HAL
open science

Photopolymérisation et modulation d'indice de réfraction en holographie

Christiane Carre, Dominique Bosc, Aurélie Chan Yong, Françoise Peresse, Christian Ley, Xavier Allonas

To cite this version:

Christiane Carre, Dominique Bosc, Aurélie Chan Yong, Françoise Peresse, Christian Ley, et al.. Photopolymérisation et modulation d'indice de réfraction en holographie. 13ème Colloque CMOI/SFO - Méthodes et Techniques Optiques pour l'Industrie, Nov 2013, Orléans, France. pp.Session 14, n° 44. hal-00914622

HAL Id: hal-00914622

https://hal.science/hal-00914622v1

Submitted on 5 Dec 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Photopolymérisation et modulation d'indice de réfraction en holographie

Christiane Carré[1,2], Dominique Bosc[1], Aurélie Chan Yong[1], Françoise Peresse[2], Christian Ley[3], Xavier Allonas[3]

(1) CNRS, UMR 6082 Foton, Enssat, 6 rue de Kerampont, CS 80518, 22305 LANNION Cedex
(2) Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur, Université de Bretagne Sud, BP 92116, 2 Rue Coat Saint-Haouen, 56321 LORIENT
(3) Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaire, Université de Haute Alsace, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 MULHOUSE

1. Introduction :

Les systèmes photopolymérisables, sous-classe des matériaux photopolymères, peuvent être utilisés en tant que support d'enregistrement holographique depuis plus de 30 ans. Ils sont constitués d'un ou plusieurs monomères associés à un système photoamorceur qui produit, par action de la lumière, des espèces actives capables de déclencher la réaction de polymérisation. L'absorption des photons incidents étant inhomogène, il en est de même pour la réaction chimique photoinduite. Ceci se traduit par l'apparition de gradients de concentration entre les zones de faible intensité incidente et celles de forte intensité (monomère, polymère, photosensibilisateur, inhibiteurs de la réaction…) qui induisent différents processus de diffusion. Simultanément, les changements locaux de viscosité de la matrice modifient localement la cinétique des processus mis en jeu. Par utilisation d'un monomère multifonctionnel, il y a construction dans l'émulsion d'une architecture tridimensionnelle rigide dans laquelle se met en place une répartition inhomogène de la matière. Cette dernière correspond à des variations locales de densité de matière fonction de la répartition lumineuse de la figure d'interférences incidente. Ainsi, il y a création dans le milieu polymère d'une modulation d'indice de réfraction, seule possibilité intervenant lorsque les films photosensibles sont laminés.

Les propriétés optiques de ces milieux sont intéressantes : - résolution allant de 200 à plus de 5000 traits/mm, - modulation d'indice de réfraction comprise entre 10^{-3} et 10^{-1}, rapport signal/bruit élevés [1]. Ces matériaux sont auto-développants : la microstructure polymère correspondant à l'hologramme est générée in-situ pendant l'exposition. Afin de développer de nouvelles applications dans le domaine du stockage d'information, le contrôle de la réaction impose une bonne compréhension des processus physico-chimiques apparaissant au cours de l'illumination. Ainsi, en vue du stockage de masse d'informations par holographie par ces milieux photopolymérisables, l'enregistrement de réseaux sinusoïdaux permet d'optimiser le procédé proposé. Les courbes de croissance holographique (suivi en temps réel du rendement de diffraction du réseau) permettent d'acquérir de nombreuses informations sur la cinétique du procédé et de caractériser les différents processus physico-chimiques mis en compétition au cours du stockage d'une information lumineuse, donc d'optimiser les systèmes. Simultanément, d'autres techniques sont utilisées pour obtenir des informations complémentaires, telles que la spectroscopie UV-visible ou IR, de la résonance magnétique nucléaire ou de l'analyse par AFM [2].

2. Les systèmes photosensibilisateurs à trois composants :

Les systèmes ici mis en œuvre reposent sur la mise en commun des compétences, d'une part, du LPIM dans le domaine des photoamorceurs [3] et des supports d'enregistrement holographique [4] et celles, d'autre part, du laboratoire Foton. Ce dernier a exploité la filière cristal liquide pour accéder à de nouvelles fonctions optiques passives ou dynamiques par utilisation d'un composite cristal liquide/polymère où une structure stratifiée sous forme de domaines riches et pauvres en cristal liquide est créée par action d'une figure d'interférences [5].

Les systèmes photoamorceurs ici considérés sont composés de trois éléments : un colorant et deux co-amorceurs (un donneur d'électron et un accepteur d'électron). Les formulations choisies étant basées sur le même mélange de monomères que celui du composite cristal liquide/polymère, seul diffère l'ensemble photo-amorceur et l'absence de cristal liquide. L'intérêt des nouveaux systèmes photoamorceurs proposés repose sur la vitesse de la réaction de polymérisation qu'ils sont capables d'amorcer : elle est plus élevée que celle des systèmes à deux composants. Simultanément, ces systèmes sont capables d'engendrer des taux de conversion finaux monomères → polymères plus élevés. Dans ce cas, les deux co-amorceurs interagissent avec le colorant et chacun donne lieu à la création de radicaux capables d'amorcer la réaction de polymérisation lors de l'irradiation à 514 nm (laser Ar^+) (Cf. Figure 1). Ainsi, il y a apparition de plus de radicaux pour un système 3-composants, ce qui donne naissance à un plus grand nombre de chaînes polymères, et finalement, augmente le rendement de la réaction de polymérisation et sa vitesse.

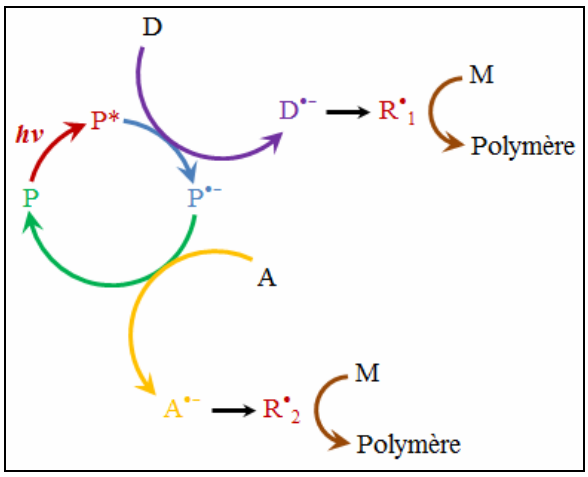

Fig. 1 : Mécanisme réactionnel de fonctionnement des systèmes photo-initiateurs à trois composants, avec P = Photo-initiateur (colorant), A = Accepteur d'électron, D = Donneur d'électrons, M = Monomère et R = Radical [5].

Le Rose Bengal (RB) et la Safranine O (SFH^+) sont ici associés à la 2,2'-Bis(2-Chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,2'-biimidazole (ClHABI) et la N-phenylglycine (NPG), dans un mélange de monomères à base d'Ebecryl 1290 (acrylate hexafonctionnel) , du 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate et de vinyl néononanoate [3].

Les échantillons sont préparés en salle blanche. Il s'agit alors de laminer la formulation entre deux substrats en verre. Des billes de verre calibrées sont utilisées, afin de conduire à une l'épaisseur de film de l'ordre de 18 µm, épaisseur pour laquelle les résultats obtenus ont été satisfaisants. Après enregistrement, le réseau enregistré dans le matériau photosensible est ainsi conservé entre les deux substrats en verre (Cf. Figure 2-b).

3. Enregistrement de réseaux holographiques :

Le montage reporté sur la Figure 2-a est ici mis en oeuvre pour la création de réseaux de phase épais par holographie en transmission à 514 nm, sachant que les matériaux ici considérés sont sensibles dans le vert. Le pas des franges de la figure d'interférences est de 0,9 µm. Simultanément, la courbe du rendement de diffraction en fonction du temps est enregistrée en temps réel à 633nm (laser He-Ne), longueur d'onde non absorbée par les 2 sensibilisateurs choisis. Cette lecture est ainsi effectuée sans qu'il n'y ait détérioration de la microstructure photoinscrite. Au cours de l'enregistrement, le faisceau de lecture est placé sous incidence de Bragg (le demi-angle formé par les deux faisceaux d'écriture étant de 17°, l'angle que doit former le faisceau de lecture avec la bissectrice est dans ces conditions de 21°).

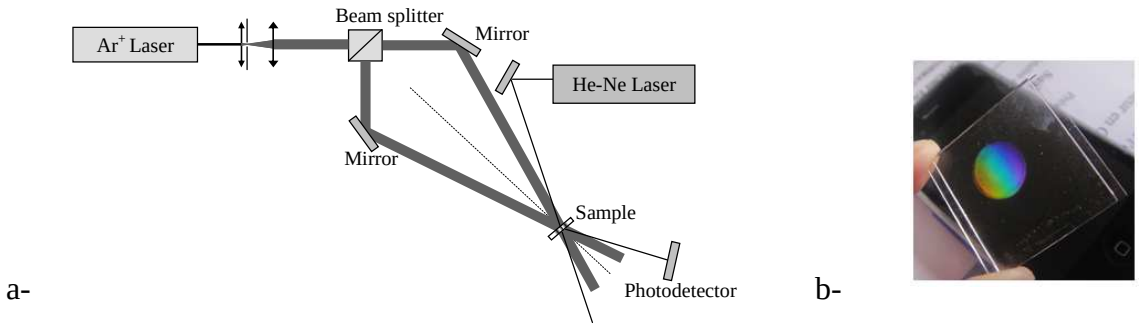

Fig. 2 : a- Montage d'enregistrement des réseaux sinusoidaux à 514 nm (interfrange = 0,9 µm) ;b- observation du réseau après enregistrement.

Après enregistrement du réseau et ouverture de la cellule, on observe un relief en surface du réseau de phase formé créé dans l'épaisseur du polymère. Ce relief peut être analysé par AFM (Cf. Figure 3) : il correspond à un pas de frange localement déterminé par AFM de 0,9 µm, valeur en accord avec celle obtenu lors de l'analyse des franges de la figure d'interférences incidente.

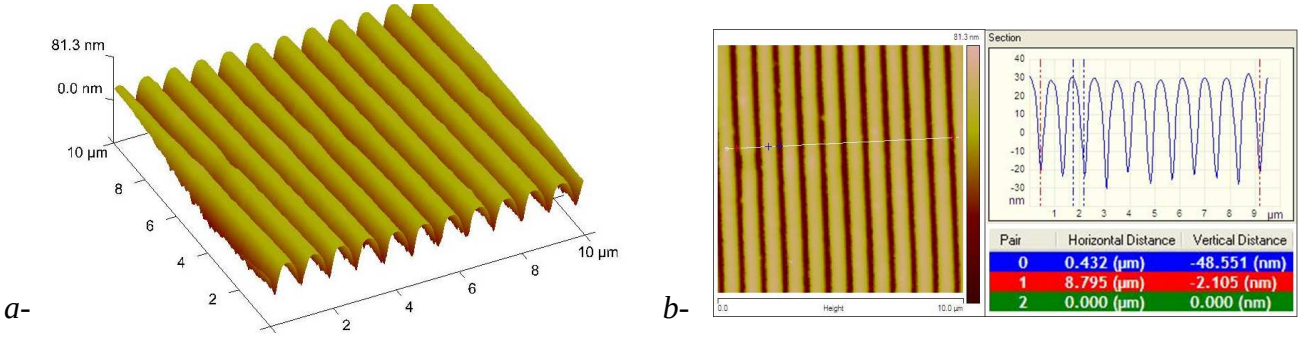

Fig. 3 : Analyse du relief créé en surface pour un réseau enregistré par holographie, après retrait de l'une des deux plaques de verre couverture (a : reconstruction 3D, b : image 2D et extraction du profil correspondant à un pas de 0,9 µm).

Les courbes $\eta=f(t)$ ainsi enregistrées pour les divers systèmes photosensibles considérés sont reportées sur la Figure 4, ce qui permet de les comparer les uns aux autres.

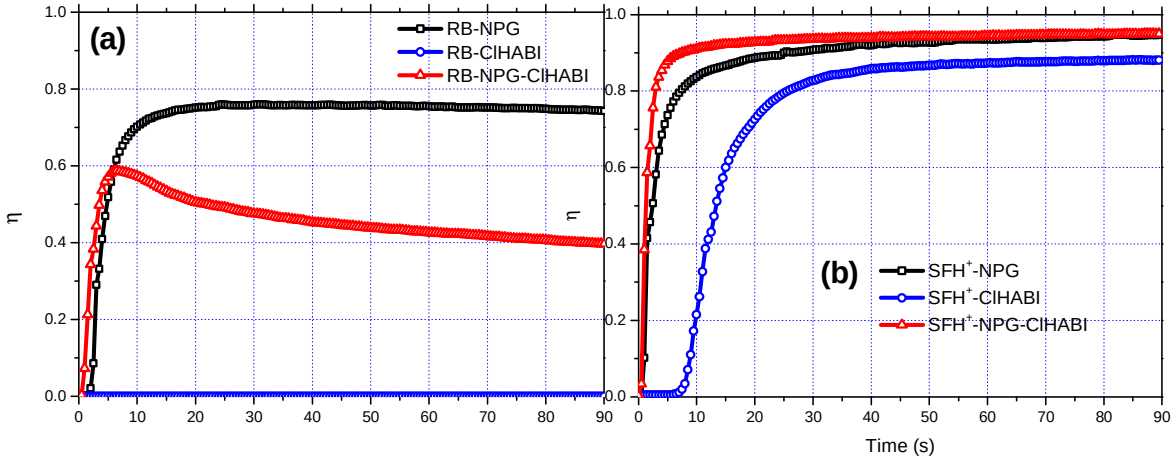

Fig. 4 : Evolution du rendement de diffraction du réseau à 514 nm pour les différents systèmes photosensibilisateurs à base de RB (a) ou de SFH^+ (b) (interfrange = 0,9 µm, densité d'énergie incidente = 25 mW/cm^2).

Ces courbes montrent que la formation du réseau avec RB-NPG-ClHABI est initialement plus rapide que celle du système à 2 composants correspondant RB-NPG, alors qu'il n'y a pas création de réseau pour le système RB/ClHABI (Cf Figure 4-a). Le système 3-composants conduit à des chaînes polymères plus nombreuses, ce qui entraîne la formation dans les zones claires d'un milieu polymère trop rigide qui ne peut alors plus évoluer (occlusion des chaînes en croissance). Dans ce cas, il n'y a finalement pas stabilisation du réseau, mais dégradation car, dans les zones sombres, le polymère peut encore évoluer, ce qui a pour conséquence la diminution de la modulation d'indice de réfraction en fin de formation du réseau : son rendement de diffraction chute donc. En revanche, les courbes du taux de conversion du monomère (études effectuées en temps réel sur un spectrophotomètre Vertex 70 FTIR (Bruker Optik)) mettent en évidence une plus grande efficacité pour le système à 3 composants, comparé aux 2 systèmes à 2 composants correspondants (Cf. Figure 5-a).

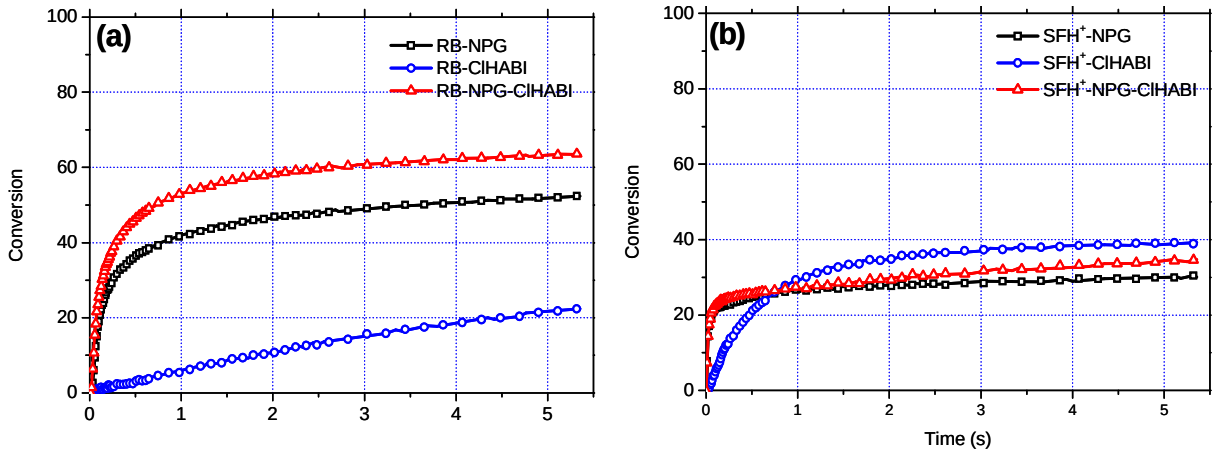

Fig. 5 : Évolution pour les différents systèmes photopolymérisables du taux de conversion du monomère, sous irradiation homogène à 532 nm et pour un éclairement de 22,5 mW/cm² (a : système à base de Rose Bengal (RB) et b : de la Safranine O (SFH^+)).

Pour le système RB-ClHABI, la figure d'interférences incidente ne génère pas de réseau holographique, alors que ce photoamorceur est capable d'induire la polymérisation du milieu. La réaction de polymérisation est ici intrinsèquement moins efficace que pour les deux autres systèmes : moins de chaînes polymères sont créées dans les zones claires, il n'y a donc pas vitrification du milieu et les chaînes en croissance se propagent facilement dans les zones sombres, d'où l'absence de microstructuration.

Même si le système SFH^+/NPG/ClHABI correspond à un taux de conversion des monomères moins élevé que celui du système précédent, il est finalement le plus performant en holographie. Dans ce cas, le milieu n'est pas aussi rapidement figé dans les zones claires, ce qui favorise le processus de migration des monomères vers les zones claires et donc une modulation d'indice de réfraction plus élevée. Ainsi, le système optimal (SF^+-NPG-ClHABI) est le plus performant en holographie. Il conduit à un composant créé en moins d'une vingtaine de secondes pour un éclairement de 25 mW/cm², son rendement de diffraction corrigé final étant supérieur à 90%. Les différents résultats expérimentaux obtenus pour les 2 sensibilisateurs considérés sont regroupés dans le tableau 1.

Système	Photopolymérisation homogène		Enregistrement d'un réseau par holographie		
	Vitesse de conversion initiale	Taux de conversion final	Temps d'inhibition	Vitesse de formation intiale	Rendement final (ordre 1)
RB-NPG	2%/s	53%	2 s	23%/s	78%
RB-ClHABI	0,1%/s	22%	Pas de formation de réseau		
RB-NPG-ClHABI	5%/s	63%	1 s	37%/s	40%
SFH^+-NPG	8%/s	30%	0 s	20%/s	95%
SFH^+-ClHABI	1%/s	39%	7 s	9%/s	88%
SFH^+-NPG-ClHABI	8%/s	35%	0 s	30%/s	95%

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques obtenues pour les systèmes photosensibles proposés.

4. Conclusion :

Ce travail d'enregistrement de réseaux, situé à la frontière entre la chimie et l'optique, engendre un programme de recherche pluridisciplinaire. Le système SFH^+-NPG-ClHABI est donc celui qui conduit aux meilleures performances holographiques, tant du point de vue rendement final de diffraction et vitesse de formation du réseau, tout en se stabilisant rapidement à son maximum. Lorsque les systèmes considérés ne présentent pas la meilleure efficacité de diffraction à l'ordre 1, une optimisation des paramètres d'enregistrements holographiques est alors nécessaire et il est alors toujours possible d'obtenir des résultats au moins supérieurs à ceux des matériaux à deux composants.

5. Bibliographie :

1. J. GUO, M. R. GLEESON & J. T. SHERIDAN, « A review of the optimization of photopolymer materials for holographic data storage », Physics Research International, vol. 2012, ID 803439 (16 pp.), 2012.
2. M. FEUILLADE, C. CROUTXE-BARGHORN & C. CARRE, « Investigation of inorganic network formation in photopatternable hybrid sol-gel films by ^{29}Si liquid NMR », J. of Non-Cryst. Solids, vol. 352, pp. 334-41, 2006.
3. J.P. FOUASSIER, X. ALLONAS, « Basics and Applications of Photopolymerization Reactions, Vol. 2 », Eds.; Research Signpost: Trivandrum, India, ISBN: 978-81-308-0418-7, 2010.
4. M. FEUILLADE, C. CROUTXE-BARGHORN, C. CARRE, "Investigation of inorganic network formation in photopatternable hybrid sol-gel films by 29Si liquid NMR", J. of Non-Cryst. Solids, 352, 334-41, 2006.
5. A. IBRAHIM, C. LEY, X. ALLONAS, O.I. TARZI, A. CHAN YONG, C. CARRE & R. CHEVALLIER, « Optimization of a photopolymerizable material based on a photocyclic initiating system using holographic recording », Photochem. Photobiol. Sci., vol. 11, pp. 1682-1690, 2012.