA I
Concentraciones de la composición de fotopolímero empleada.

	Composición	Composición
Poli (alcohol vínflico) (PVA)	8.26% m/v	8.26% m/v
Acrlamida (AA)	0.44M	0.44M
Trietanolamina (TEA)	0.20M	0.20M
Eosina amarillenta (EA)	$2.4 \times 10^{-4}\text{M}$	$2.4 \times 10^{-4}\text{M}$
4,4'-Azobis(4-cyanopentanoic acid) (ACPA)	-----	0.015M

etapa de registro es un láser Nd:YVO₄ (Coherent Verdi V2) que emite un haz de luz con una longitud de onda de 532 nm, a la cual es sensible el material. El láser utilizado en la etapa de reconstrucción es un láser de He-Ne de 633 nm, longitud de onda a la cual el material no es sensible.

En la etapa de registro se hacen interferir dos haces, el haz objeto y el haz de referencia con la longitud de onda de 532 nm, formando un ángulo θ con la normal para formar el holograma, que en este caso es una red de difracción, ya que los dos haces se pueden considerar ondas planas. Para ello, el haz emitido por el láser se divide en dos mediante un divisor de haz, se hacen pasar por un objetivo de microscopio y un *pinhole*, para expandir y filtrar el haz y se pasan por una serie de lentes y diafragmas para colimarlos y hacer que tengan el diámetro deseado (1 cm). Por último, mediante una serie de espejos se dirigen los haces para que incidan, con el ángulo deseado sobre el material de registro donde finalmente interfieren.

Para conseguir las dos frecuencias espaciales mencionadas en la introducción se modificará en el montaje experimental el valor del ángulo de registro, obteniéndolo a partir de la Ec. (1):

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2\Lambda}, \quad (1)$$

donde $1/\Lambda$ representa a la frecuencia espacial y λ la longitud de onda en aire.

En la etapa de reconstrucción, el haz láser procedente del He-Ne con la longitud de onda de

Fig. 1. Dispositivo holográfico. Mi: espejos, BS: divisor de haz, Li: lentes, SFi: conjunto de filtro espacial y objetivo de microscopio, Di: diafragmas, R: radiómetro.

633 nm incide sobre el material con un ángulo θ' , calculado a partir de la Ec. (1). Se mide la potencia del haz difractado emergente de la red con un radiómetro y el rendimiento en difracción de la red, RD, se define como la potencia difractada dividida por la potencia incidente.

Para conseguir la frecuencia espacial de 954 líneas/mm el valor del ángulo de registro utilizado es 14.7° y para reconstruir la red almacenada, el ángulo de reconstrucción calculado con la Ec. (1) es 17.6° . Para conseguir la frecuencia espacial de 2663 líneas/mm, el valor del ángulo de registro utilizado es 45.1° y se reconstruyen las redes con un ángulo de 57.4° .

Durante el proceso de polimerización, la conversión de moléculas de monómero en polímero puede venir acompañada de un encogimiento de las cadenas de polímero produciendo una reducción en el volumen. En el caso de las redes de transmisión el encogimiento del material puede producir un giro en el ángulo de reconstrucción, que puede ser debido a un cambio en el periodo espacial. En concreto, el encogimiento se produce cuando el periodo efectivo de la red almacenada, Λ_{exp} , es menor que la definida por las condiciones geométricas del registro, $\Lambda_{teórico}$. El encogimiento induce un cambio en el espaciado de las franjas, definido

por $\Lambda_{teórico} - \Lambda_{exp}$. De esta manera, definimos el encogimiento como [25]:

$$S_{opt} = \frac{\Lambda_{teórico} - \Lambda_{exp}}{\Lambda_{teórico}}. \quad (2)$$

3. Resultados

Después de ajustar el montaje experimental, se registraron redes de difracción con dos frecuencias espaciales diferentes, 954 y 2663 líneas/mm en placas de fotopolímero con dos composiciones (ver Tabla I). La única diferencia entre estas dos composiciones es que a la composición 2 se le ha añadido un agente acortador de cadenas, el ACPA, para intentar mejorar la respuesta del material a la resolución espacial.

Además, tras almacenar las redes, se sometieron a un proceso de curado con el fin de fijar el rendimiento en difracción. Como se ha mencionado en la sección 2.1., uno de los componentes del fotopolímero es un colorante, la eosina amarillenta, que es la encargada de absorber los fotones de luz, iniciando así la reacción de fotopolimerización. Después de grabar la red aun no se ha consumido todo el colorante del fotopolímero, por lo que continua la reacción pero de una manera no controlada, destruyéndose la información almacenada y obteniéndose un rendimiento en difracción más bajo al cabo de 24 horas. Una manera de evitar

esa reacción no controlada es consumiendo el colorante sobrante después del proceso de grabación. Para ello, una vez registradas las redes se decidió someterlas a un proceso de curado con el cual consumir el colorante.

El instrumento que se utilizó para el proceso de curado fue un Túnel de curado Aktiprint-M Compact UV. Este instrumento emite radiación ultravioleta entre 200 y 400 nm con una potencia de 500 W. Durante el periodo de tiempo en el que le llega la radiación UV el colorante es consumido, deteniendo así las reacciones de fotopolimerización y evitando la pérdida de información. Otras maneras de consumir el colorante podrían haber sido iluminar el holograma registrado con una longitud de onda de 532 nm (luz verde) o con luz blanca. Sin embargo, dado que el material absorbe prácticamente el 100% de la luz incidente con esa longitud de onda, se pensó que podría destruir la información registrada.

3.a. Redes con una frecuencia espacial de 954 líneas/mm

En primer lugar se almacenaron las redes con la frecuencia espacial de 954 líneas/mm en los fotopolímeros con las composiciones 1 y 2 de la Tabla I. Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 2 y 3. En cada figura se muestra el RD de la red almacenada justo después de registrarla (círculos negros), el RD de la red una vez que se le ha aplicado el proceso de curado (cuadrados rojos), el RD de la red pasados 24h después de aplicar el proceso de curado (triángulos azules) y el RD pasados 48h después del curado (rombos verdes).

En la Fig. 2 se muestra RD en función del ángulo de reconstrucción de una red de difracción una vez que está almacenada en el material de la composición 1 de la Tabla I, que es la que no contiene ACPA. El cero del eje de abscisas se corresponde con el ángulo de Bragg para la longitud de onda del 633 nm, que para esta frecuencia espacial será de 17.6° . La red de la Fig. 2 se registró con una exposición de 150 mJ/cm², que es la exposición para la cual se obtuvo el máximo rendimiento en difracción. Como se observa, el RD justo después de almacenar la red es de un 90% (círculos negros) y después de aplicar el proceso de curado el RD

disminuye ligeramente a un 84%. Sin embargo, pasadas 24h se vuelve a reconstruir la red (triángulos azules) y se observa que el RD ha disminuido hasta un 64%, es decir, que ha disminuido un 29% del valor inicial de la red. Se volvió a medir el RD de la red pasadas 48h para comprobar si el RD continuaba disminuyendo con el tiempo pero, como se puede observar en la Fig. 2 con rombos verdes, el RD no ha disminuido. Es decir, que el proceso de curado ha contribuido a la fijación de la red, permitiendo así que la información almacenada no se pierda con el tiempo.

El motivo por el cual a las 24h de aplicar el proceso de curado el RD ha disminuido, a pesar de haber consumido el colorante, es porque el proceso de curado calienta el material donde está almacenada la red y debido a que contiene una matriz hidrófila el calentamiento evapora parte del agua que contiene modificándola. Por tanto, después del curado, hasta que el material no se enfría no se puede conocer el RD final que va a tener la red. Por este motivo el RD que se midió justo después del curado disminuye a las 24h, porque el material aun no había alcanzado el punto de estabilidad al estar caliente. Sin embargo, a las 24h el material ya ha alcanzado la estabilidad y, por tanto, al medir el RD 48h después éste permanece constante.

Para obtener más información de las redes almacenadas, se decidió ajustar el RD con la teoría de ondas acopladas [26] para obtener la modulación de índice de refracción, el periodo espacial efectivo de la red y el espesor óptico [27].

En la Tabla II se muestran los parámetros del ajuste para la red almacenada con la composición 1 sin ACPA. Al igual que ocurre con el RD, la modulación de índice de refracción también disminuye desde un valor de 0.0025 (sin curado) a un valor de 0.0021 (con curado + 48h). El espesor óptico, también disminuye después de aplicar el curado. Y con los valores del periodo espacial efectivo, se puede calcular el encogimiento aplicando la Ec. (2). Teniendo en cuenta que el periodo espacial teórico para una red con una frecuencia de 954 líneas/mm es de $\Lambda_{teórico} = 1.048 \mu\text{m}$, los valores del encogimiento serán los siguientes: $S_{opt} = 0\%$, antes de aplicar el

TABLA II

Parámetros de ajuste para una red almacenada con una frecuencia espacial de 954 líneas/mm sin ACPA.

Sin curado			Curado		
Δn	Λ (μm)	d (mm)	Δn	Λ (μm)	d (mm)
0.0025 ± 0.0005	1.048 ± 0.004	64 ± 1	0.0024 ± 0.0004	1.049 ± 0.003	62 ± 1
Curado+24h			Curado+48h		
Δn	Λ (μm)	d (mm)	Δn	Λ (μm)	d (mm)
0.0021 ± 0.0003	0.999 ± 0.004	58 ± 1	0.0021 ± 0.0003	0.999 ± 0.004	58 ± 1

TABLA III

Parámetros de ajuste para una red almacenada con una frecuencia espacial de 954 líneas/mm con ACPA.

Sin curado			Curado		
Δn	Λ (μm)	d (mm)	Δn	Λ (μm)	d (mm)
0.0022 ± 0.0005	1.045 ± 0.003	74 ± 1	0.0023 ± 0.0005	1.045 ± 0.003	71 ± 1
Curado+24h			Curado+48h		
Δn	Λ (μm)	d (mm)	Δn	Λ (μm)	d (mm)
0.0023 ± 0.0003	1.023 ± 0.003	67 ± 1	0.0023 ± 0.0003	1.023 ± 0.006	67 ± 1

Fig. 2. RD frente al ángulo de una red de difracción con una frecuencia espacial de 954 líneas/mm sin ACPA.

Fig. 3. RD frente al ángulo de una red de difracción con una frecuencia espacial de 954 líneas/mm con ACPA.

curado, $S_{opt}=0.09\%$ justo después de aplicar el curado, $S_{opt}=4.7\%$ cuando han pasado 24h o 48h después de aplicar el curado.

La Fig. 3 muestra el RD frente al ángulo de reconstrucción de una red almacenada con 954 líneas/mm pero en el material con la composición 2 de la Tabla I, que es la que contiene el ACPA. El máximo RD de la red de la Fig. 3 se registró con una exposición de 150 mJ/cm². El RD de la red justo después de almacenarla es de un 92% (círculos negros), valor ligeramente superior al RD obtenido sin ACPA. Además, su RD después de aplicarle el proceso de curado no disminuye, se mantiene en el 92% (cuadrados rojos). Pasadas 24h (triángulos azules) y 48h (rombos verdes) después de aplicarle el curado se vuelve a medir el RD. Como se observa, el RD es el mismo para las dos curvas, con un valor del 85%. En este caso, la disminución con respecto al RD inicial es de un 7.6%, es decir, que el RD ha disminuido un porcentaje mucho menor que la red almacenada en la composición 1 sin ACPA. Por tanto, el ACPA ha contribuido a una mejor fijación de las redes almacenadas evitando que se pierda una mayor cantidad de información. Con respecto a la frecuencia espacial, con ambas composiciones se consiguen RD alrededor del 90%, por lo que las

dos composiciones son capaces de resolver esta frecuencia espacial.

En la Tabla III se muestran los parámetros del ajuste para la red almacenada con la composición 2 con ACPA. En este caso la modulación del índice de refracción permanece constante con un valor de 0.0023, independientemente de que se aplique el curado o pase el tiempo. El espesor óptico disminuye desde 74 μm (sin curado) hasta 67 μm (pasadas 24h o 48h después del curado). A partir de los valores del periodo espacial efectivo, la ecuación (2) y el valor de $\Lambda_{\text{teórico}}=1.048 \mu\text{m}$, se puede calcular el encogimiento, cuyos valores obtenidos son: $S_{\text{opt}}=0.3\%$ para la red antes y justo después de aplicar el curado, y $S_{\text{opt}}=2.4\%$ después de que pasaran 24h o 48h después de aplicar el curado.

Si comparamos los resultados que se presentan en las tablas II y III, se puede observar que la modulación de índice de refracción para ambas composiciones permanece constante con pequeñas variaciones alrededor de un valor de $\Delta n=0.0023$. Con respecto al espesor óptico, para ambas composiciones se observa que después de aplicar el curado disminuye hasta que se estabiliza la red pasadas 24h después de aplicar el curado. Este hecho es lógico, ya que con el curado se evapora parte del agua que contiene la matriz polimérica, con lo que disminuye su volumen, y junto con el volumen, su espesor. Además, esta disminución de espesor produce un encogimiento que modifica el periodo espacial efectivo de la red. Se ha comprobado que el encogimiento antes y justo después del curado es cercano a cero. Y que este encogimiento es más significativo cuando han pasado 24h después del curado, y que pasados 48h permanece constante. Es decir, que el encogimiento se produce a partir del curado y hasta que la red se estabiliza. Si se compara en encogimiento pasadas 24h después del curado para ambas composiciones, se puede comprobar que en la composición con ACPA el encogimiento es aproximadamente la mitad que en la composición sin ACPA.

3.b. Redes con una frecuencia espacial de 2663 líneas/mm

Para ver con mayor claridad si el ACPA, además de mejorar la fijación de la red, mejora también la respuesta del material a la resolución, en segundo lugar se almacenaron las redes con la frecuencia espacial de 2663 líneas/mm. El efecto del ACPA sobre las redes almacenadas con esta frecuencia se muestra en las Figs. 4 y 5. De nuevo, en cada figura se muestra el RD de la red almacenada justo después de registrarla (círculos negros), el RD después de aplicar el proceso de curado a la red (cuadrados rojos), el RD de la red pasados 24h después del proceso de curado (triángulos azules) y el RD pasados 48h después del curado (rombos verdes).

En la Fig. 4 se ha representado el RD frente al ángulo de reconstrucción para una red almacenada con una exposición de 125 mJ/cm^2 (con la que se obtuvo el máximo RD) en una placa de fotopolímero sin ACPA (composición 1). El cero del eje de abscisas se corresponde con el ángulo de Bragg para la longitud de onda de 633

Fig. 4. RD frente al ángulo de una red de difracción con una frecuencia espacial de 2663 líneas/mm sin ACPA.

Fig. 5. RD frente al ángulo de una red de difracción con una frecuencia espacial de 2663 líneas/mm con ACPA.

TABLA IV

Parámetros de ajuste para una red almacenada con una frecuencia espacial de 2663 líneas/mm sin ACPA.

Sin curado			Curado		
Δn	Λ (μm)	d (mm)	Δn	Λ (μm)	d (mm)
0.0011 $\pm$ 0.0004	0.3755 $\pm$ 0.0005	76 $\pm$ 1	0.0010 $\pm$ 0.0005	0.3758 $\pm$ 0.0004	73 $\pm$ 1
Curado+24h			Curado+48h		
Δn	Λ (μm)	d (mm)	Δn	Λ (μm)	d (mm)
0.0008 $\pm$ 0.0006	0.3744 $\pm$ 0.0006	70 $\pm$ 1	0.0008 $\pm$ 0.0002	0.3744 $\pm$ 0.0006	69 $\pm$ 1

TABLA V

Parámetros de ajuste para una red almacenada con una frecuencia espacial de 2663 líneas/mm con ACPA.

Sin curado			Curado		
Δn	Λ (μm)	d (mm)	Δn	Λ (μm)	d (mm)
0.0016 $\pm$ 0.0006	0.3755 $\pm$ 0.0005	65 $\pm$ 1	0.0014 $\pm$ 0.0004	0.3752 $\pm$ 0.0007	63 $\pm$ 1
Curado+24h			Curado+48h		
Δn	Λ (μm)	d (mm)	Δn	Λ (μm)	d (mm)
0.0012 $\pm$ 0.0003	0.3740 $\pm$ 0.0004	61 $\pm$ 1	0.0012 $\pm$ 0.0004	0.3745 $\pm$ 0.0007	60 $\pm$ 1

nm, que para esta frecuencia espacial será de 57.4°. Justo después de registrar la red, el RD obtenido es de 47% (círculos negros). Para esta frecuencia espacial, que es mayor que en el caso anterior, el material sin ACPA ya no funciona tan bien, ya que se ha obtenido un RD inferior (aproximadamente la mitad que para las 954 líneas/mm). Justo después de someterla al proceso de curado se volvió a medir la red alcanzándose ahora un RD=35% (cuadrados rojos). Al cabo de 24h de haber registrado la red y haberla sometido al proceso de curado se vuelve a medir el RD consiguiéndose un 25% (triángulos azules) y a las 48h el RD obtenido fue de nuevo de un 25% (rombos verdes). El porcentaje de RD de la red que ha disminuido debido al proceso de curado con respecto al RD inicial es de un 46%.

En la Tabla IV se muestran los parámetros del ajuste para la red almacenada con la composición 1 sin ACPA. En este caso, la modulación de índice de refracción antes del curado tiene un valor de 0.0011, que va disminuyendo ligeramente después de aplicar el curado y hasta que la red se estabiliza. El espesor óptico también disminuye. Y con la Ec. (2) se puede calcular el encogimiento teniendo en cuenta que el periodo espacial teórico para una frecuencia espacial de 2663 líneas/mm es

$\Lambda_{\text{teórico}}=0.3755 \mu\text{m}$. El encogimiento obtenido es: $S_{\text{opt}}=0\%$ antes de aplicar el curado, $S_{\text{opt}}=0.08\%$ después de aplicar el curado, $S_{\text{opt}}=0.3\%$ pasadas 24h ó 48h después de aplicar el curado.

En la Fig. 5 se muestra el RD de una red almacenada en una placa con ACPA (composición 2) y con una exposición de 155 mJ/cm². El RD obtenido antes del curado en este caso es un 65% (círculos negros), después del curado RD=50% (cuadrados rojos), y al cabo de 24h (triángulos azules) y de 48h (rombos verdes) el RD se mantiene constante con un valor de RD=39%. El porcentaje de RD de la red que ha disminuido debido al proceso de curado con respecto al RD inicial es de un 40%.

Al introducir el ACPA la respuesta del material a la resolución ha mejorado, obteniéndose un RD superior que sin ACPA, dado que el RD aumenta de un 47% sin ACPA a un 65% con ACPA. El fotopolímero sin ACPA tiene más dificultades para resolver redes con esta frecuencia espacial, hecho que se traduce en un RD bajo. Al incorporarle el ACPA, la respuesta del material a la resolución aumenta obteniéndose un RD considerablemente mayor.

Con respecto a la estabilidad de la red, con ACPA (Fig. 5) ocurre el mismo proceso que sin

ACPA. Debido al curado el material sufre un calentamiento y hasta que el material no se enfría por completo el RD disminuye, pero una vez que ya está frío (a las 24h) el material se estabiliza y su RD se queda constante. Por tanto, para ambas composiciones el proceso de curado estabiliza el comportamiento de la red fijando su RD una vez que el material se ha enfriado. Además, el porcentaje de RD que se pierde es menor para la red almacenada en la composición con ACPA, por tanto, contribuye a una mejor fijación de la red después del proceso de curado.

En la Tabla V se muestran los parámetros del ajuste para la red almacenada con la composición 2 con ACPA. La modulación de índice de refracción antes del curado tiene un valor de 0.0016, y al igual que en el caso anterior, ésta va disminuyendo después de aplicar el curado y hasta que la red se estabiliza. El espesor óptico disminuye ligeramente de 65 μm hasta 60 μm . Y se calcula el encogimiento con la Ec. (2) y con el periodo espacial teórico de $\Lambda_{\text{teórico}}=0.3755 \mu\text{m}$. El encogimiento obtenido es: $S_{\text{opt}}=0\%$ antes de aplicar el curado, $S_{\text{opt}}=0.08\%$ después de aplicar el curado, $S_{\text{opt}}=0.4\%$ pasadas 24h y $S_{\text{opt}}=0.26\%$ pasadas 48h después de aplicar el curado.

Si se comparan los resultados presentados en las Tablas IV y V, en las muestras con APCA se ha grabado un espesor ligeramente inferior que en las muestras sin APCA y sin embargo se ha alcanzado un mayor rendimiento en difracción, lo cual se debe a que se ha logrado una considerable mayor modulación de índice de refracción respecto a las muestras sin APCA. Con respecto al encogimiento, para esta frecuencia espacial permanece más o menos constante independientemente de la composición con valores inferiores al 0.5%.

Por tanto, estos resultados ponen de manifiesto que el ACPA mejora tanto el RD como Δn y mejora la estabilidad de las redes después de aplicar el proceso de curado.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado la validez en la utilización de los acortadores de cadenas, en

concreto del ACPA, para mejorar la respuesta del material a la resolución espacial de los fotopolímeros y mejorar el proceso de fijación de la información después de consumir el colorante existente en el material mediante un proceso de curado.

El ACPA ha conseguido incrementar la respuesta del material a la frecuencia espacial registrada, ya que para las redes con la frecuencia espacial más elevada (2663 líneas/mm), el RD ha aumentado de un 47% (composición sin ACPA) a un 65% (composición con ACPA). El fotopolímero sin ACPA tiene una respuesta menor con esta frecuencia espacial, hecho que se traduce en un RD bajo. Al incorporarle el ACPA, la respuesta del material mejora obteniéndose un RD considerablemente mayor. Además, consigue un Δn mayor en un espesor óptico menor. Por tanto, el ACPA mejora la respuesta a la frecuencia espacial del material que lo incorpore en su composición. Para el caso de la frecuencia espacial de 954 líneas/mm ambas composiciones funcionan bien ya que se obtiene en ambas un RD alrededor del 90% y un Δn del mismo orden de magnitud.

Con respecto a la estabilidad de las redes almacenadas, para las dos frecuencias espaciales estudiadas, 954 líneas/mm y 2663 líneas/mm, el ACPA ha actuado mejorando la fijación de la red, ya que para ambos casos en la composición con ACPA el RD disminuye una cantidad menor después del proceso de curado en comparación con la composición sin ACPA.

Finalmente, cabe señalar que el ACPA reduce el encogimiento para la frecuencia espacial de 954 líneas/mm casi a la mitad con respecto a la composición sin ACPA. Para 2663 líneas/mm, ambas composiciones consiguen alcanzar un encogimiento menor de un 0.5%.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido subvencionado por el Ministerio de Ciencia e Innovación bajos los proyectos FIS2011-29803-C02-01 y FIS2011-29803-C02-02 y por la Generalitat Valenciana bajo los proyectos PROMETEO/2011/021, ISIC/2012/013 y GV/2012/099.