

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Tehniskās fizikas institūts

Dmitrijs SAHAROVS

Materiālzinātnes doktora programmas students

**DINAMISKĀS HOLOGRAMMAS AMORFAJOS
PUSVADĪTĀJOS UN AZOBENZOLA
OLIGOMĒROS**

Promocijas darbs

Zinātniskais vadītājs:
Dr.habil.phys., profesors
Andris Ozols

Rīga 2012

Anotācija

Promocijas darbs ir veltīts eksperimentālai elementāro dinamisko hologrammu ieraksta un to īpašību izpētei divu un četru viļņu ģeometrijā, kā arī ierakstam atbilstošo fotoinducēto procesu noskaidrošanai amorfās $a\text{-As}_2\text{S}_3$ halkogenīdu un dažādās azobenzola savienojumu kārtiņās spektra sarkanajā daļā.

Pierādīts, ka ir iespējams efektīvs hologrammu ieraksts ar fokusētu zemspraugas sarkano gaismu $a\text{-As}_2\text{S}_3$ kārtiņās un ka šī ieraksta īpašības atšķiras no spraugas gaismas ieraksta un no nefokusētas zemspraugas gaismas ieraksta īpašībām, likti priekšā zemspraugas gaismas ieraksta mehānismi. Konstatēta azobenzola savienojumu hologrāfiskās efektivitātes atkarība no hromoforu piesaistes veida matricai un to koncentrācijas, kā arī no gaismas intensitātes. Eksperimentāli pierādīta arī efektīva virsmas reljefa režģu ieraksta iespēja ar sarkano lāzeru stilbēna azobenzola savienojumos, kas norāda uz sarkanās *trans-cis* fotoizomerizācijas iespēju. Noskaidrots, ka hologrāfiskā ieraksta efektivitāte stilbēna azosavienojumos ir nemonotona parauga vecuma funkcija. Veikta pētīto materiālu salīdzināšana pēc eksperimentu datiem un literatūras kontekstā.

Darbs satur 154 lappuses ar 71 attēliem un 12 tabulām. Tas sastāv no ievada, 12 nodaļām un nobeiguma ar secinājumiem. Pirmās sešas ir apskata nodaļas.

Annotation

This thesis is devoted to the experimental research of elementary dynamic hologram recording and to the research of their properties in two- and four- wave mixing geometry as well as to the identification of the relevant photoinduced processes in a-As₂S₃ chalcogenide and various azobenzene compound films in the red spectral region.

It is proven that efficient hologram recording using focused sub-band gap red light in a-As₂S₃ films is possible and that properties of this recording differ from the properties of bandgap light recording and from unfocused sub-band gap light recording. Sub-band gap light recording mechanisms are proposed. The recording efficiency in azobenzene compounds is found to depend on the chromophore bonding type to the matrix, chromophore concentration, and recording light intensity. The possibility of efficient surface relief grating recording in stilbene azobenzene compounds in the red spectral region is experimentally proven showing the possibility of red light *trans-cis* photoisomerization. It is also found that recording efficiency in stilbene azobenzene compounds is a nonmonotonic function of the sample age. Studied materials are compared according to the experimental data and in the context of literature.

The work consists of 154 pages with 71 figures and 12 tables. It includes an introduction, 12 chapters and a summary with conclusions. The first six chapters are survey of the literature.

Аннотация

Настоящая диссертация посвящена экспериментальному исследованию элементарных динамических голограмм и их свойств в двух- и четырёхволновой геометрии, а также выяснению соответствующих фотоиндуцированных процессов в аморфных α -As₂S₃ халькогенидных плёнках и в плёнках соединений азобензола в красном участке спектра.

Доказано, что возможна эффективная запись голограмм фокусированным красным светом с энергией фотона меньше запрещённой зоны в аморфных α -As₂S₃ плёнках и что свойства такой записи отличаются от свойств такой же записи нефокусированным светом и от свойств записи светом с энергией фотона равной запрещённой зоне. Предложены механизмы записи с энергией фотона меньше запрещённой зоны. Констатирована зависимость голографической эффективности азобензольных соединений от способа привязки хромофорных групп к полимерной матрице и от их концентрации, а также от интенсивности света записи. Экспериментально доказана возможность записи поверхностных рельефных решёток светом красного лазера в соединениях стильбена и азобензола, что указывает на возможность *транс-цис* изомеризации под воздействием красного света. Выяснено, что эффективность голографической записи в соединениях стильбена и азобензола есть немонотонная функция времени (возраста образца). Произведено сравнение исследованных материалов исходя из результатов экспериментов и в контексте литературы.

Работа содержит 154 страницы с 71 иллюстрацией и 12 таблицами. Работа состоит из введения, 12 глав и заключения с выводами. Первые шесть глав обзорные.

Saturs

Saīsinājumi	8
Ievads.....	9
1. DINAMISKIE HOLOGRĀFISKIE REŽĢI.....	17
1.1 Jēdziens par dināmiskām hologrammām.....	17
1.2. Skalāru un vektoriālu hologrāfisko režģu ieraksts gaismasjutīgā materiālā.....	19
1.2.1. Skalāras un vektoriālas hologrammas	19
1.2.2. Režģa veidošana	20
1.2.3. Lāzera stari	20
1.2.4. Divu staru superpozīcija.....	21
1.2.5. Divu staru superpozīcija ar dažādām polarizācijām.....	24
1.3. Hologrāfisko materiālu un režģu galvenie raksturlielumi	27
1.4. Elementāro hologrammu klasifikācija.....	29
1.4.1. Ieraksta un interferences ainas veids reģistrējošā materiālā.....	30
1.4.2. Hologrammas modulētie nolasošā gaismas viļņa parametri	33
1.4.3. Ierakstošo staru izvietojums attiecībā pret reģistrējošo vidi	33
1.4.4. Difrakcijas veidi hologrammā.....	35
1.4.5. Parametru izmaiņas nolases laikā.....	37
1.4.6. Skalāras un vektoriālas hologrammas	37
1.5. Kogelnika biezo režģu teorija.....	38
1.5.1. Viļņu vienādojums	38
1.5.2 Viļņu vienādojumu atrisinājums divu viļņu tuvinājumā.....	42
1.5.3 Speciālgadījumi.....	43
1.6. Plāno hologrāfisko režģu teorija, tās pielietojamības robežas.....	43
1.7. Virsmas reljefa režģu teorija.....	48
1.8. Hologrammu pašpastiprināšanās efekts.....	51
2. ČETRU VIĻŅU MIJIEDARBE UN VIĻŅU FRONTES INVERSIJA.....	53
2.1. Skaidrojums ar režģiem	54
2.2. Skaidrojums ar nelineāro polarizāciju	55
2.3. Atstaroto un caurgājušo viļņu amplitūdas fāzes videi	55

3. LĀZERSTARU FOKUSĒŠANA	57
4. AMORFIE HALKOGENĪDU PUSVADĪTĀJI	61
4.1. Struktūra un optiskās īpašības	61
4.2. Fotoinducētie procesi amorfajos pusvadītājos.....	63
4.3. Hologrāfiskā ieraksta mehānismi amorfu pusvadītāju kārtiņās.....	67
4.4. Fotoinducēto procesu un hologrāfiskā ieraksta īpatnības zemspraugas gaismas gadījumā	69
5. AZOBENZOLA SAVIENOJUMI	71
5.1. Organisko savienojumu īpašības	71
5.2. Organisko polimēru un oligomēru struktūra	72
5.3. Galvenie fotoinducētie procesi organiskajos materiālos	73
5.4. Azosavienojumi. Elektronu donoru un elektronu akceptoru grupu nozīme.....	76
5.5. <i>Trans-cis</i> fotoizomerizācija azobenzola savienojumos	80
6. VIRSMAS RELJEFA HOLOGRAMMU IERAKSTS AZOBENZOLA SAVIENOJUMOS UN AMORFAJOS PUSVADĪTĀJOS	84
6.1. Galvenie ieraksta mehānismi un raksturlielumi azobenzola savienojumu gadījumā	84
6.2. Galvenie ieraksta mehānismi un raksturlielumi amorfo halkogenīdu pusvadītāju gadījumā	88
7. PARAUGI UN PĒTĪJUMU METODIKA	92
7.1. Amorfo pusvadītāju paraugu sagatavošana	92
7.2. Azosavienojumu paraugu sagatavošana	92
7.3. Mērījumu metodika	93
7.3.1. Optiskie mērījumi.....	93
7.3.2. Hologrāfiskie mērījumi divu viļņu ģeometrijā.....	94
7.3.3. Četru viļņu mijiedarbība.....	98
7.3.4. Atomspēka mikroskopija.....	101
8. FOKUSĒTU UN NEFOKUSĒTU HOLOGRĀFISKO REŽĢU IERAKSTS α -As ₂ S ₃ KĀRTIŅĀS PIE 633 nm.....	103
9. ČETRU VIĻŅU MIJIEDARBE α -As ₂ S ₃ UN AZOBENZOLA OLIGOMĒRU KĀRTIŅĀS	109
10. AZOBENZOLA OLIGOMĒRU HOLOGRĀFISKO ĪPAŠĪBU ATKARĪBA NO HROMOFORU GRUPU PIESAISTES MATRICAI UN NO TO KONCENTRĀCIJAS	113

11. VIRSMAS RELJEFA HOLOGRAMMU IERAKSTS AZOBENZOLA SAVIENOJUMOS	121
11.1. Azobenzola oligomēri toluila matricā	121
11.2. Stilbēna azobenzola savienojumi.....	125
12. STILBĒNA AZOBENZOLA SAVIENOJUMU RELAKSĀCIJAS ĪPATNĪBAS	130
Nobeigums un secinājumi	135
Izmantotie informācijas avoti	140

Sāsinājumi

$^1\text{H-NMR}$ – Proton nuclear magnetic resonance

3D – Three-dimensional

ABO – Azobenzene oligomers

Ar^+ – Argon ion (laser)

BD – Blu-ray disc

CD – Compact disc

DE – Diffraction efficiency

DFWM – Degenerate four-wave mixing

DVD – Digital versatile disc

ELBL – Electrostatic layer-by-layer

He-Ne – Helium-neon (laser)

IWE – Inverted wave efficiency

LB – Langmuir-Blodgett (films)

REF – Recording efficiency factor

SDE – Self-diffraction efficiency

SPM – Scanning probe microscope

TEM – Transverse electromagnetic (mode)

TE – Transverse electric (mode)

TM – Transverse magnetic (mode)

UV – Ultraviolet

UV/Vis – Ultraviolet-visible (spectroscopy)

Ievads

Sākot ar sudraba sāļu gaismasjutīguma atklāšanu 1727. gadā [110], kas noveda pie fotogrāfijas izgudrošanas 1837. gadā, gaismas un vielas mijiedarbība ir fizikas un ķīmijas, kā arī materiālzinātnes uzmanības centrā. Hologrāfijas izgudrošana 1949. gadā un pirmā lāzera radīšana pirms 50 gadiem 1960. gadā ir devusi lielu paātrinājumu materiālu optikas attīstībai, kas ir devusi ne tikai plašu lāzeru klāstu, bet arī daudzus pielietojumus informācijas glabāšanas un apstrādes optiskajās tehnoloģijās (piemēram, Furjē optikas filtrācijas sistēmas, CD, DVD, BD, hologrāfiskie diski). Ir piedāvātas arī citas idejas kā varētu izmantot hologrāfijas metodes: hologrāfiskā televīzija un kino, 3D hologrāfiskie monitori, kriptogrāfija, datu glabāšana un apstrāde reālā laikā ar telplaiciskās hologrāfijas palīdzību [110], hologrāfiskie optiskie elementi. Jāuzsver, ka hologrāfijas metode dod iespēju iegūt arī struktūras ar 100 nm detaļām un mazākām redzamās gaismas diapazonā. Lai realizētu šīs iespējas ir nepieciešama mērķtiecīga materiālu izpēte un optimizācija hologrāfiskā ieraksta apstākļos, kā arī fotoinducēto procesu noskaidrošana šajos materiālos. Dotajā darbā uzmanība tika pievērsta divām perspektīvām optisko reģistrējošos materiālu klasēm – amorfajiem halkogenīdu pusvadītājiem un azobenzola savienojumiem. Lai gan šie savienojumi jau tiek pētīti kopš 1970. gadiem, vēl ne visas gaismas izraisītās norises tajos un izmantošanas iespējas ir noskaidrotas [125, 126, 149]. Šis darbs tika pievērsts hologrāfiskā ieraksta izpētei šajos materiālos ar sarkano hēlija-neona lāzera gaismu (viļņa garums 632,8 nm), kas līdz šim ir tikusi samērā maz pētīta materiālos, kur tās absorbcija ir neliela. Tomēr šis starojums var būt efektīvs. Turklāt sarkanās gaismas priekšrocība ir lielāka tilpuma darbība un lētāki nepieciešamie lāzери.

Hologrammu ieraksts amorfajos halkogenīdu pusvadītājos ar gaismu, kuras fotonu enerģija ($h\nu$) ir mazāka par aizliegtas zonas platumu E_g (jeb, ērtāk teikt, ar zemspraugas starojumu) ir interesanta kā no teorētiskā, tā arī no praktiskā viedokļa. Tiek izmantota spektra daļa, kur absorbcija nav liela un tāpēc ieraksts notiek arī parauga dziļumā nevis tikai virsmas slānī. No 1970. gadiem, kad pētījumi tika sākušies, līdz 1990. gadiem tādu ierakstu neuzskatīja par efektīvu, bet vēlākie eksperimenti parādīja pretējo. Eksperimentos tika pierādīts, ka par ierakstu ir atbildīgas fotostrukturālas izmaiņas [20], bet ieraksta mehānismi ar zemspraugas starojumu nebija pilnīgi skaidri. Amorfe pusvadītāji tiek plaši pielietoti kā hologrāfiskie informācijas ieraksta materiāli to daudzu tam ierakstam piemērotu īpašību dēļ: augstā difrakcijas efektivitāte (līdz 80%), telpiskā izšķirtspēja līdz 10^4 līnijas/mm, tieša

ieraksta procesa vienkāršība, iespēja izgatavot samērā lielus paraugus, jūtība pret gaismas polarizāciju [78].

Organiskie materiāli tiek intensīvi pētīti kā ieraksta materiāli hologrāfijai tāpēc, ka tie ļauj plaši mainīt savas īpašības salīdzinot ar neorganiskiem. Azosavienojumi ir viena no efektīvākām vielu grupām hologrāfiskajām ierakstam. Azobenzols ar divām fenila grupām, kas ir atdalītas ar slāpekļa saiti, kalpo par pamata molekulu plašam aromātisku azosavienojumu klāstam. Šie hromofori ir saņēmuši daudz uzmanības gan lietišķos, gan fundamentālos pētījumos. Absorbcijas maksimums var būt izmainīts ar gredzenu aizvietošanu no ultravioletas līdz redzamas sarkanās spektra daļas, kas ļauj precīzu ķīmisku krāsas noskaņošanu [149]. Arī azogrupas ir relatīvi stabilas.

Azobenzolam ir interesanta un praktiski noderīga īpašība – fotoizomerizācija. *Trans-* un *cis-* izomēru molekulām atšķiras absorbcijas spektri un molekulu izmēri (tas ved pie molekulas elektriskā dipola momenta izmaiņām). Ieraksta mehānisms šajos materiālos ar sarkano gaismu, spektra daļā, kur ir zema absorbcija, nav pilnīgi skaidrs, tas radīja motivāciju pētīt šo jautājumu.

Azobenzolu atklāja vācu ķīmiķis Eilhards Mičerlihs (Eilhard Mitscherlich) 1834. gadā [142]. Pirmo reizi azobenzols tika aprakstīts 1856. gadā kā „dzeltenīgi sarkanās kristāliskās pārslas” [71]. Azobenzola savienojumi tika izmantoti kā krāsvielas un reaģenti analītiskajā ķīmijā. Pārskats par azosavienojumu spektroskopiskām īpašībām parādījās 1973. gadā [99]. Azobenzola izomerizācijas īpašības tika apskatītas dažādos periodos: Uaimans [145] līdz 1954., Ross un Blanks [104] līdz 1969., Rau [97, 99] līdz 1988.

No 1995. gada, kad tika atklāta iespēja ierakstīt virsmas reljefa režģus azobenzola polimēros [51, 103], notiek šīs iespējas intensīva pētīšana no teorētiskā un praktiskā viedokļa. Teorētisko interesi rada neskaidrie mikroskopiskie virsmas reljefa režģu formēšanas procesi atkarībā no materiāla struktūras un ierakstoša starojuma parametriem. Tiek piedāvāti dažādi mehānismi, kuri ļauj izskaidrot iegūtus rezultātus, bet virsmas režģa formēšana vēl nav pilnīgi skaidra. Praktiskā interese ir iespēja tieši (bez kodināšanas vai attīstīšanas) ierakstīt efektīvus virsmas režģus azopolimēros, kas padara iespēju izgatavot virsmas reljefa hologrāfiskus optiskus elementus, tādus kā režģi ar periodu, mazāku par gaismas viļņa garumu, viļņu plāksnītes, pretatstarošanās pārklājumi, komutācijas ierīces gaismas viļņvadiem u.t.t. [62, 138].

No teiktā izriet promocijas darba mērķis un uzdevumi.

Darba mērķis

Eksperimentāli izpētīt elementāro dinamisko hologrammu – hologrāfisko režģu ierakstu $a\text{-As}_2\text{S}_3$ amorfās halkogenīdu kārtiņās un azobenzola savienojumu kārtiņās, kas pieder divām atšķirīgām materiālu klasēm – neorganiskiem un organiskiem materiāliem, spektra sarkanajā daļā, noskaidrot ieraksta raksturlielumus un ieraksta procesus, veikt to salīdzināšanu, kā arī novērtēt praktiskās izmantošanas iespējas.

Darba uzdevumi

1. Izpētīt hologrāfisko ierakstu $a\text{-As}_2\text{S}_3$ kārtiņās ar fokusētu un nefokusētu He-Ne lāzera 632,8 nm gaismu.
2. Izpētīt hologrāfisko ierakstu dažādu azobenzola savienojumu kārtiņās ar He-Ne lāzera 632,8 nm gaismu.
3. Eksperimentāli noskaidrot sarežģītāka veida hologrāfiskā ieraksta – fokusētas četrvīļņu mijiedarbes realizācijas iespējas $a\text{-As}_2\text{S}_3$ un azobenzola savienojumu kārtiņās, veikt to salīdzinājumu.
4. Eksperimentāli noskaidrot ieraksta efektivitātes atkarību no hromoforu koncentrācijas un to piesaistes veida matricai azobenzola savienojumos.
5. Noskaidrot virsmas reljefa hologrammu ieraksta iespējas abās materiālu klasēs ar sarkano gaismu.
6. Veikt pētīto materiālu salīdzināšanu kā pēc izdarīto eksperimentu datiem, tā arī literatūras kontekstā.

Pētījumu metodika

Promocijas darbā tika izmantotas sekojošās pētījumu metodes.

1. Elementāro hologrammu ieraksts ar paralelograma shēmu, izmantojot arī fokusētu gaismu un mainot periodu.
2. Ieraksts četru vīļņu mijiedarbes ģeometrijā.
3. Virsmas reljefa pētīšana ar atomspēka mikroskopu pirms un pēc ieraksta.
4. Absorbcijas spektru mērījumi.
5. Kārtiņu optisko raksturlielumu – caurlaidības un atstarošanas koeficientu – mērījumi, izmaiņu pētīšana.
6. Tēmai atbilstošas literatūras analīze.
7. Teorētiskie aprēķini.

Darba zinātniskās novitātes

1. Ir realizēts efektīvs hologrammu ieraksts ar fokusētu zemspraugas ($h\nu=1,96$ eV) sarkano gaismu a-As₂S₃ kārtiņās un ka šī ieraksta īpašības atšķiras no spraugas gaismas ieraksta un no zemspraugas nefokusēta ieraksta īpašībām, likti priekšā zemspraugas ieraksta mehānismi.
2. Noskaidrota azobenzola savienojumu hologrāfiskās efektivitātes atkarība no hromoforu piesaistes veida matricai un to koncentrācijas.
3. Eksperimentāli pierādīta efektīva virsmas reljefa režģu ieraksta iespēja ar sarkano lāzeru stilbēna azobenzola savienojumos, kas norāda uz sarkanās *trans-cis* fotoizomerizācijas iespēju.
4. Noskaidrots, ka hologrāfiskā ieraksta efektivitāte stilbēna azosavienojumos ir nemonotona parauga vecuma funkcija.

Aizstāvamās tēzes

1. Eksperimentāli pierādīts, ka zemspraugas gaismas ($h\nu < E_g$) dinamisko hologrammu ieraksts a-As₂S₃ kārtiņās pēc fizikālajām īpašībām būtiski atšķiras no (virs)spraugas gaismas ($h\nu \geq E_g$) ieraksta.
2. Fokusēts zemspraugas gaismas hologrammu ieraksts a-As₂S₃ kārtiņās ir efektīvāks (t.i., ar ievērojami lielāku difrakcijas efektivitāti un daudz mazāku ieraksta enerģiju) nekā nefokusēts ieraksts. Atšķiras arī ieraksta mehānismi.
3. Kovalenta hromoforu grupu piesaiste matricai azobenzola oligomēros vispār ir efektīvāka par to disperģēšanu, tomēr azobenzola oligomēru kārtiņas ar pietiekoši lielu disperģētu hromoforu grupu koncentrāciju var būt gandrīz tikpat efektīvas hologrāfiskajām ierakstam.
4. Savienojumos, kur dialkilaminazobenzola hromoforu grupas ir disperģētas polistirola matricā, eksistē hromoforu koncentrācijas sliekšnis materiālā (starp 0,01 un 0,04 mol/l), zem kura ieraksts nav novērots.
5. Ir realizēta efektīva (ar amplitūdu 113 nm) virsmas režģa veidošana ar sarkano ($\lambda=632,8$ nm) gaismu stilbēna azobenzola savienojumos.

Darba praktiskā vērtība

Darba praktisko vērtību nosaka tā izpildes gaitā iegūtā informācija. Tā ļauj secināt, ka fokusētu ierakstu a-As₂S₃ kārtiņās var izmantot ilglaicīgu tilpuma hologrāfisko elementu –

režģu, difraktīvo lēcu, viļņvadu un kombinēto optisko elementu izgatavošanai, kā arī ilglaicīgai optiskās informācijas glabāšanai. Virsmas reljefa difraktīvo optisko elementu izgatavošanai ar sarkano gaismu var tikt izmantoti stilbēna azosavienojumi, turklāt to priekšrocība salīdzinājumā ar parastajām litogrāfiskajām šādu elementu izgatavošanas metodēm ir tā, ka nav nepieciešama kodināšana. Darbā iegūtie rezultāti ļauj efektīvāk turpināt jaunu optisko gaismasjūtīgo materiālu meklējumus.

Aprobācija

Promocijas darba saturs ir atspoguļots sekojošās publikācijās:

1. Ozols A., Saharovs Dm., Reinfelds M. Holographic recording in amorphous As_2S_3 films at 633 nm// *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. - Volume 352. – pp. 2652-2656.
2. Saharov Dm., Ozols A., Kampars V., Kokars V., Kreicberga J., Ratjeva S. Influence of chromophore group concentration on the holographic properties of spin-coated azobenzene oligomers// *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*. – 2006. – Volume 2. – pp. 59-65.
3. Saharov D., Ozols A., Kampars V., Kokars V., Kreicberga J., Ratjeva S. Effect of bonding type and concentration of chromophore groups on the holographic properties of azobenzene oligomers// *Scientific Proceedings of Riga Technical University. Series: Material Science and Applied Chemistry*. – Rīga: RTU, 2006. – Volume 12. – pp. 45-55.
4. Saharov D., Ozols A. Focused four-wave mixing in a- As_2S_3 and azobenzene oligomer films. *Scientific Proceedings of Riga Technical University. Series: Material Science and Applied Chemistry*. – Rīga: RTU, 2006. – Volume 13. – pp. 34-41.
5. Ozols A., Saharov Dm., Kampars V., Kokars V., Kreicberga J. Ratjeva S. Holographic properties of azobenzene oligomers with differently bonded chromophore groups// *Physica Status Solidi (c)*. – 2007. – Volume 4. – pp. 1360-1363.
6. Ozols A., Saharov D. Sub-bandgap light hologram recording in amorphous chalcogenides// *Proceedings of SPIE*. – 2007. – Volume 6596. – pp. 65961C-65966C.
7. Saharov D., Ozols A., Kokars V., Kampars V., Mezinskis G., Maleckis A., Pludons A. Jansone M. Relaxation effect of stilbene azobenzene derivatives on their holographic properties// *Journal of Physics: Conference Series*. – 2007. – Volume 93. – p. 012029.
8. Kokars V., Maleckis A., Saharov D., Ozols A., Kampars V. Synthesis and holographic efficiency of the derivatives of 3-[4-[bis-(2-hydroxyethyl) amino]phenyl]-2-{4-(4-nitrophenylazo)phenyl}acrylonitrile// *Organic Chemistry. Proceedings of Scientific*

Conference, dedicated to the 85th anniversary of the Department of Organic Chemistry Kaunas University of Technology. – Kaunas: Technologija, 2007. – pp. 30-32.

9. Saharov D., Ozols A., Kokars V., Kampars V., Mezinskis G., Maleckis A., Pludons A., Rutkis M. The *trans-cis* photoisomerization possibility of stilbene azocompounds by red light of He-Ne laser// Scientific Proceedings of Riga Technical University. Series: Material Science and Applied Chemistry. – Rīga: RTU, 2008. – Volume 18. – pp. 26-34.
10. Ozols A., Reinfelds M., Saharov D., Kundzins K., Kampars V., Kokars V. Holographic recording of surface relief gratings in tolyle-based azobenzene oligomers// Thin Solid Films. – 2008. – Volume 516. – pp. 8887-8892.
11. Saharov D., Ozols A. DFWM of focused laser beams in a-As₂S₃ and azobenzene oligomer films// Journal of Material Science: Materials in Electronics. – 2009. – Volume 20. – pp. S395-S399.
12. Ozols A., Saharov D., Kokars V., Kampars V., Maleckis A., Mezinskis G., Pludons A. Holographic recording of surface relief gratings in stilbene azobenzene derivatives at 633 nm// Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Volume 249. – p. 012055.

Promocijas darba rezultāti ir ziņoti sekojošās konferencēs:

1. 21. zinātniskā konference, veltīta Starptautiskajam Fizikas gadam, 2005. gada 7.-9. februārī, Rīga, Latvija. (Saharovs D., Ozols A., Reinfelds M. Hologrāfiskais ieraksts amorfās As₂S₃ kārtiņās ar He-Ne lāzeru// Referātu tēzes, 51. lpp.)
2. International Student Conference „Developments in Optics and Photonics“, April 30 – May 1, 2005, Riga, Latvia. (Saharovs D., Ozols A., Kampars V., Kokars V., Kreicberga J., Ratyeva S., Ozols A., Reinfelds M. Holographic recording in azobenzene oligomers// Abstracts, p. 30.)
3. 1st Conference on Advances in Optical Materials, October 12 – 15, 2005, Tucson, Arizona, USA. (Ozols A., Saharovs D., Reinfelds M. Holographic recording in amorphous As₂S₃ films at 633 nm// Abstracts, p.47.)
4. 2nd Latvian Conference „Functional Materials and Nanotechnologies“, March 27 – 28, 2006, Riga, Latvia. (Saharov D., Ozols A., Kampars V., Kokars V., Kreicberga J., Ratyeva S. Effect of chromophore group concentration on the holographic properties of spin-coated azobenzene oligomers// Abstracts, PO – 30, p. 64.)
5. 10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, July 10 – 14, 2006, Milano, Italy. (Ozols A., Saharov D., Kampars V., Kokars V., Kreicberga J., Ratyeva S.

- Holographic properties of azobenzene oligomers with differently bonded chromophore groups// Abstracts, p. 317.)
6. 10th European Conference on Organised Films, August 20 – 24, 2006, Riga, Latvia. (Ozols A., Reinfelds M., Saharov D., Kundzins K., Kampars V., Kokars V. Holographic recording of surface relief gratings in tolyle-based azobenzene oligomers// Abstracts, p. 72.)
 7. 5th International Conference „Advanced Optical Materials and Devices“, August 27 – 30, 2006, Vilnius, Lithuania (Ozols A., Saharov D. Sub-bandgap light holographic recording in amorphous chalcogenides. Abstracts, p.101.)
 8. Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta 23. zinātniskā konference, veltīta LU profesora Ilmāra Vītola 75 gadu atcerei, 2007. gada 13. – 15. februāris, Rīga, Latvija. (Saharovs D., Ozols A., Kokars V., Kampars V., Maļeckis A., Jansone M. Stilbēna azobenzola atvasinājumu hologrāfiskā efektivitāte// Referātu tēzes, 43. lpp.)
 9. International Baltic Sea Region Conference „Functional Materials and Nanotechnologies 2007“, April 1 – 4, 2007, Riga, Latvia. (Saharov D., Ozols A., Kokars V., Kampars V., Mezinskis G., Maleckis A., Pludons A., Jansone M. Relaxation effect of stilbene azobenzene derivatives on their holographic properties// Abstracts, p. 48.)
 10. International Conference on Optical and Photonic Materials and Applications, July 30 – August 3, 2007, London, UK. (Saharov D., Ozols A. DFWM of focused laser beams in a-As₂S₃ and azobenzene oligomer films// Abstracts, p. PO49.)
 11. International Baltic Sea Region Conference „Functional Materials and Nanotechnologies 2008“, April 1 - 4, 2008, Riga, Latvia (Ozols A., Saharov D., Kokars V., Kampars V., Mezinskis G., Maleckis A., Pludons A., Rutkis M. Spectroscopic studies of the red light surface relief grating recording in stilbene azobenzene derivatives// Abstracts, p.71.)
 12. 16th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM-2008, August 24 – 29, 2008, Aracaju, SE, Brazil. (Ozols A., Saharov D., Kokars V., Kampars V., Maleckis A., Mezinskis G., Pludons A. Holographic recording of surface relief gratings in stilbene azobenzene derivatives at 633 nm// Abstracts, p. A021.)

Darba apjoms un struktūra

Darbs satur 154 lappuses ar 71 attēliem un 12 tabulām. Tas sastāv no ievada, 12 nodaļām un nobeiguma ar secinājumiem. Pirmās sešas ir apskata nodaļas.

Pirmajā nodaļā tiek aprakstīti hologrāfijas pamati, hologrammu veidošanas principi, dota elementāro hologrammu klasifikācija. Aprakstīti hologrāfisku materiālu un režģu galvenie raksturlielumi. Izklāstīti teorētiskie pamati plāno, biezo un virsmas reljefa režģu veidošanas procesiem.

Otrajā nodaļā tiek aplūkota deģeneratīvā četru viļņu mijiedarbe un viļņu frontes inversija, doti teorētiskie skaidrojumi ar režģiem un nelineāro polarizāciju, aplūkoti galvenie lietojumi.

Trešajā nodaļā tiek aprakstīts lāzera stara fokusēšanas process un to aprakstošās kvantitatīvās sakarības. Aplūkota aberāciju ietekme, optiskas sistēmas fokusēšanas robeža.

Ceturtajā nodaļā tiek aprakstītas amorfo halkogenīdu pusvadītāju struktūra un optiskās īpašības, fotoinducētie procesi tajos un hologrāfiskā ieraksta mehānismi amorfo pusvadītāju kārtiņās.

Piektā nodaļa veltīta azobenzola savienojumiem. Īsumā tiek izklāstītas organisko savienojumu īpašības, organisko polimēru un oligomēru struktūra. Aprakstīti fotoinducētie procesi organiskajos materiālos, elektronu donoru un akceptoru grupu nozīme azosavienojumos. Aplūkota *trans-cis* fotoizomerizācija azobenzola savienojumos.

Sestajā nodaļā tiek aplūkots virsmas reljefa hologrammu ieraksts azobenzola savienojumos un amorfajos pusvadītājos, kā arī virsmas reljefa hologrammu ieraksta mehānismi.

Septītajā nodaļā ir aprakstīti paraugu sagatavošanas procesi un pētījumu metodika.

Astotajā nodaļā tiek aprakstīti fokusētu un nefokusētu hologrāfisko režģu ieraksta eksperimenti a-As₂S₃ kārtiņās ar He-Ne lāzeru pie viļņa garuma 632,8 nm.

Devītajā nodaļā tiek aplūkota četru viļņu mijiedarbes eksperimentāla izpēte a-As₂S₃ un azobenzola oligomēru kārtiņās, veikts to salīdzinājums.

Desmitā nodaļa ir veltīta azobenzola oligomēru hologrāfisko īpašību atkarības izpētei no hromoforu grupu piesaistes matricai un no to koncentrācijas.

Vienpadsmitā nodaļa ir veltīta virsmas reljefa hologrammu ieraksta pētījumiem azobenzola savienojumos un iegūto rezultātu analīzei.

Divpadsmitā nodaļa satur darbā iegūto informāciju par stilbēna azobenzola savienojumu relaksācijas īpatnībām.

Nobeigumā un secinājumos ir apkopoti promocijas darba rezultāti, kvantitatīvi salīdzināta izpētīto materiālu hologrāfiskā efektivitāte un noformulēti darba secinājumi.

1. DINAMISKIE HOLOGRĀFISKIE REŽĢI

Dinamiskie hologrāfiskie režģi, kuru eksperimentālai izpētei ir veltīts šis promocijas darbs, ir dinamisko hologrammu speciālgadījums. Kā zināms, hologrāfisko režģi var uzskatīt par elementāro hologrammu, kurā priekšmeta un atbalsta stars ir plakani vai sfēriski viļņi. Šajā nodaļā ir aplūkots dinamisko hologrāfisko režģu ieraksts, īpatnības un raksturlielumi.

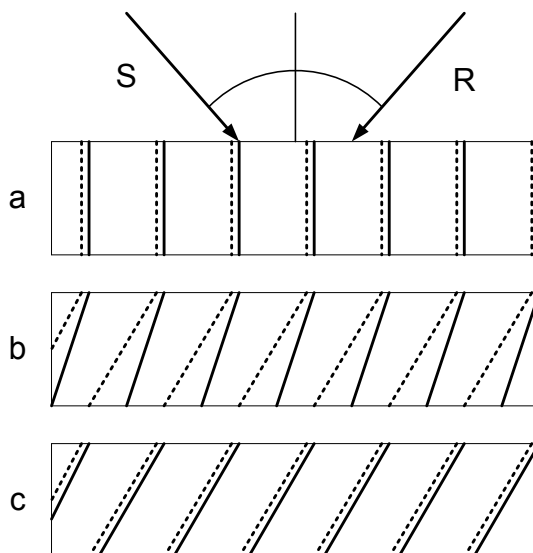
1.1 Jēdziens par dināmiskām hologrammām

Par dinamisko hologrāfiju uzskata hologrāfijas nozari, kas aplūko stāvviļņu interferences ainas ierakstu nelineārā dināmiskā vidē, t. i. tādā vidē, kura reaģē uz starojumu un mainās ieraksta laikā, ietekmējot arī ierakstošos viļņus. Dināmiskā hologrāfija ir hologrāfijas un nelineāras optikas sintēze. Hologrāfija tiek izmantota sarežģīto viļņu frontu transformāciju aprakstam, bet nelineārā optika – gaismasjutīgas vides aprakstam starojuma ietekmē [159]. Nelineārā optika ir optikas nozare, kas pēta gaismas izplatīšanās un mijiedarbi ar vielu, ja vielas polarizācija ir nelineāri atkarīga no gaismas elektriskā vai magnētiskā lauka intensitātes.

Dināmiskā hologrāfija ir laikā mainīgu gaismas viļņu ieraksts un atjaunošana. Bet ne tikai tas. Svarīgāka īpašība ir tas, ka ierakstāmie un atjaunojamie viļņi mainās paša ieraksta procesā. Dināmiskas hologrāfijas pamatīpašība – ieraksta un nolasišanas procesi notiek vienlaicīgi un savstarpēji saistīti [153]. Dināmiskā hologramma ir tāda hologramma, kuras parametri ir atkarīgi no laika un to ierakstošajiem un nolasošajiem gaismas viļņiem [164].

Lai ilustrētu augšminēto, apskatīsim gadījumu, kad divi koherenti viļņi ar dažādām intensitātēm mijiedarbojas dināmiskajā vidē. Pieņemsim, ka R un S viļņu amplitūdas ir vienādas ar nulli laika momentā $t=0$, bet pie $t>0$ tiem ir pastāvīgi un atšķirīgi lielumi. Pēc pietiekoši liela laika sistēma noies pie stacionāra stāvokļa. Bet kāda laika garumā pēc ieslēgšanas situācija būs cita. Sākuma laika momentā interferences aina (svītru līnijas) un hologrāfiskais režģis (nepārtrauktas līnijas) sakrīt (1.1.a att. Pieņemsim, ka $\Delta n = \beta I$, kur koeficients β ir lielāks par nulli, Δn ir ar gaismu inducētas laušanas koeficienta n izmaiņas, I ir summāra gaismas intensitāte). Bet kopā ar Δn režģa parādīšanu, sāks arī parādīties pašietekmes efekti. Atšķirīgu intensitāšu viļņu fāzes ātrumi mainīsies dažādi un interferences ainas izofāzes virsmas sāks atvirzīties no pirmsākuma pozīcijas. Vides nelineāra inerciāla atbalss dēļ hologrāfiskais režģis atpaliks no interferences ainas griešanas, kas pievedīs tās pie nesaskaņas (рассогласование, *krieviski* [153]) ar interferences ainu (1.1.b att.) Tāda

nesaskaņa pieved pie intensitātes sadalīšanas starp kūļiem. Analīze rāda, ka intensitātes „pārpumpēšana” notiek no kūļa ar lielāku intensitāti pie kūļa ar vājāku intensitāti [153]. Līdz ar kūļu intensitāšu izmaiņām mainās arī ierakstāma režģa parametri. Tāda saskaņošana ved pie tas, ka hologrāfiskais režģis panāks interferences ainu, kura to izraisa (1.1.c att.) un būs sasniegts stacionārais stāvoklis, kurā enerģijas apmaiņas nav.



1.1. att. Interferences ainu (svītru līnijas) un hologrāfiskā režģa (nepārtrauktas līnijas) nesaskaņas dinamika [153]

a – gaismas ieslegšanas momentā, b – nestacionārā režīmā, c – stacionārā režīmā.

Ar gaismu inducētas laušanas koeficienta n izmaiņas tiek aprakstītas saskaņā ar izteiksmi:

$$\Delta n(t) = \beta \int_0^t RS^* e^{\frac{t'-t}{\tau}} \frac{dt'}{\tau}, \quad (1.1)$$

kur amplitūdas R un S ir atkarīgas no laika un koordinātes, šīs atkarības, ka arī koeficients β , tiek noteiktas ar ieraksta nelinearitātes mehānismu dotajā vidē; τ ir vides relaksācijas laiks fotoierosināšanas gadījumā [153].

1.2. Skalāru un vektoriālu hologrāfisko režģu ieraksts gaismasjutīgā materiālā

Promocijas darba pamatā ir dinamisko hologrammu izpēte amorfos pusvadītājos un azobenzola oligomēros. Aplūkosim elementāro hologrammu - hologrāfisko režģu ieraksta teoriju.

1.2.1. Skalāras un vektoriālas hologrammas

Ja hologramma var atjaunot gaismas viļņa amplitūdu, fāzi un polarizāciju – tādu hologrammu sauc par vektoriālu (vai polarizācijas) salīdzinot ar skalāru, kura atjauno tikai amplitūdu un fāzi. Polarizācijas hologrammas var tikt izgatavoti dažādi:

- a) ar nanotehnoloģijām;
- b) ar ierakstu izotropos materiālos izmantojot speciālās ieraksta shēmas ar vairākiem atbalsta stariem ar atšķirīgām polarizācijām vai ar atbilstoši kodētu atbalsta staru.
- c) ar polarizācijas ierakstu (priekšmeta un atbalsta stariem ir dažādas polarizācijas) materiālos, kuriem piemīt fotoinducētas anizotropijas vai Veigerta efekts.

Par Veigerta efektu sauc parādību kad fotoķīmiski aktīva polarizēta gaisma ietekmē optiski izotropu vidi un rezultātā rada šīs vides optiskā anizotropija. Kad notiek interference starp stariem ar dažādām polarizācijām, intensitātes modulācijas interferences ainā var nebūt. Polarizācijas hologrammās notiek no polarizācijas atkarīga anizotropā difrakcija. Piemēram, ja priekšmeta un atbalsta kūļiem ir ortogonālas polarizācijas, tad hologrāfiskā režģa nolasīšanas procesā difragētā kūlim būs ortogonāla polarizācija atkarībā no nolasošā kūļa polarizāciju. Polarizācijas hologrammu ieraksts ir veikts sudraba halogenīdu kārtiņās, sārnu halogenīdu kristālos ar F_A centriem, organiskās krāsvielās, šķidros kristālos, azobenzola polimēros, amorfos pusvadītājos un citos materiālos [81]. Vektoriālajām hologrammām teorētiski ir par divām informācijas kapacitātes brīvības pakāpēm vairāk nekā skalārajām tāpēc, ka informācijas ierakstam var izmantot papildus parametrus - divas ortogonālas polarizācijas. Tas hologrammas īpašību papildinājums ļauj principā divkārtot hologrammas informācijas ietilpību, informācijas pārraides un apstrādes ātrumu [81].

1.2.2. Režģa veidošana

Lai izveidotu hologrāfisku režģi, izmanto divus koherentus starus (parasti no viena lāzera avota). Tos izvieto savstarpēji tā, lai tie interferētu. Pārsvārā izmanto vienmodas (TEM_{00}) lāzerstarus, kuri ir tuvāki ideālam plakanam vilnim un šo staru interference vispārīgā gadījumā izraisa telpiski periodisku gaismas intensitātes un polarizācijas sadalījumu, kas atbilstoši maina gaismasjūtīga materiāla optiskās īpašības, kad šis materiāls tiek ievietots interference apgabalā. Materiāla optisko parametru telpiskā modulācija nozīme difrakcijas režģa fotoinducētu izveidi.

1.2.3. Lāzera stari

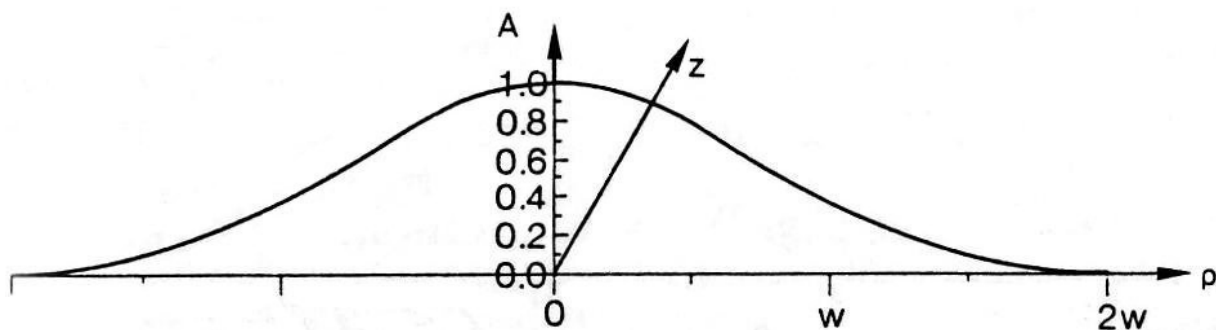
Pamatmoda TEM_{00} var tikt matemātiski aprakstīta ar sekojošu izteiksmi:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\vec{A}}{2} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} + k.s., \quad (1.2)$$

kur \vec{E} – elektriskā lauka vektors dotajā brīdī un vietā, \vec{A} – viļņa amplitūdas vektors, \vec{k} – viļņa vektors, $\omega = 2\pi\nu$ – leņķiskā frekvence, \vec{r} – rādiussvektors, t – laiks, $k.s.$ – kompleksi saistītais lielums. TEM_{00} modai ir Gausa radiāli simetriskais amplitūdas sadalījums:

$$\vec{A}(\rho) = \vec{A}_0 e^{-\frac{\rho^2}{w^2}}, \quad (1.3)$$

kur ρ – cilindriskā koordināte, kura ir perpendikulāra izplatīšanas virzienam z , w – stara rādiuss pie amplitūdas $1/e$ kritērija jeb pēc $1/e^2$ intensitātes kritērija (1.2. att.).



1.2. att. TEM_{00} modas elektriskā lauka sadalījums perpendikulāri izplatīšanas virzienam, kas sakrīt ar z asi [22]

SI vienībās stara intensitāte I punktā \vec{r} un laikā t nemagnētiskā vidē ar relatīvo magnētisko caurlaidību $\mu = 1$ ir

$$I(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n |\vec{A}(\vec{r}, t)|^2 = \frac{1}{2Z} |\vec{A}|^2, \quad (1.4)$$

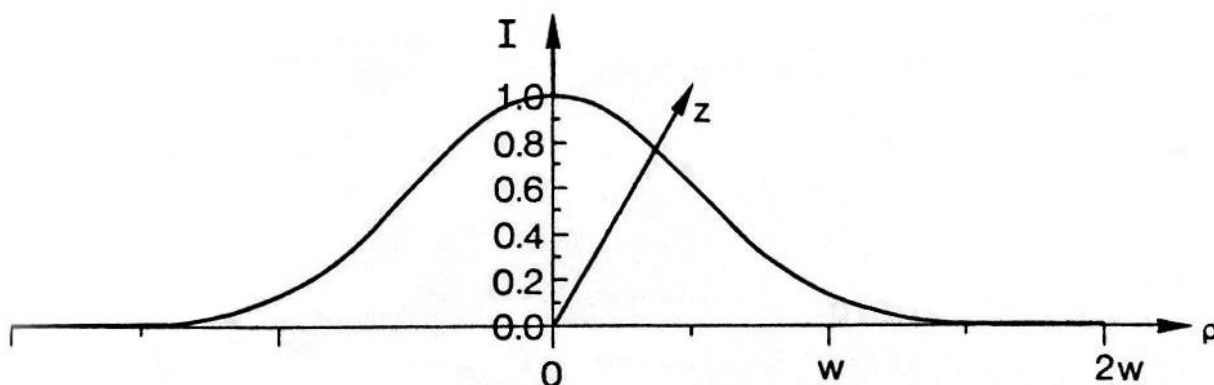
kur c – gaismas ātrums, ε_0 – vakuuma dielektriskā caurlaidība, n – laušanas koeficients, Z – materiāla viļņu pretestība [22]. Hologrāfijā gaismas intensitāti visbiežāk izteic vatos uz kvadrātcentimetru. Gausa stara intensitātes sadalījums (1.3. att.) tiek aprakstīts ar izteiksmi:

$$I(\rho) = I_0 e^{-\frac{2\rho^2}{w^2}} \quad (1.5)$$

Pilna TEM₀₀ modas gaismas jauda P ir

$$P = 2\pi \int_0^{\infty} I(\rho) \rho d\rho = \frac{1}{2} \pi w^2 I_0 \quad (1.6)$$

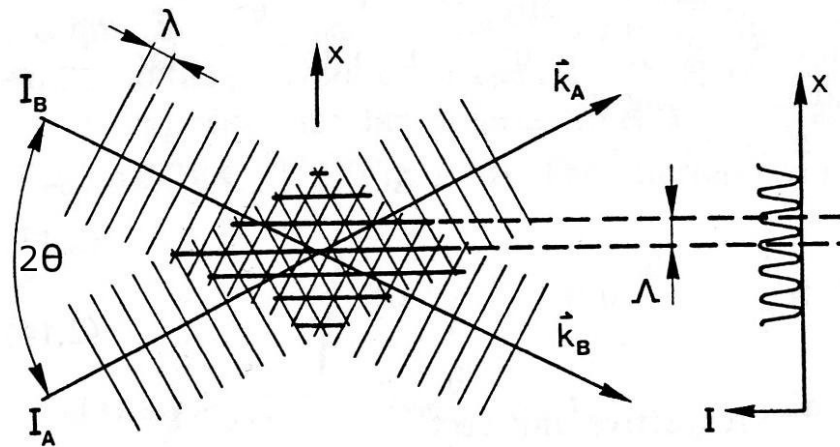
Apmēram 90% no plūsmas izvietoti rādiusā, kas atbilst punkta izmēram w .



1.3. att. TEM₀₀ modas intensitātes sadalījums [22]

1.2.4. Divu staru superpozīcija

Gaisma no lāzera tiek sadalīta uz divām daļām A un B ar viļņu vektoriem \vec{k}_A un \vec{k}_B , elektriskā lauka amplitūdām \vec{A}_A un \vec{A}_B , intensitātēm I_A un I_B (1.4. att.).

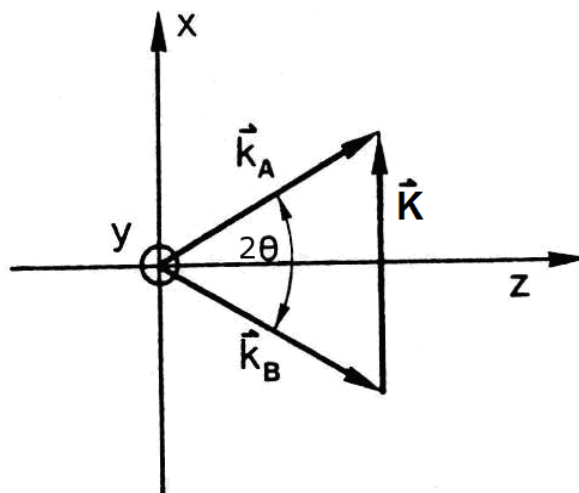


1.4. att. Divu staru interference ar viļņu vektoriem \vec{k}_A un \vec{k}_B vidē ar laušanas koeficientu n , intensitātēm I_A un I_B

λ ir ierakstošās gaismas viļņa garums vidē, Λ ir interferences ainas periods. Labā pusē ir redzams gaismas intensitātes sadalījums pa x asi [22].

Šie divi stari krustojas zem leņķa 2θ paraugā un veido interferences ainu, kuras režģa vektors \vec{K} (1.5. att.) ir:

$$\vec{K} = \pm(\vec{k}_A - \vec{k}_B). \quad (1.7)$$



1.5. att. Viļņu vektori \vec{k}_A un \vec{k}_B [22]

Režģa periods A

$$A = \frac{2\pi}{K}, \quad (1.8)$$

kur $K = |\vec{\mathbf{K}}|$. A var būt izteikts caur viļņa garumu λ un leņķi θ sekojošā veidā [22]:

$$A = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1.9)$$

Viļņu vektori $\vec{\mathbf{k}}_A$ un $\vec{\mathbf{k}}_B$, viļņa garums λ un staru krustošanas leņķis θ tiek ņemti materiālā ar laušanas koeficientu n . Ārpus parauga $\lambda_0 = n\lambda$ un $\sin \theta_0 = n \sin \theta$. Mainot krustošanas leņķi θ_0 var mainīt režģa periodu A . Maksimālais periods ir ierobežots ar stara diametru. Minimāla vērtība var būt sasniegta pie $\theta = 90^\circ$. Tā ir tā saucamā atstarošanas ģeometrija. Dekarta koordinātes var izvēlēties tā, lai x un z asis atrastos plaknē, kuru veido $\vec{\mathbf{k}}_A$ un $\vec{\mathbf{k}}_B$ vektori, bet y -ass ir vērsta perpendikulāri attēla plaknei virzienā uz lasītāju tā, lai x, y, z , veidotu labējo koordinātu sistēmu. Ja stari A un B iet simetriski pret z -asi, tad intensitātes režģa vektors $\vec{\mathbf{K}}$ ir paralēls x -asij. Vektorus $\vec{\mathbf{k}}_A$, $\vec{\mathbf{k}}_B$ un $\vec{\mathbf{K}}$ var izteikt sekojoši:

$$\vec{\mathbf{k}}_{A,B} = \vec{\mathbf{z}}_0 k_z \pm \vec{\mathbf{x}}_0 k_x \quad (1.10)$$

$$\vec{\mathbf{K}} = \pm \vec{\mathbf{x}}_0 K = \pm \vec{\mathbf{x}}_0 2k_x \quad (1.11)$$

kur $\vec{\mathbf{x}}_0$, $\vec{\mathbf{z}}_0$ (un $\vec{\mathbf{y}}_0$) apzīmē atbilstošus vienības vektorus. Elektriskā lauka amplitūdas sadalījums interferences apgabalā ir:

$$\vec{\mathbf{A}} = \vec{\mathbf{A}}_A e^{+ik_x x} + \vec{\mathbf{A}}_B e^{-ik_x x} \quad (1.12)$$

un kopējais gaismas elektriskais lauks $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ var tikt izteikts sekojoši:

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = \frac{\vec{\mathbf{A}}}{2} e^{i(k_z z - \omega_0 t)} + k.s. \quad (1.13)$$

Intensitātes sadalījums:

$$I = \frac{n}{2} \varepsilon_0 c (\vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{A}}^*) = \frac{n}{2} \varepsilon_0 c (|\vec{\mathbf{A}}_A|^2 + 2\vec{\mathbf{A}}_A \vec{\mathbf{A}}_B^* \cos 2k_x x + |\vec{\mathbf{A}}_B|^2) = I_A + 2\Delta I \cos 2k_x x + I_B \quad (1.14)$$

kur $\Delta I = \frac{n}{2} \varepsilon_0 c \vec{\mathbf{A}}_A \vec{\mathbf{A}}_B^*$ ir intensitātes modulācijas amplitūda un zvaigznīte apzīmē amplitūdai kompleksi saistīto lielumu. ΔI ir svarīgs parametrs optiskā režģa veidošanai ja gan paraugs, gan mijiedarbības mehānisms ir izotropi. Anizotropā vidē vai pie anizotropiskas mijiedarbības režģi var būt inducēti, ja $\vec{\mathbf{A}}_A \perp \vec{\mathbf{B}}_B$ un $\Delta I = 0$. Lai aprakstītu gaismas viļņu

superpozīcijas rezultātu vispārīgā gadījumā, ievēd interferences tenzoru ΔM , kuru definē vakuamam kā

$$\Delta M_{ij} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c A_{A,i} A_{B,j}^* \quad (1.15)$$

ΔI ir interferences tenzora ΔM sliedes absolūtā vērtība:

$$\Delta I = |\text{tr}\{\Delta M\}|. \quad (1.16)$$

Tālāk (saskaņā ar [22]) aplūkosim divu viļņu superpozīcijas svarīgākos speciālgadījumus.

1.2.5. Divu staru superpozīcija ar dažādām polarizācijām

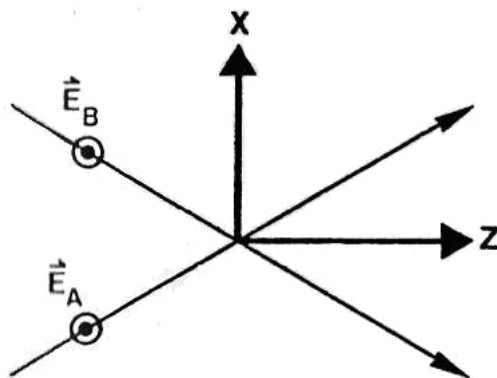
1) Ierakstošo staru s-polarizācija: $\vec{A}_A \parallel \vec{A}_B \parallel \vec{y}_0$ (1.6. att.). Tas ir visvienkāršākais gadījums tenzoram ΔM ir tikai viena nenulles komponente

$$\Delta M = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta I & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.17)$$

kur, šajā gadījumā $\Delta I = \sqrt{I_A I_B}$. Gadījumā, ja $I_A = I_B$ tad $\Delta I = I_A$ un

$$I = 2I_A(1 + \cos Kx). \quad (1.18)$$

Tādā veidā intensitāte tiek pilnīgi modulēta, mainoties no nulles līdz lielumam, kurš ir četrās reizēs lielāks par viena stara intensitātes vērtību. Šinī gadījumā tiek ierakstīts tikai skalārs hologrāfiskais režģis.



1.6. att. Ierakstošo staru s-polarizācija [22]

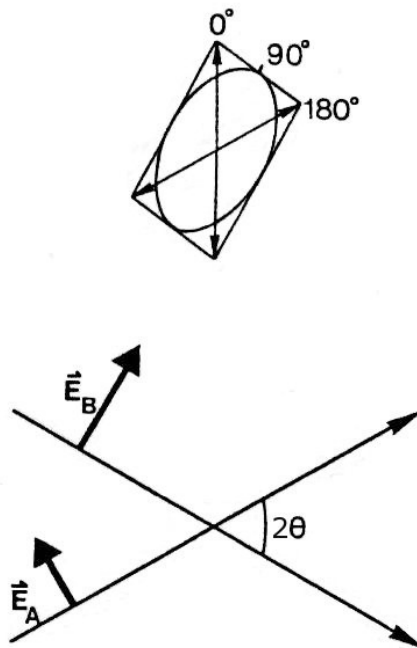
2) Ierakstošo staru p-polarizācija: $\vec{\mathbf{A}}_A, \vec{\mathbf{A}}_B \perp \vec{\mathbf{y}}_0$ (1.7. att.). Šajā gadījumā $\vec{\mathbf{A}}_A$ un $\vec{\mathbf{A}}_B$ atrodas xy plaknē ar $A_{Ax}, A_{Bx}, A_{Bz} \geq 0$ bet $A_{Az} < 0$. Interferences tenzors šīnī gadījumā ir

$$\Delta M = \begin{pmatrix} A_{Ax} A_{Bx}^* & 0 & A_{Az} A_{Bx}^* \\ 0 & 0 & 0 \\ A_{Ax} A_{Bz}^* & 0 & A_{Az} A_{Bz}^* \end{pmatrix}, \quad (1.19)$$

bet attiecīgi intensitātes modulācijas amplitūda ir

$$\Delta I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |A_{Ax} A_{Bx}^* + A_{Az} A_{Bz}^*|. \quad (1.20)$$

ΔM fiziskā interpretācija ir sekojoša: atkarībā no ierakstošo fāžu starpības $\Phi_{AB} = qx$ x -ass virzienā, $\vec{\mathbf{A}}_A$ un $\vec{\mathbf{A}}_B$ superpozīcijas rezultātā notiek ne tikai intensitātes, bet arī polarizācijas izmaiņas starp lineāru un eliptisku. Intensitātes modulācija pazūd gadījumā kad $\vec{\mathbf{A}}_A \perp \vec{\mathbf{B}}_B$, t. i. kad $\theta=45^\circ$. Gadījumā, kad $|\vec{\mathbf{A}}_A| = |\vec{\mathbf{A}}_B|$ interferences apgabala polarizācija mainās atkarībā no x . Tā ir lineārā un vērsta paralēli x kad $\Phi_{AB} = 0$, tā ir cirkulāra, kad $\Phi_{AB} = \frac{\pi}{2}$ un, beidzot, kad $\Phi_{AB} = \pi$, tā ir lineārā z -ass virzienā, t. i. paralēli interferences līnijām. Gadījums $\vec{\mathbf{A}}_A \perp \vec{\mathbf{B}}_B$ atbilst vektoriāla hologrāfiskā režģa ierakstam, ja ierakstošais materiāls ir jūtīgs pret gaismas polarizāciju. Vispār tiek ierakstīts kā skalārais, tā arī vektoriālais režģis.

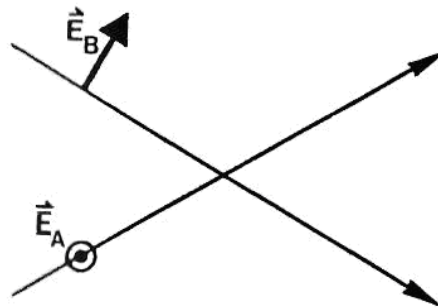


1.7. att. Ierakstošo staru p-polarizācija [22]

3) Jauktā ierakstošo staru polarizācija: $\vec{A}_A \parallel \vec{y}_0, \vec{A}_B \perp \vec{y}_0$ (1.8. att.). Šajā gadījumā staru elektriskie lauki ir perpendikulāri $\vec{A}_A \perp \vec{B}_B$ jebkurai θ vērtībai. Interferences tenzors izskatās sekojoši:

$$\Delta M = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \vec{A}_A \vec{A}_{Bx}^* & 0 & \vec{A}_A \vec{A}_{Bz}^* \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.21)$$

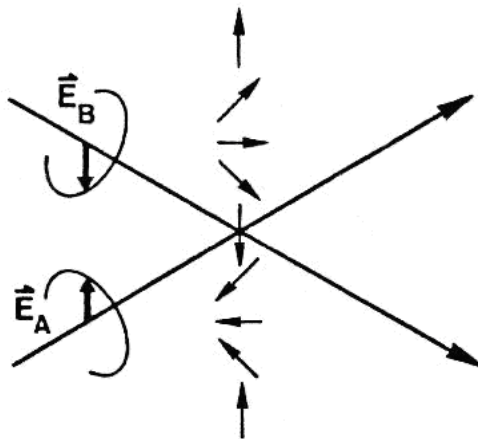
Intensitātes modulācijas nav. Polarizācija periodiski mainās līdzīgi iepriekšējam gadījumam. Elektriska lauka vektors atrodas (\vec{y}_0, \vec{A}_B) plaknē. Arī šinī gadījumā tiek ierakstīts tikai hologrāfiskais vektoru režģis.



1.8. att. Jaukta ierakstošo staru polarizācija [22]

4) Ierakstošo staru ortogonālas cirkulāras polarizācijas: $|\vec{A}_A| = |\vec{A}_B|$;

$$\vec{A}_{A,B} = (\vec{x}_0 \cos \theta \pm i \vec{y}_0 \mp \vec{z}_0 \sin \theta) \frac{|\vec{A}_A|}{\sqrt{2}} \quad (1.9. att.).$$



1.9. att. Ortogonālas cirkulāras polarizācijas [22]

Interferences tenzors ir:

$$\Delta M = \frac{1}{4} c \varepsilon_0 |\vec{\mathbf{A}}_A| \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & i \cos^2 \theta & \frac{1}{2} \sin 2\theta \\ i \cos^2 \theta & -1 & i \sin \theta \\ -\frac{1}{2} \sin 2\theta & -i \sin \theta & -i \sin^2 \theta \end{pmatrix}. \quad (1.22)$$

Intensitātes modulācija ir

$$\Delta I = |\text{tr}\{\Delta M\}| = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |\vec{\mathbf{A}}_A|^2 \sin^2 \theta \quad (1.23)$$

un tā izrādās niecīgi maza gadījumā $\theta \rightarrow 0$, kad polarizācija tiecās kļūt lineāra un rotējoša ar režģa periodu Λ šķērsām režģa struktūrai, t.i. x -ass virzienā, kā parādīts 1.9. att. Divu cirkulāru ortogonālu polarizāciju gadījumā vispār tiek ierakstīts kā skalārs, tā arī vektoriāls režģis. Ja $\theta \rightarrow 0$, tad pamatā ierakstās tikai vektoriāls režģis.

1.3. Hologrāfisko materiālu un režģu galvenie raksturlielumi

Raksturlielumu svarīgums ir nosacīts un atkarīgs no pielietojuma. Galvenais hologrāfiskā režģa parametrs ir difrakcijas efektivitāte:

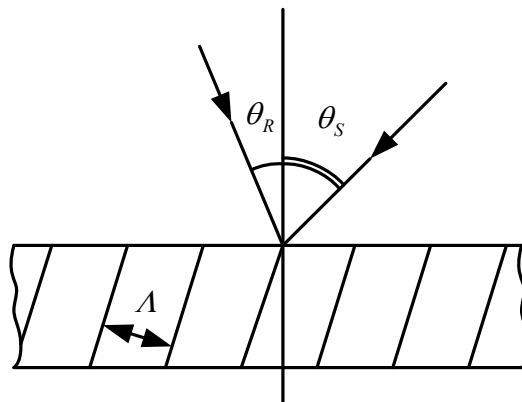
$$\eta_m = \frac{P_m}{P}, \quad (1.24)$$

kur η ir difrakcijas efektivitāte, m ir difrakcijas kārtā un $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, P_m – gaismas jauda, kura difraģēja m -tajā kārtā, P – nolasoša stara jauda. Parasti difrakcijas efektivitāti izteic procentos un nosaka pirmajā kārtā.

Vispārīgā gadījumā, kad priekšmeta un atbalsta staru krišanas leņķi ir dažādi (kā 1.10. att.), hologrāfiskā režģa periodu Λ var noteikt izmantojot sekojošo izteiksmi [160]:

$$\Lambda = \lambda \left[\left(\sqrt{n_0^2 - \sin^2 \theta_R} \mp \sqrt{n_0^2 - \sin^2 \theta_S} \right) + (\sin \theta_R \pm \sin \theta_S)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.25)$$

kur λ ir viļņa garums gaisā, n_0 ir vidējais hologrammas laušanas koeficients, θ_R un θ_S ir staru krišanas leņķi, augšējās zīmes atbilst caurlaidības hologrammai, bet apakšējās atbilst atstarošanas (refleksijas) hologrammai. Periodu parasti izteic mikrometros.



1.10. att. Hologrāfiskā režģa ieraksts

Vienkāršākajā gadījumā, kad $\theta_R = \theta_S = \theta$, no (1.25) izriet iepriekš minēta formula (1.9). Režģa periodam apgriezto lielumu $\nu = \frac{1}{\Lambda}$ sauc par telpisko frekvenci, kuras jēdziens plaši izplatīts arī fotogrāfijā un Furjē optikā. Parasti to izteic līnijās uz milimetru; ja $\Lambda = 1 \mu\text{m}$, tad $\nu = 1000$ līn/mm. Daži režģu parametri cieši saistīti ar gaismasjutīgas vides parametriem. Materiālam galvenie parametri ir gaismas jutība, izšķirtspēja, izmanto tādus parametrus kā difrakcijas efektivitātes atkarība no ekspozīcijas, relaksācijas laiks (par kuru difrakcijas efektivitāte samazinās par e^2 reizēs), dinamiskais diapazons, signāla/trokšņa attiecība, informācijas ietilpība, dzēšanas enerģija, ieraksta ciklu skaits.

Optiski reģistrējošās vides izšķirtspēja R tiek nosacīta ar hologrāfiska režģa minimālo periodu, tādēļ to nosaka pēc maksimālas telpiskās frekvences $\nu_{\max} = \frac{1}{\Lambda_{\min}}$. Caurlaidības hologrammām

$$R_{caurl} \leq \frac{2}{\lambda} \quad (1.27)$$

un atstarošanas (refleksijas) hologrammām

$$R_{atst} \leq \frac{2n}{\lambda}. \quad (1.28)$$

Lielums R tiek mērīts līn/mm [171]. Precīzāk maksimālo izšķirtspēju raksturo difrakcijas efektivitāte kā funkcija no Λ pie konstantas ekspozīcijas.

Par gaismasjutīguma kritērijiem fotogrāfiskiem materiāliem izmanto nomelnojuma līknes parametrus. Nomelnojuma līkne ir optiska blīvuma funkcija no ekspozīcijas.

$$S = \frac{D_{fons}}{It}, \quad (1.29)$$

kur D_{fons} – fona optiskais blīvums, I – gaismas intensitāte, t – ekspozīcijas laiks. It – ekspozīcija, kas nepieciešama, lai pārsniegtu D_{fons} par noteiktu lielumu, piemēram, par 0,85. Dinamiskais diapazons – diapazons, kur nomelnojuma līkne ir taisna līnija, kontrastainuma koeficients – šīs līnijas noliekuma leņķa tangenss:

$$\gamma = tg\beta. \quad (1.30)$$

Hologrāfijā plaši izmanto vides gaismasjutīgumu uz difrakcijas efektivitātes vienu procentu - $S_{1\%}$ vai apgriezto lielumu $S_{1\%}^{-1}$. Tas ļauj salīdzināt dažādu materiālu gaismasjutīgumu. Tā kā difrakcijas efektivitātes atkarība no ekspozīcijas laika var būt sarežģīta, tiek izmantoti papildus gaismasjutīguma enerģētiskie kritēriji [160].

1) Īpatnēja ieraksta enerģija pēc maksimāla sekantes stāvuma.

$$W_{\min} = \frac{(It)_{mss}}{\eta_{mss}}, \quad (1.31)$$

kur (It) – ekspozīcija, η_{mss} – difrakcijas efektivitāte, kas atbilst maksimālam sekantes stāvumam un, tātad, minimālajai ieraksta enerģijai.

2) Īpatnēja ieraksta enerģija pēc maksimālas difrakcijas efektivitātes.

$$W_{\max} = \frac{(It)_{\max}}{\eta_{\max}}, \quad (1.32)$$

kur η_{\max} – maksimāla difrakcijas efektivitāte, $(It)_{\max}$ – ekspozīcija, kas atbilst maksimālajai difrakcijas efektivitātei [171].

3) Līna-Koljera kritērijs

$$S = \frac{\sqrt{\eta}}{Mit}, \quad (1.33)$$

kur $M = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$ modulācijas koeficients jeb kontrasts [160].

1.4. Elementāro hologrammu klasifikācija

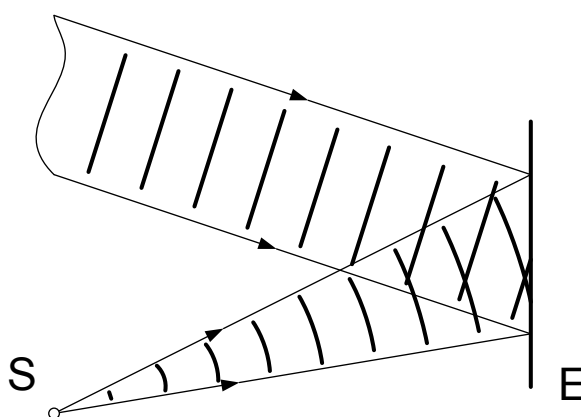
Klasifikācijas mērķis ir dot priekšstatu par dažāda tipa hologrammu galvenajām īpašībām. Hologrammām, kuras atšķiras ar vienu parametru, var būt pilnīgi atšķirīgas īpašības. Tā kā tagad nav kopējas vispārpieņemtās hologrammas klasifikācijas, dotajā darbā ir veikts mēģinājums sadalīt elementāro hologrammu kopu pa tipiem un dot tiem definīcijas. Par

elementāru tiek uzskatīta hologramma, kura veidojas divu plakanu vai sfērisku viļņu interferences rezultātā. Ir jāatzīmē, ka šī klasifikācija ir nosacīta un hologrammu tipi var būt jaukti. Sarežģītu hologrammu var izskatīt, ka elementāro hologrammu superpozīciju, jo jebkuru viļņu fronti var uzskatīt par daudzu plakanu vai sfērisku viļņu summu, kuriem ir dažādi izplatīšanas virzieni, amplitūdas un fāzes. Katrs šāds elementārs vilnis veido ar atbalsta staru savu interferences ainu un savu difrakcijas režģi reģistrējošā materiālā. Elementāro hologrammu klasifikācija ir dota 1.1. tabulā.

1.4.1. Ieraksta un interferences ainas veids reģistrējošā materiālā

Ja hologramma tiek ierakstīta ar dažāda rādiusa sfērisku viļņu frontēm, veidojas Frenela hologramma (1.11. att.). Tāds nosaukums ir pamatots ar to, ka punkta hologramma ir Frenela zonu plāksnīte.

Furjē hologramma tiek veidota ar viļņu frontēm, kurām ir vienādi liekuma rādiusi (1.12. att.). Tajā skaitā arī, ja abas frontes ir plakanas (plakanu vilni var uzskatīt par sfērisku vilni ar bezgalīgu liekuma rādiusu), šo gadījumu bieži sauc par Furjē-Fraunhoferu hologrammu (1.13. att.). Šī hologramma ir sinusoidāls režģis, kas sastāv no taisnām līnijām. Furjē hologramma reģistrē objekta attēla Furjē transformāciju.

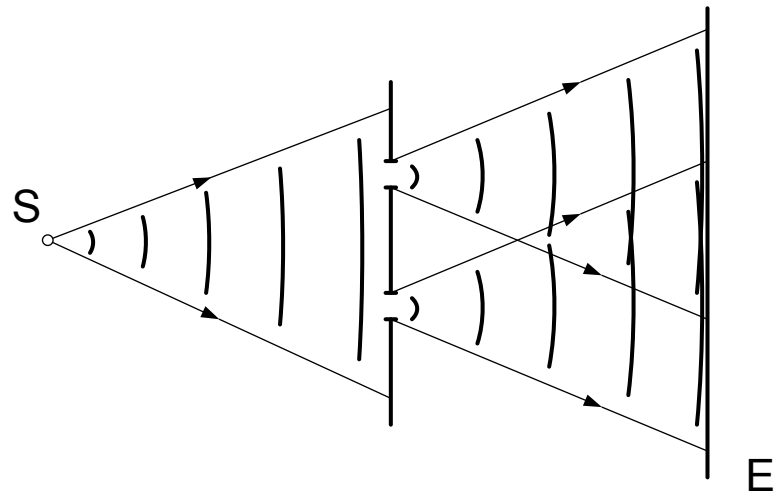


1.11. att. Frenela hologrammas ieraksts

S – punktveida avots, E – reģistrējošā vide.

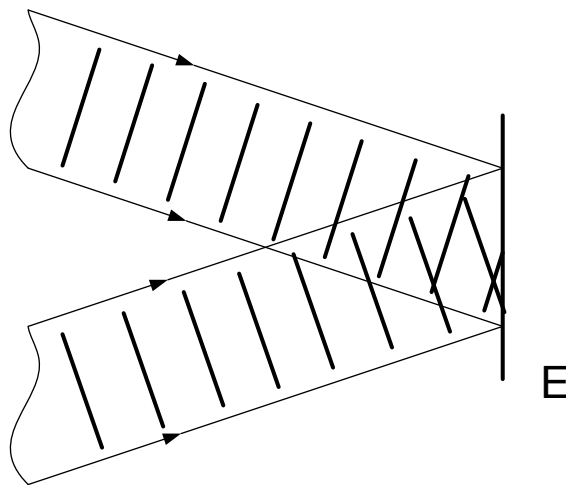
Elementāro hologrammu klasifikācija

	Kritērijs	Pazīme	Tipa nosaukums
1	Ierakstāmās interferences ainas veids reģistrējošā materiālā	Dažādu rādiusu sfērisku viļņu interference, interferences aina atbilst Frenela zonu plāksnītei.	Frenela
		Vienādu rādiusu sfērisku viļņu vai plakanu viļņu frontu interference. Interferences aina ir sinusoidāls režģis no taisnām līnijām.	Furjē
2	Hologrammas modulētie nolasošā gaismas viļņa parametri	Amplitūda	Amplitūdas
		Fāze	Fāzes
3	Ierakstošo staru izvietojums attiecībā pret reģistrējošo vidi.	Atbalsta un priekšmeta stari ir vērsti no vienas puses	Caurlaidības
		Atbalsta un priekšmeta stari ir vērsti no pretējām pusēm	Atstarošanas
4	Difrakcijas veids hologrammā	Ramana-Nata difrakcija	Plāna
		Brega difrakcija	Tilpuma
5	Reģistrējamo parametru izmaiņas nolases laikā	Nemainās	Stacionāra
		Mainās	Dinamiska
6	Ierakstošo viļņu polarizācijas modulācijas izmantošana ierakstam	Neizmanto, paralēlas ierakstošo viļņu polarizācijas	Skalāra
		Izmanto, ortogonālas ierakstošo viļņu polarizācijas	Vektoriāla (polarizācijas)



1.12. att. Furjē hologrammas ieraksts

S – punktveida avots, E – reģistrējošā vide.



1.13. att. Furjē-Fraunhofer hologrammas ieraksts

S – punktveida avots, E – reģistrējošā vide.

Uzskatot hologrammu par optisko sistēmu, to var raksturot ar ieejas un izejas signāliem. Par ieejas signāliem hologrāfiskajā iekārtā kalpo gaismas kompleksās amplitūdas sadalījums plaknē, kas atrodas tūlīt aiz objekta – $U(x, y)$, par izejas signālu kalpo šis gaismas kompleksās

amplitūdas sadalījums hologrammas ieejas plaknē $T(u, v)$. Operējot ar šiem hologrāfiskās iekārtas ieejas un izejas signāliem, var ērti klasificēt hologrammas. Ja tiek reģistrēta Frenela hologramma, tad izejas signālu $T(u, v)$ var atrast no ieejas signāla $U(x, y)$, izdarot funkcijas $U(x, y)$ Frenela transformāciju. Furjē hologrammas gadījumā hologrāfiskās iekārtas ieejas un izejas signālus saista Furjē transformācija [120].

Frenela transformācija tiek apzīmēta ar izteiksmi

$$T(u, v) = \Phi[U(x, y)] \quad (1.34)$$

un Furjē transformācija ar izteiksmi

$$T(u, v) = F[U(x, y)]. \quad (1.35)$$

Divdimensionālas telpiskās funkcijas Furjē transformāciju apraksta sekojošs integrālis [158]:

$$F(u, v) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) e^{-2\pi i(ux+vy)} dx dy, \quad (1.36)$$

kur u un v – telpiskās frekvences. Frenela transformāciju apraksta izteiksme:

$$\Phi(u, v, a, b) = B e^{ia(u^2+v^2)} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) e^{[ib(x^2+y^2) - i2\pi(ux+vy)]} dx dy, \quad (1.37)$$

kur a, b, B ir konstantes. Ja $a=0, b=0, B=1$, tad $\Phi(u, v, a, b) = F(u, v)$ [155].

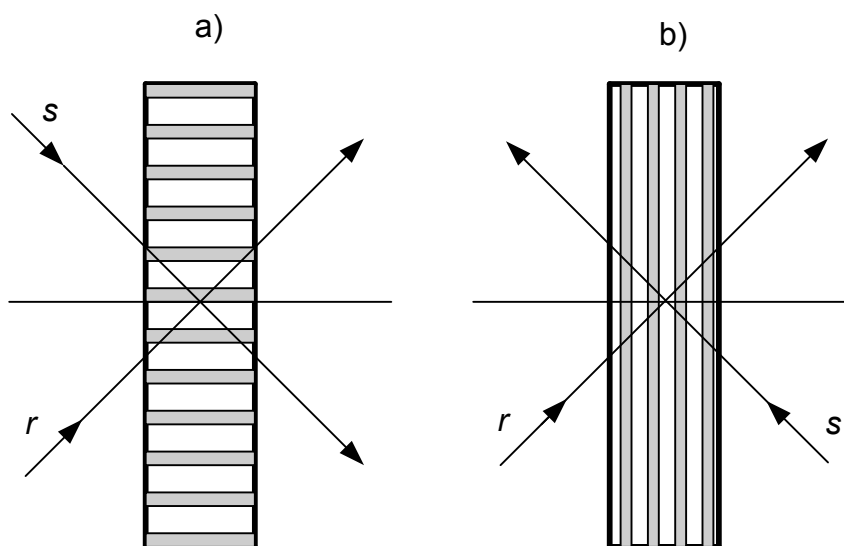
1.4.2. Hologrammas modulētie nolasošā gaismas viļņa parametri

Atkarībā no tā, kuri no hologrāfiskas reģistrējošās vides parametriem tiek modulēti ieraksta procesā, hologramma var mainīt nolasoša stara amplitūdu vai fāzi un, attiecīgi, būt par amplitūdas, fāžu vai jaukta tipa hologrammu. Šie parametri var būt absorbcijas koeficients, atstarošanas koeficients, caurlaidības koeficients pēc intensitātes (amplitūdas hologramma) un laušanas koeficients, biezums (fāzes hologramma).

1.4.3. Ierakstošo staru izvietojums attiecībā pret reģistrējošo vidi

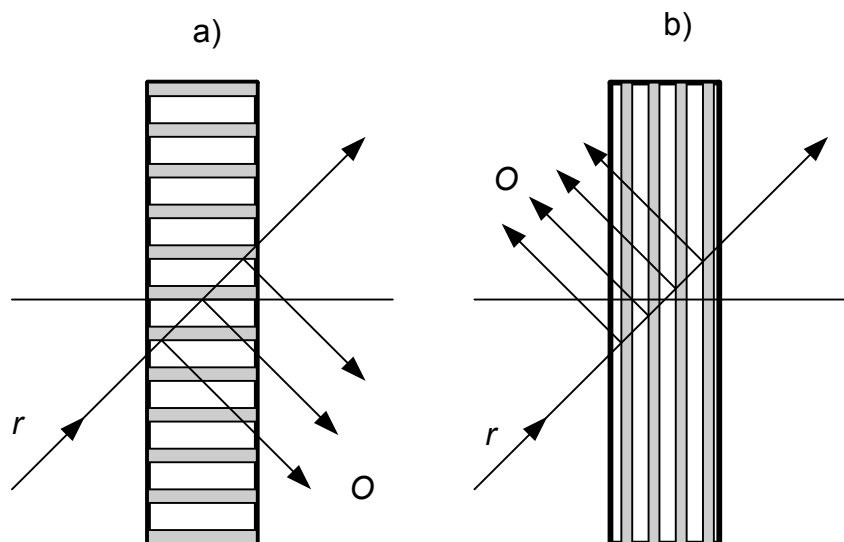
Caurlaidības un atstarošanas hologrammas atšķiras ar ieraksta ģeometriju (1.14. att.). Caurlaidības hologrammas ierakstā stari iet no vienas parauga puses, atstarošanas hologrammas ieraksta – no abām pusēm. Nosaukums izriet no nolasīšanas procesa īpatnībām. Pirmajā gadījumā nolasošais stars iet cauri hologrammai, otrajā gadījumā atstarojas.

Nolasīšanas process tilpuma hologrammai ir ilustrēts 1.15. att. Caurlaidības hologrammām piemīt lielāka leņķiskā selektivitāte, atstarošanas hologrammām – spektrālā [162].



1.14. att. Caurlaidības (a) un atstarošanas (b) biezas hologrammas ieraksts [1].

r – atbalsta stars, s – priekšmeta stars.



1.15. att. Caurlaidības (a) un atstarošanas (b) biezas hologrammas nolase [1]

r – atbalsta stars, O – atjaunotais stars.

1.4.4. Difrakcijas veidi hologrammā

Hologrammā arī notiek nolasošā stara difrakcija. Tās veidu nosaka reģistrējošas vides parametri un hologrammas raksturlielumi. Ja gaismas izplatīšanas hologrammā var aprakstīt ar ģeometriskās optikas likumiem, runā par Ramana-Nata difrakciju (t. s. transparenta tuvinājums). Ja notiek dažādas kārtas difragēto viļņu mijiedarbe hologrammā, tad runā par Brega difrakciju.

Svarīgi ir parametri, kuri ļauj atšķirt plānus režģus no bieziem. Šim nolūkam bieži izmanto Kleina kritēriju [52]

$$Q = \frac{2\pi\lambda d}{n_0 A^2}, \quad (1.38)$$

kur d ir hologrammas absolūtais biezums garuma vienībās, λ ir nolasošā stara viļņa garums, n_0 ir vidējais reģistrējoša materiāla laušanas koeficients, A ir režģa periods. $Q < 1$ atbilst plānam režģim (1.16. att.) un Ramana-Nata difrakcijas režīmam, $Q > 10$ atbilst biežam režģim un Brega difrakcijas režīmam (1.17. att). Režģi, kuriem $1 < Q < 10$ skaitās par vidējiem un tajos notiek jauktais difrakcijas režīms.

Precizākai difrakcijas tipa noteikšanai ir jāievēro modulācijas parametrs

$$\gamma_a = \frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \theta}, \quad (1.39)$$

tad izmanto kritēriju $Q' \gamma_a \leq 1$, kur $Q' = \frac{Q}{\cos \theta}$ (to ieviesa Ekstermans un Vannjē [24]) vai

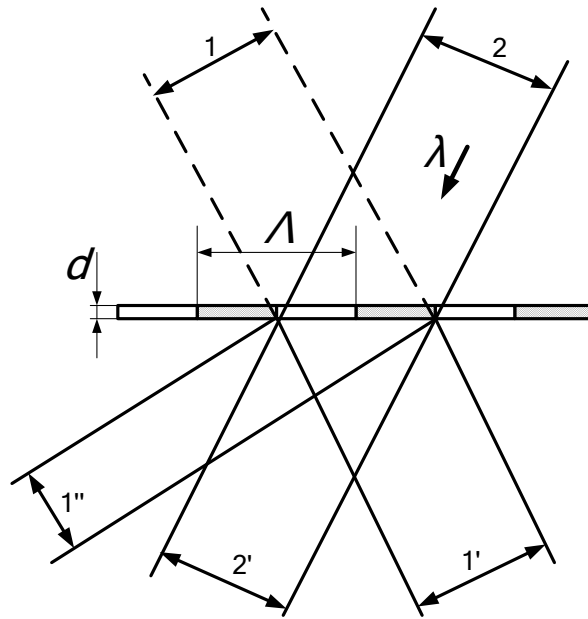
kritēriju $Q' \gamma_a \leq \frac{\pi^2}{8}$, kuru ieviesa Villards [144].

Nats [69] ieviesa attiecīgu parametru fāzes režģiem:

$$\rho_p = \frac{\lambda^2}{n_0 n_1 A^2}, \quad (1.40)$$

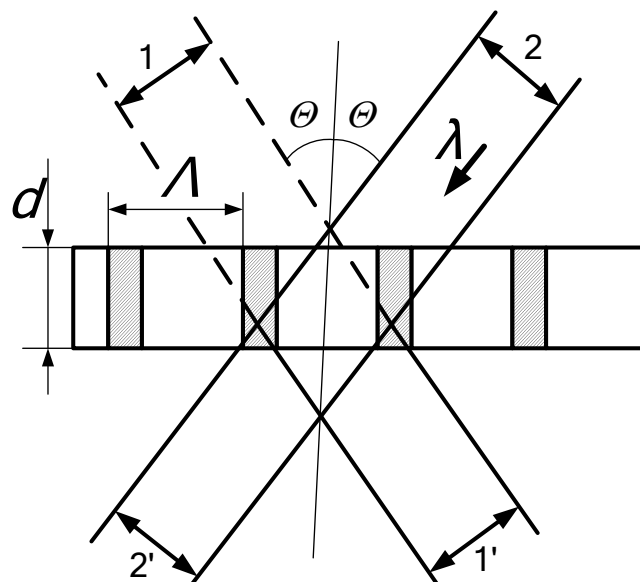
kur λ ir nolasošā stara viļņa garums, n_0 ir vidējais reģistrējoša materiāla laušanas koeficients, n_1 ir laušanas koeficienta amplitūda, A ir režģa periods.

Plānam režģim un Ramana-Nata difrakcijas režīmam atbilst $\rho_p \leq 1$, bet biežam režģim un Brega difrakcijas režīmam atbilst $\rho_p \gg 1$.



1.16. att. Plāna hologrāfiskā režģa shēma (nolase)

d – režģa biezums, Λ – režģa periods, λ – nolasoša stara viļņa garums,
 1 – priekšmeta stars, 2 – atbalsta stars, 1' – atjaunotais vilnis, 1'' –
 reālajam attēlam atbilstošais plakanais vilnis.



1.17. att. Tilpuma hologrāfiska režģa shēma (nolase)

d – režģa biezums, Λ – režģa periods, λ – nolasoša stara viļņa garums,
 1 – priekšmeta stars, 2 – atbalsta stars, 1' – atjaunotais vilnis.

Biezs režģis var tikt arī aprakstīts kā režģis, kuram ir izteikta leņķiskā un viļņu garumu selektivitāte. To var raksturotu arī ar vienkāršotu kritēriju [30]:

$$\frac{d}{\lambda} > 10 \quad (1.42)$$

Plakans režģis nav izteikti selektīvs un to var raksturot ar sekojoši:

$$\frac{d}{\lambda} < 10 \quad (1.43)$$

Šī definīcija tikai aptuveni apraksta difrakcijas veidu. Tomēr tai ir tāda vēlama īpašība, ka tā ir vienkārša un uzskatama.

Dotās plāno un biezo režģu definīcijas tiek plaši lietotas, taču tās nav precīzas. Faktiski jautājums par to, kad režģis ir plāns vai biezs, ir neviennozīmīgs un ne visi kritēriji vienlaicīgi ir spēkā [66].

1.4.5. Parametru izmaiņas nolases laikā

Hologramma ir stacionāra, ja tās parametri nemainās nolases laikā. Pretējā gadījumā to var nosaukt par dinamisku. Šeit eksistē divas iespējas. Pirmā ir, kad difrakcijas efektivitātes atkarību no laika pilnīgi nosaka vides reakcija (t.i. laušanas un absorbcijas atkarība no ekspozīcijas) un stacionāro hologrammu teorija. Šajā gadījumā absorbcijas un laušanas koeficientu un difrakcijas fotoinducēto izmaiņu procesi var tikt aplūkoti atsevišķi. Tas ir vienkāršam gadījumam – pirmā tipa dinamiskas (kvazistacionāras) hologrammas. Otrā iespēja ir, kad ieraksts un nolase veido vienotu fotofizikālu procesu, kurš kopējā gadījumā ir jāapraksta ar nelineāru un nestacionāru integro-diferenciālvienādojumu sistēmu. Par šo hologrammu raksturīgām īpašībām uzskata hologrammas līnijas izliekumu, enerģijas apmaiņā starp ierakstošiem kūļiem, fāzes hologrammas pašpastiprināšana nolases laikā, modulācijas samazināšanās, kad palielinās biežums, ja absorbcijas koeficients ir vienāds ar nulli, difrakcijas efektivitātes no laika atkarību daudzveidība.

1.4.6. Skalāras un vektoriālas hologrammas

Eksistē arī reģistrējošās vides, kurās optiskie parametri jūtīgi gaismas polarizācijai. Gadījumā, kad vides parametri mainās tikai ierakstošo staru polarizācijas dēļ, iet runa par vektoriālu (polarizācijas) hologrammu. Ja vides optiskie parametri nav atkarīgi no gaismas polarizācijas un tā netiek ņemta vērā ieraksta laikā, tad runā par skalāru hologrammu. Sīkāk

par vektoriālām un skalārām hologrammām ir teikts nodaļā „Skalāru un vektoriālu hologrāfisko režģu ieraksts gaismasjūtīgā materiālā”.

Tātad elementāras hologrammas tipam dotas klasifikācijas ietvaros ir seši raksturojumi, piemēram, Fraunhoferā fāzes caurlaidības tilpuma skalāra dinamiska hologramma.

1.5. Kogelnika biezo režģu teorija

Precīzs gaismas difrakcijas aprēķins hologrammā nozīmē Maksvela vienādojumu risināšanu, kad ir doti sākuma un robežas nosacījumi. Tomēr šāda uzdevuma atrisināšana ir sarežģīta, tāpēc aprēķiniem parasti izmanto citas - vienkāršākas precīzas un aptuvenas metodes. Hologrāfijā bieži lieto divas aptuvenas metodes - difrakcijas integrāļa metodi un Furjē metodi, kā arī vienu precīzu metodi - saistīto viļņu teoriju. Difrakcijas integrāļu metodes der leņķiskas un spektrālas selektivitātes novērtēšanai biežām hologrammām, bet neder maksimālās difrakcijas efektivitātes noteikšanai. Furjē metodei ir šauras pielietojuma robežas. Tā strādā tikai Fraunhoferā zonā, paraksiālā apgabalā un pie nolasoša stara virziena, kurš ir tuvs normālei [164]. Saistīto viļņu teorija pamatā pareizi apraksta kā tilpuma hologrammu leņķisko un spektrālo selektivitāti, kā arī to pareizi apraksta augstu difrakcijas efektivitāti. Tā var tikt pielietota dažādu tipu tilpuma hologrammām (absorbējošām un neabsorbējošām, caurlaidības un atstarošanas), ļauj iegūt analītiskus un skaitliskus rezultātus [160].

Tālāk no saistīto viļņu teorijas viedokļa apskatīsim elementāras hologrammas, kuras ierakstītas gaismasjūtīgā materiālā ar lineāru reakciju ar diviem plakaniem viļņiem, t.i. hologrāfiskus sinusoidālus režģus. Patvaļīgu hologrammu, kas ir optisko parametru telpiskā koordinātu funkcija, var uzskatīt par sinusoidālu režģu summu, no kuriem katrs mijiedarbojas ar gaismu saskaņā ar saistīto viļņu teoriju [160]. Šāda iespēja izriet no Furjē analīzes, ja to pielieto patvaļīgai hologrammai un izvirza tai atbilstošās telpisko koordinātu funkcijas Furjē rindā vai Furjē integrālī. Tālāk aplūkosim saistīto viļņu teorijas vienkāršāku variantu – Kogelnika teoriju, ko visbiežāk lieto hologrāfijā [53].

1.5.1. Viļņu vienādojums

Aplūkosim biezu hologrāfisku režģi - elementāru hologrammu (1.18. att.). Hologrammas robežas apzīmē vertikālās līnijas $z=0$ un $z=d$, kuras paralēlas y asij. Pieņemsim, ka ekspozīcijas rezultātā režģa dielektriskā caurlaidība vai absorbcijas koeficients kļūst sinusoidāla y un z koordinātu funkcija un nav atkarīga no x . No tā izriet, ka vienādas

Viļņa izplatīšanos biežajā hologrammā var aprakstīt ar Maksvela vienādojumu palīdzību nemagnētiskai videi, kuras relatīvā magnētiskā caurlaidība $\mu = 1$. Šie vienādojumi saista savā starpā elektriskā lauka intensitātes vektoru \vec{E} , magnētiskā lauka intensitātes vektoru \vec{H} un elektriskā lauka indukcijas vektoru \vec{D} vidē:

$$\text{rot}\vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (1.45)$$

$$\text{rot}\vec{H} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \sigma \vec{E}, \quad (1.46)$$

$$\text{div}\vec{D} = 0, \quad (1.47)$$

$$\text{div}\vec{H} = 0, \quad (1.48)$$

kur μ_0 - vakuuma magnētiskā caurlaidība; ε_0 - vakuuma dielektriskā caurlaidība; ε - hologrammas materiāla relatīvā dielektriskā caurlaidība; σ - vides elektriskā vadītspēja.

Izpildot matemātiskus pārveidojumus ar Maksvela vienādojumiem un kombinējot tos [160], dabūjam viļņu vienādojumu elektriskā lauka intensitātei:

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (1.49)$$

kurā varam izmantot mūsu speciālam gadījumam atbilstošas izteiksmes lielumiem \vec{E} , ε , σ . Elektriskā lauka intensitātes vektoru \vec{E} , kurš ir paralēls x asij, varam pierakstīt skalārajā formā kā

$$E(y, z, t) = \text{Re}[\mathbf{a}(y, z) \exp(i\omega t)], \quad (1.50)$$

kura nav atkarīga no x un oscilē ar pastāvīgo leņķisko frekvenci ω . Ieliekot izteiksmi (1.50) vienādojumā (1.49) dabūsim

$$\nabla^2 \mathbf{a} - i\omega \mu_0 \sigma \mathbf{a} + \omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{a} = 0. \quad (1.51)$$

Hologrammas materiāla relatīvās dielektriskās caurlaidības ε un vides vadītspējas σ izmaiņas telpā var tikt aprakstītas ar vienādojumiem:

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} + \varepsilon_1 \cos \vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{r}}, \quad (1.52)$$

$$\sigma = \bar{\sigma} + \sigma_1 \cos \vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{r}}. \quad (1.53)$$

Ievietojot (1.52) un (1.53) vienādojumā (1.51), iegūstam viļņu vienādojumu

$$\nabla^2 \mathbf{a} + \mathbf{q}^2 \mathbf{a} = 0, \quad (1.54)$$

kur ievests lielums

$$\mathbf{q}^2 = k^2 \bar{\varepsilon} - i\omega \mu_0 \bar{\sigma} + (k^2 \varepsilon_1 - i\omega \mu_0 \sigma_1) \cos \vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{r}} \quad (1.55)$$

un, savukārt

$$k = \omega(\mu_0 \varepsilon_0)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_a}. \quad (1.56)$$

Šeit $c = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-\frac{1}{2}}$ - gaismas ātrums vakuumā (tuvs ātrumam gaisā), λ_a - gaismas viļņa garums gaisā. Lai vienkāršotu aprēķinus, q^2 var pierakstīt tā:

$$q^2 = \beta^2 - 2i\alpha\beta + 2\chi\beta[\exp(i\vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{r}}) + \exp(-i\vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{r}})], \quad (1.57)$$

$$\beta = k(\bar{\varepsilon})^{\frac{1}{2}}, \quad (1.58)$$

$$\alpha = \frac{\omega\mu_0\bar{\sigma}}{2K(\bar{\varepsilon})^{\frac{1}{2}}}, \quad (1.59)$$

$$\chi = \frac{1}{2} \left(k \frac{\varepsilon_1}{2(\bar{\varepsilon})^{\frac{1}{2}}} - i\alpha_1 \right), \quad (1.60)$$

$$\alpha_1 = \frac{\omega\mu_0\sigma_1}{2k(\bar{\varepsilon})^{\frac{1}{2}}}. \quad (1.61)$$

Saites konstantei (mijiedarbības parametram) χ ir īpaša loma saistīto viļņu teorijā. Tas saista krītošo un difragēto vilni. Ja $\chi=0$, tad nav difrakcijas. Matemātisku pārveidojumu [160] rezultātā saites konstanti χ var iegūt šādā formā:

$$\chi = \frac{\pi n_1}{\lambda_a} - \frac{i\alpha_1}{2}. \quad (1.62)$$

Aplūkosim koeficientu α un β jēgu. Viļņu vienādojums plakanam vilnim [160], kurš iet caur viendabīgu vidi z ass virzienā ir $f = A \exp(-\gamma_0 z)$, kur A - konstanta amplitūda, un kompleksā konstante

$$\gamma_0 = i \left(\bar{\varepsilon} \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 - i \mu_0 \omega \bar{\sigma} \right)^{1/2}. \quad (1.63)$$

γ_0 var izteikt caur parametriem α un β ,

$$\gamma_0 = i(\beta^2 - 2i\alpha\beta)^{1/2} = i\beta + \alpha \quad (1.64)$$

ja $\alpha \ll \beta$. Tad viļņa funkcija viendabīgā vidē ir

$$f = A \exp(-i\beta z) \exp(-\alpha z). \quad (1.65)$$

No šejienes redzams, ka β ir tā saucamā izplatīšanās konstante jeb viļņu vektora z -komponente, bet α ir absorbcijas koeficients (α_1 ir absorbcijas koeficienta modulācijas amplitūda).

1.5.2 Viļņu vienādojumu atrisinājums divu viļņu tuvinājumā

Ievadot divus vienkāršojumus var atrisināt viļņu vienādojumu parciālos atvasinājumos. Pirmais vienkāršojums ir risināt vienādojumu tikai leņķiem, kuru vērtības ir tuvas Brega leņķiem. Tieši pie tādām vērtībām var novērot pietiekoši intensīvu difragēto staru. Otrais vienkāršojums ir pieņemt, ka hologrammā izplātās tikai divi viļņi – krītošais un difragētais zem leņķa, kura vērtība ir tuva Brega leņķim [160]. Atrisinot viļņu vienādojumu (1.54) gadījumā kad atbalsta un objekta stari krīt uz hologrammu no vienas puses, iegūst difragētā stara amplitūdas izteiksmi caurlaidības hologrammas režģim:

$$S(d) = i \frac{\chi}{c_S(\gamma_1 - \gamma_2)} [\exp(\gamma_2 d) - \exp(\gamma_1 d)] \quad (1.66)$$

kur χ – saites konstante atbilstoši formulai (1.62), d – hologrammas biezums. Savukārt

$$\gamma_{1,2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{c_R} + \frac{\alpha}{c_S} + \frac{i\beta\delta \sin 2\Theta_0}{c_S} \right) \pm \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\alpha}{c_R} - \frac{\alpha}{c_S} - \frac{i\beta\delta \sin 2\Theta_0}{c_S} \right)^2 - \frac{4\chi^2}{c_R c_S} \right]^{1/2} \quad (1.67)$$

kur $c_R = \frac{\rho_z}{\beta}$; $c_S = \frac{\sigma_z}{\beta}$, Θ_0 - Brega leņķis vidē ($\sin \Theta_0 = \frac{m\lambda}{2A}$, $m = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$), bet δ – novirze no Brega leņķa. Ja izpildās Brega nosacījumi, t.i. krišanas leņķis Θ ir vienāds ar Brega leņķi Θ_0 , tad $c_R = c_S = \cos \Theta_0$ un $\delta = 0$. Difrakcijas efektivitātes vispārīgo izteiksmi var iegūt no izteiksmes (1.66):

$$\eta = |S(d)|^2 \quad (1.68)$$

pieņemot, ka krītošā viļņa amplitūda pie $z = 0$ ir vienāda ar vienu. Aplūkojot gadījumu, kad atbalsta un objekta stari krīt uz hologrammu no pretējam pusēm (atstarošanas hologrammas), iegūst difragētā stara amplitūdas izteiksmi refleksijas hologrammas gadījumā [160]:

$$S(0) = -i\chi \left(\alpha + i\beta\delta \sin 2\Theta_0 + c_S \left[\frac{\gamma_1 \exp(\gamma_2 d) - \gamma_2 \exp(\gamma_1 d)}{\exp(\gamma_2 d) - \exp(\gamma_1 d)} \right] \right)^{-1} \quad (1.69)$$

Visi apzīmējumi tādi paši, kā iepriekšējā gadījumā. Attiecīgi difrakcijas efektivitātes vispārīgo izteiksmi iegūst pēc formulas:

$$\eta = |S(0)|^2 \quad (1.70)$$

Tālāk pievērsīsimies caurlaidības (transmisijas) hologrammu difrakcijas efektivitātes izvedumam jo šajā darbā tiek pētītas tieši tādas hologrammas.

1.5.3 Speciālgadījumi

Hologrammā atkarībā no tās veida var notikt absorbcijas koeficienta modulācija

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos Kx \quad (1.71)$$

vai laušanas koeficienta modulācija

$$n = n_0 + n_1 \cos Kx, \quad (1.72)$$

kur $K = \frac{2\pi}{\Lambda}$ difrakcijas režģa konstante [80]. Fāzes režģim $\alpha_1 = 0$. Tādā gadījumā no $S(d)$

pārveidojumu [160] rezultātā var atrast tīras fāzes hologrammas difragētā viļņa amplitūdu:

$$S(d) = -i \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \Theta_0}\right) \sin \frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \Theta_0}. \quad (1.73)$$

Savukārt, ja hologrammas relatīvās dielektriskās caurlaidības izmaiņas $\varepsilon_1 = 0$, bet α un α_1 ir galīgi lielumi, tad iegūst tīras absorbcijas hologrammas difragētā viļņa amplitūdu:

$$S(d) = -\exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \Theta_0}\right) \operatorname{sh} \frac{\alpha_1 d}{2 \cos \Theta_0}. \quad (1.74)$$

No šīm izteiksmēm var iegūt difrakcijas efektivitātes izteiksmi caurlaidības amplitūdas-fāzes režģim (iepriekš minētajā tuvinājumā neņemot vērā atstarošanās zudumus no materiāla virsmas):

$$\eta = |S(d)_{\text{ampl}} + S(d)_{\text{fāzes}}|^2 = \exp\left(-\frac{2\alpha d}{\cos \Theta_0}\right) \cdot \left[\operatorname{sh}^2 \frac{\alpha_1 d}{2 \cos \Theta_0} + \sin^2 \frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \Theta_0} \right] \quad (1.75)$$

Analizējot izteiksmi (1.73) var atrast, ka fāzes hologrammu gadījumā, ja nav absorbcijas ($\alpha = 0$) un izpildās nosacījums

$$\frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \Theta_0} = \frac{\pi}{2}, \quad (1.76)$$

tad tiek sasniegta maksimālā difrakcijas efektivitāte – 100% ($\eta_{\text{max}} = 100\%$). Tātad teorētiski ir iespējama pilnīga nolasošā stara enerģijas pārvade difragētajā starā.

1.6. Plāno hologrāfisko režģu teorija, tās pielietojamības robežas

Formulēsīm problēmu sekojoši: eksistē elementāra plāna amplitūdes-fāzes hologramma – izotrops taisnstūra paraugs, kur absorbcijas un laušanas koeficienti ir atkarīgi no koordinātēm x, z (1.19. att.) un šī atkarība ir periodiska:

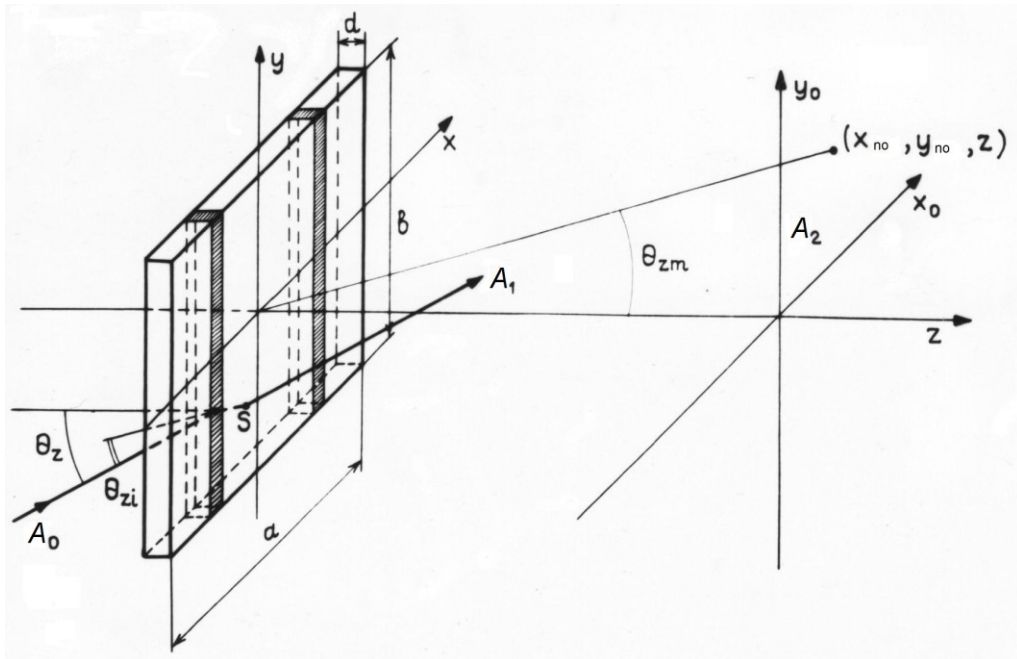
$$\alpha(x + \Lambda, z) = \alpha(x, z), \quad (1.77)$$

$$n(x + A, z) = n(x, z). \quad (1.78)$$

Pieņemsim, ka uz hologrammu no kreisas puses krīt plakans gaismas vilnis ar elektriskā lauka intensitātes vektora amplitūdu (pēc moduļa)

$$A_0 = \exp[ik(\cos \theta_x x + \cos \theta_y y + \cos \theta_z z) - i\omega t], \quad (1.79)$$

kur $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ir viļņa skaitlis, $\theta_x, \theta_y, \theta_z$ - leņķi, kurus viļņa vektors \vec{k} veido ar koordinātu asīm, ω ir leņķiskā frekvence, t ir laiks. Viļņa A_0 difrakcijas rezultātā formējas lauks ar amplitūdu $A_2(x_0, y_0)$ plaknē (x_0, y_0) . Problēma ir ietverta difrakcijas efektivitātes atrašanā, kura ir m -kārtā ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) difragētas gaismas jaudas attiecība pret krītošas uz hologrammu gaismas jaudu.



Att. 1.19. Shēma amplitūdas-fāzes hologrammu difrakcijas efektivitātes aprēķinam[164]

Paskaidrojumi tekstā.

Sekojoš darbam [164], atrisināsim šo problēmu, izmantojot Fraunhofer difrakcijas skalāru teoriju. Tā kā hologramma ir plāna, pieņemsim, ka tajā ir spēkā ģeometriskās optikas likumi, bet pēc hologrammas notiek difrakcija [13]. Difrakcijas efektivitāti var atrast pēc izteiksmes

$$\eta_m = \frac{\cos \theta_{zm}}{ab \cos \theta_z} \int \int_{-\infty}^{\infty} |A_{2m}(x_0, y_0)|^2 dx_0 dy_0 \quad (1.80)$$

kur A_{2m} ir m -ta kārtā difragēta viļņa amplitūda, θ_{zm} ir leņķis starp z ass un m -tas kārtas difrakcijas maksimuma rādiuss-vektoru, a un b ir parauga izmēri. Ņemot vērā faktu, ka m -tās kārtas difrakcijas maksimums aizņem mazu iecirkni (x_0, y_0) plaknē, tiek ignorēts viļņa frontes liekums un, dēļ tā, $\cos \theta_{zm}$ tiek iznests ārpus integrāla zīmes un ir ievadītas bezgalīgas integrēšanas robežas. Izteiksme (1.80) izsaka difragētā krītošā gaismas viļņa Pointinga vektoru plūsmu (t.i. attiecīgo jaudu) attiecību.

Atrast A_{2m} var izmantojot Frenela-Kirhofa difrakcijas integrāli neaksiālā tuvinājumā:

$$A_{2m}(x_0, y_0) = \frac{\cos^2 \theta_{zm}}{i\lambda z} \exp \left[ik \left(\frac{z}{\cos \theta_{zm}} + \frac{x_0^2 + y_0^2}{2z} \cos \theta_{zm} - \frac{x_{0m}^2 + y_{0m}^2}{2z} \cos \theta_{zm} \right) \right] \times \\ \times \iint_{S_H} A_1(x, y) \exp \left[-\frac{ik \cos \theta_{zm}}{z} (x_0 x + y_0 y) \right] dx dy \quad (1.81)$$

Te $A_1(x, y)$ ir lauka amplitūda tūlīt aiz hologrammas pie $z=d$, x_{0m} , y_{0m} ir m -tā difrakcijas maksimuma centra koordinātes novērošanas plaknē (sk. att. 1.19.). Plānai hologrammai ($d \ll \Lambda$)

$$A_1(x, y) = A_0 |_{z=d} \cdot t_{hac}(x, y), \quad (1.82)$$

kur $t_{hac}(x, y)$ ir hologrammas amplitūdas caurlaidība un tā ir atkarīga no A_0 stara izplatīšanas virziena. Vienkāršuma dēļ neņemsim vērā iespējamās daudzkārtējas iekšējas atstarošanās, tad

$$t_{hac}(x, y) = \exp \left[\int_S (-\alpha + ikn) ds \right] \text{rect} \left(\frac{x}{a} \right) \text{rect} \left(\frac{y}{b} \right), \quad (1.83)$$

kur S ir A_0 stara trajektorija hologrammā.

Atradīsim $A_{2m}(x_0, y_0)$, izmantojot sekojošās funkcijas $t_{kn}(x)$ periodiskumu.

$$t_{kn}(x) = \exp \left[\int_S (-\alpha + ikn) ds \right] \quad (1.84)$$

Saskaņā ar vienādībām (1.77) un (1.78) funkciju $t_{kn}(x)$ var izvirzīt Furjē rindā:

$$t_{kn}(x) = \sum c_p e^{ipKx}, \quad (1.85)$$

$$c_p = \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} t_{kn}(x) e^{-ipKx} dx, \quad (1.86)$$

$$K = \frac{2\pi}{\Lambda}. \quad (1.87)$$

Izmantojot izteiksmes (1.82) – (1.85) un difrakcijas integrāli (1.81), izslēdzot locekļus, kuri neko neienes difrakcijas efektivitātes vērtībā, dabūsim:

$$A_{2m}(x_0, y_0) = \frac{ab}{\lambda z} \cos^2 \theta_{zm} c_m \operatorname{sinc} \left[\left(\frac{x_0 \cos \theta_{zm}}{\lambda z} - \frac{m}{\Lambda} - \frac{\cos \theta_x}{\lambda} \right) a \right] \operatorname{sinc} \left[\left(\frac{y_0 \cos \theta_{zm}}{\lambda z} - \frac{\cos \theta_y}{\lambda} \right) b \right] \quad (1.88)$$

Ieliekot izteiksmi (1.88) izteiksmē (1.80) un ievērojot (1.84), (1.85), (1.87), dabūsim problēmas kopējo atrisinājumu analītiskā formā:

$$\eta_m = \frac{\cos^3 \theta_{zm}}{\cos \theta_z} \left| \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} \exp \left[\int_S (-\alpha + ikn) ds - imKx \right] dx \right|^2. \quad (1.89)$$

Uzdodot taisnes SU_1 vienādojumu parametriskā formā, var uzrakstīt:

$$\eta_m = \frac{\cos^3 \theta_{zm}}{\cos \theta_z} \left| \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} \exp \left\{ \frac{1}{\cos \theta_{zi}} \int_{-d}^0 \left[-\alpha \left(\frac{\cos \theta_{xi}}{\cos \theta_{zi}} z + x, z \right) + ikn \left(\frac{\cos \theta_{xi}}{\cos \theta_{zi}} z + x, z \right) \right] dz - imKk \right\} dx \right|^2 \quad (1.90)$$

Gadījumam, kad nolases stars krīt perpendikulāri, izteiksmes (1.89) un (1.90) var būt uzrakstītas vienkāršākā veidā:

$$\eta_m = \cos^3 \theta_{zm} \left| \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} \exp [-\alpha(x)d + ikn(x)d - imKx] dx \right|^2, \quad (1.91)$$

ja α un n ir šo lielumu vidējās vērtības hologrammas tilpumā [73].

Tālāk apskatīsim speciālo gadījumu, kad vides parametri tiek sinusoidāli modulēti. Šis speciālgadījums ir aktuāls tāpēc, ka:

a) reģistrējošas vides hologrāfiskus parametrus parasti nosaka sinusoidalām (vai aptuveni sinusoidalām) hologrammām, un

b) sarežģīta hologramma var būt izteikta kā sinusoidālo režģu summa [164].

Sinusoidālas modulācijas absorbcijas koeficientam α un laušanas koeficientam n var būt aprakstītas ar izteiksmēm:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos Kx, \quad (1.92)$$

$$n = n_0 + n_1 \cos K(x + \Delta), \quad (1.93)$$

kur Δ – pastāvīga nobīde starp amplitūdas un fāzes režģiem. Ņemot vērā (1.92) un (1.93), izteiksme (1.90) izskatīsies sekojoši:

$$\eta_m = \frac{\cos^3 \theta_{zm}}{\cos \theta_z} e^{-\frac{2\alpha_0 d}{\cos \theta_{zi}}} \left| \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} \exp[-\delta \cos K(x + \gamma) + i\beta \cos K(x + \Delta + \gamma) - imKx] dx \right|^2, \quad (1.94)$$

kur ir ievestas konstantes:

$$\delta = \frac{\alpha_1 d}{\cos \theta_{zi}} \operatorname{sinc} \frac{d \cos \theta_{xi}}{\Lambda \cos \theta_{zi}}, \quad (1.95)$$

$$\beta = \frac{kn_1 d}{\cos \theta_{zi}} \operatorname{sinc} \frac{d \cos \theta_{xi}}{\Lambda \cos \theta_{zi}}, \quad (1.96)$$

$$\gamma = -\frac{d \cos \theta_{xi}}{2 \cos \theta_{zi}}. \quad (1.97)$$

Izmantojot Beseļa funkcijas, var iegūt sekojošo difrakcijas efektivitātes izteiksmi, kad vides parametri ir sinusoidāli modulēti:

$$\eta_m = \frac{\cos^3 \theta_{zm}}{\cos \theta_z} e^{-\frac{2\alpha_0 d}{\cos \theta_{zi}}} \left\{ \sum_{p=-\infty}^{\infty} I_{p+m}^2(\delta) J_p^2(\beta) + 2 \sum_{p>s} I_{p+m}(\delta) I_{s+m}(\delta) J_p(\beta) J_s(\beta) \cos \left[(p-s) \frac{\pi}{2} \left(\frac{4\Delta}{\Lambda} + 1 \right) \right] \right\} \quad (1.98)$$

kur $I_p(\delta)$ ir modificētā p -tas kārtas Beseļa funkcija, bet $J_s(\beta)$ ir pirmā veida s -tās kārtas Beseļa funkcija [73].

Ja $\delta < 1$ un $\beta < 2$, tad rinda (1.98) izteiksmē konverģē diezgan ātri. Praksē šis nosacījums parasti izpildās.

Ja novirzes leņķis no normāles ir mazs ($\theta_{zi} \leq 3^\circ, \theta_z \leq 6^\circ$), tad ir iespējams izmantot vienādojumu normālai nolasoša stara krišanai ar precizitāti ne sliktāk par 1%.

$$\eta_m = \cos^3 \theta_{zm} e^{-2\alpha_0 d} \left\{ \sum_{p=-\infty}^{\infty} I_{p+m}^2(\alpha_1 d) J_p^2(kn_1 d) + 2 \sum_{p>s} I_{p+m}(\alpha_1 d) I_{s+m}(\alpha_1 d) \times \right. \\ \left. \times J_p(kn_1 d) J_s(kn_1 d) \cos \left[(p-s) \frac{\pi}{2} \left(\frac{4\Delta}{\Lambda} + 1 \right) \right] \right\}. \quad (1.99)$$

Tīras amplitūdas ($\beta = 0$) hologrammas gadījumam:

$$\eta_m = \frac{\cos^3 \theta_{zm}}{\cos \theta_z} e^{\frac{2\alpha_0 d}{\cos \theta_{zi}}} I_m^2(\delta), \quad (1.100)$$

un tīras fāzes ($\delta = 0$) hologrammas gadījumam:

$$\eta_m = \frac{\cos^3 \theta_{zm}}{\cos \theta_z} e^{\frac{2\alpha_0 d}{\cos \theta_{zi}}} J_m^2(\beta). \quad (1.101)$$

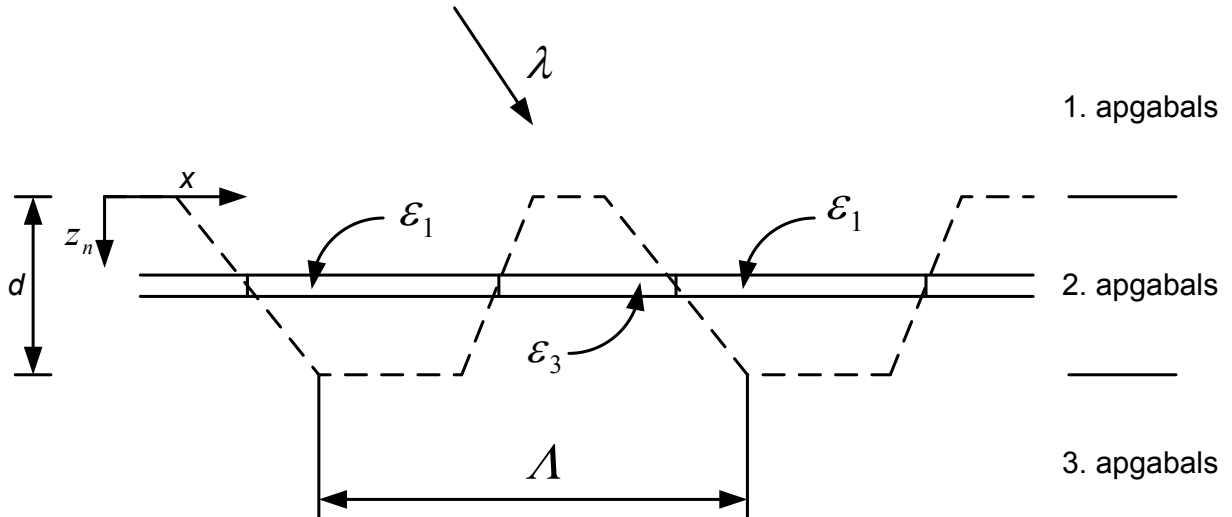
1.7. Virsmas reljefa režģu teorija

Virsmas reljefa režģus var klasificēt pēc izgatavošanas metodes. Tie var būt veidoti mehāniski vai optiski. Otrajā gadījumā pārsvara izmanto hologrāfijas ieraksta metodi, bet pie pietiekoši lielām intensitātēm arī ir iespējams dabūt virsmas periodiskas struktūras. Tas notiek apstarojošo un uz virsmas izkliedēto gaismas viļņu interferences dēļ [22]. Ķīmiskā kodināšana tiek bieži pielietota pēc hologrāfiskā ieraksta virsmas reljefa veidošanai vai padziļināšanai. Virsmas reljefs var veidoties arī bez kodināšanas.

Virsmas reljefa režģi var tikt matemātiski stingri analizēti, izmantojot saistīto viļņu teoriju [67]. Režģi sadala daudz plānos slāņos un katru slāni analizē no saistīto viļņu teorijas viedokļa. Aplūkosim trīs telpas apgabalus atkarībā no z : pirmais apgabals (sk. 1.20. att.) ir homogēns dielektriķis ar relatīvo dielektrisko caurlaidību ε_1 , analogiski, trešais apgabals ir homogēns dielektriķis ar relatīvo dielektrisko caurlaidību ε_3 , otrais apgabals sastāv no divu dielektriķu periodiska sadalījuma. Robeža starp ε_1 un ε_3 otrajā apgabalā tiek aprakstīta ar izteiksmi

$$z_n = F(x) = F(x + \Lambda), \quad (1.102)$$

kur Λ ir režģa periods. Funkcija $F(x)$ apraksta režģa virsmas profilu. Pilns elektriskais lauks pirmajā apgabalā ir krītoša un atpakaļejoša viļņa summa. Pats režģis (otrais apgabals) sadalīts N plānos slāņos perpendikulāri z -asij kā parādīts 1.20. att.



1.20. att. n -tais plānais režģis, kurš rodas virsmas reljefa režģa sadalīšanas rezultātā N plānos režģos [30]

Ja katrs tāds režģis ir pietiekoši plāns, tad jebkuru profilu var izanalizēt ar vēlamu precizitāti. Otrajā apgabalā parādītais n -tais slānis sastāv no dielektriķiem ar dielektriskajām caurlaidībām ε_1 un ε_3 . Dielektriskā caurlaidība n -tajam slānim ir periodiska,

$$\varepsilon_n(x, z_n) = \varepsilon_n(x + \Lambda, z_n), \quad (1.103)$$

Tādēļ to var izvirzīt Furjē rindā kā:

$$\varepsilon_n(x, z_n) = \varepsilon_1 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1) \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \tilde{\varepsilon}_{h,n} \exp(ihKx), \quad (1.104)$$

kur z_n ir n -tā slāņa z koordināte, h ir vesels summēšanas indekss, $K = \frac{2\pi}{\Lambda}$ ir režģa vektora

lielums un $\tilde{\varepsilon}_{h,n}$ ir normēta režģa kompleksas harmoniskas amplitūdas koeficients:

$$\varepsilon_{h,n} = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} f(x, z_n) \exp(-ihKx) dx, \quad (1.105)$$

kur funkcija $f(x, z_n) = \begin{cases} 1, & \text{ja } \varepsilon_n(x, z_n) = \varepsilon_1 \\ 0, & \text{ja } \varepsilon_n(x, z_n) = \varepsilon_3 \end{cases}$

Pilns elektriskais lauks n -tajā slānī var tikt izteikts kā

$$E_{2,n}(x, z) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} S_{p,n}(z) \exp[(\vec{k}_{2,n} - p\vec{K}) \cdot \vec{r}], \quad (1.106)$$

kur $S_{p,n}(z)$ ir viļņu amplitūdas, $\vec{K} = K\vec{x}$ (x ir vienības vektors x ass virzienā), \vec{r} – radiusvektors, $\vec{k}_{2,n}$ ir lauztā stara nulltās kārtas viļņu vektors ar lielumu $k_{2,n} = \frac{2\pi\sqrt{\varepsilon_{0,n}}}{\lambda}$, un $\varepsilon_{0,n}$ ir vidējā relatīvā dielektriskā caurlaidība n -tā slāņa režģim.

Ievietojot $E_{2,n}(x, z)$ un $\varepsilon_n(x, z_n)$ viļņu vienādojumā un izpildot matemātiskus pārveidojumus [30], stingrs saistīto viļņu vienādojums n -tas plates režģim izskatīsies sekojoši:

$$\frac{d^2 S_{p,n}(z)}{dz^2} - i2(k_{2,n}^2 - k_1^2 \sin^2 \theta')^{\frac{1}{2}} \frac{dS_{p,n}(z)}{dz} + K^2 p(m-p)S_{p,n}(z) + k^2(\varepsilon_3 - \varepsilon_1) \times \\ \times \sum_{h=1}^{\infty} [\tilde{\varepsilon}_{h,n} S_{p-h,n}(z) + \tilde{\varepsilon}_{h,n}^* S_{p+h,n}(z)] = 0, \quad (1.107)$$

kur θ' ir krišanas leņķis.

Atrisinot vienādojumu (1.107) var noteikt difrakcijas efektivitāti virsmas reljefa režģim no dielektriķa jebkuram režģa profilam, dziļumam, nolasoša stara krišanas leņķim vai viļņa garumam [30]. Diemžēl parasti to var izdarīt tikai skaitliski.

Praktiski difrakcijas efektivitātes aprēķiniem var būt pielietotas aptuvenas formulas, kuras izriet no Kogelnika saistīto viļņu teorijas nelineāras vides parametru modulācijas gadījumā. s-polarizācijai (TE)

$$\eta = \frac{\tau}{3} \left[\frac{\pi(n-1)d_{1\max}}{\lambda_2 \cos \Theta_{in}} \right]^2 \quad (1.108)$$

un p-polarizācijai (TM)

$$\eta = \frac{\tau}{3} \left[\frac{\pi(n-1)d_{1\max} \cos 2\Theta_{in}}{\lambda_2 \cos \Theta_{in}} \right]^2, \quad (1.109)$$

kur τ ir caurlaidības koeficients, n ir laušanas koeficients, $d_{1\max}$ ir maksimālā virsmas modulācijas amplitūda Gausa staru šķērsgriezuma centrā, Θ_{in} ir nolases stara krišanas leņķis materiālā [84].

Difrakcijas efektivitāte sinusoidalam virsmas režģim kā funkcija no $\frac{\lambda}{\Lambda}$ ir atkarīga no modulācijas dziļuma, vai $\frac{\Delta d}{\Lambda}$ attiecības, un no krišanas leņķa. Mazie modulācijas dziļumi

($\frac{\Delta d}{\lambda} < 0,05$) var būt izskatīti skalāras teorijas robežās, difrakcijas efektivitāte (DE) tad var sasniegt 34% (kā fāzes caurlaidības režģiem). Lieliem modulācijas dziļumiem ($\frac{\Delta d}{\lambda} > 0,25$) skalāra teorija nestrādā. Šajā gadījumā teorētiski DE var sasniegt 100% pie ierakstošiem stariem, kuri ir polarizēti noteiktā plaknē. Ortogonāli polarizētiem stariem DE tad ir maza. Turklāt tik lielas efektivitātes var būt realizētas tikai pietiekoši lielai attiecībai $\frac{\lambda}{\lambda} > 0,7$ [22].

1.8. Hologrammu pašpastiprināšanās efekts

Dinamiskas hologrammas pašpastiprināšanās ir tās difrakcijas efektivitātes palielināšanās ar laiku gaismas starojuma iespaidā (pārtraucot hologrāfisko ierakstu) vai tumsā. Sekojoši tipi var būt izdalīti atkarībā no mehānisma un īpašībām:

- 1) Koherenta pašpastiprināšanās. Cēlonis ir nolasošā un difragēta staru interference, kura veido papildus difrakcijas režģi, kas pastiprina esošo;
- 2) Nekoherenta pašpastiprināšanās. Tā ir kontrasta vai (un) caurlaidības palielināšanās apgaismojot hologrammu ar nekoherentu gaismu. Šo parādību var izraisīt noteikti fotostimulēti procesi gaismasjutīgā vidē;
- 3) Relaksācijas pašpastiprināšanās. Tā ir kontrasta vai (un) caurlaidības palielināšanās termostimulēto relaksācijas procesu dēļ [78].

Pašpastiprināšanās efekts var būt izmantots kā efektīva metode fotoinducēto procesu pētīšanai, ka arī kā divu posmu hologrāfiskais ieraksts, kad ieraksta enerģija vai ilgums tiek ierobežots pirmajā posmā. Tādai ieraksta metodei ir lielā vibrācijas stabilitāte otrajā posmā [76, 78, 90].

Pašpastiprināšanās efekts ir novērots LiNbO₃:Fe kristālos, sārnu halogenīdu kristālos ar F-centriem, amorfās As₂S₃ plēvēs un fotopolimēros [90]. Amorfās pusvadītāju kārtiņās ir novērojami visi trīs pašpastiprināšanas tipi.

Pašpastiprināšanās process var būt kvantitatīvi aprakstīts ar pašpastiprināšanās faktoru

$$\xi = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (1.110)$$

kur η_0 ir sākuma difrakcijas efektivitāte, un ar pašpastiprināšanās efektivitāti

$$\zeta = \frac{\xi - 1}{I_1 t}, \quad (1.111)$$

kur I_1 ir gaismas, kura izraisa koherentu vai nekoherentu pašpastiprināšanās, intensitāte [82].

Pie koherentas pašpastiprināšanās papildus režģis tiek ierakstīts ar 0 un -1 difrakcijas kārtām ar fāžu nobīdi $\Delta\psi$ attiecībā pret sākotnēja režģa un mainās ar laiku. Difrakcijas efektivitāte sasniedz maksimumu, kad $\Delta\psi$ sasniedz minimumu. Tā fāžu nobīde ir atkarīga no sākuma difrakcijas efektivitātes, kārtiņas biezuma, režģa perioda, ierakstošo un nolasoša staru intensitātēm, kā arī no parauga temperatūras [78].

Relaksācijas pašpastiprināšanās efekts amorfo pusvadītāju (piemēram, a-As₂S₃) kārtiņās var būt izskaidrots ar fenomenoloģisku relaksācijas modeli, kurā pašpastiprināšanās virzošais spēks ir telpā periodiski sadalīts mehāniskais spriegums [90]. Ja hologrāfiskais režģis tiek ierakstīts kārtiņā, tad iekšēja mehāniska sprieguma amplitūda ir

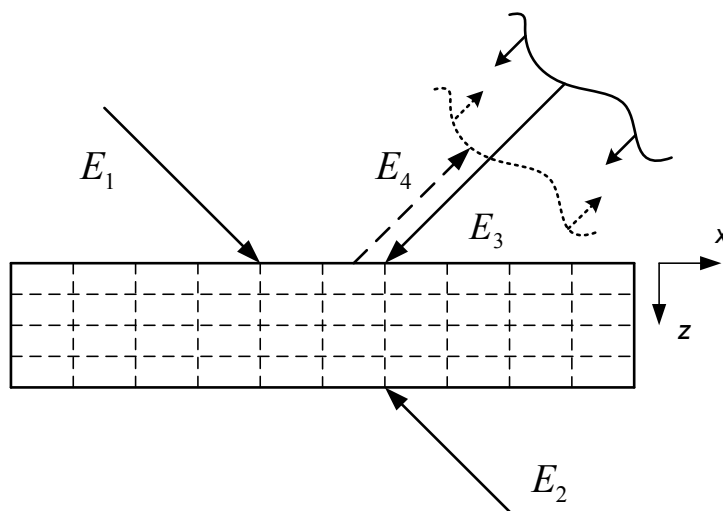
$$\Delta\sigma \sim \frac{d - d_c}{A}, \quad (1.112)$$

kur d ir plēves biezums, A ir modulācijas periods, d_c ir minimālais (kritiskais) biezums, pie kura tiek novērots relaksācijas pašpastiprināšanās efekts. $\Delta\sigma$ zīme ir atkarīga no momentāna difrakcijas efektivitātes lieluma. Telpiski modulēts periodisks mehāniskais spriegums izraisa atomu nobīdes bez ķīmisku saišu sabrukšanas. Šīs nobīdes izraisa nepildīto (poras, vakances) vietu virzītu relaksācijas kustību no režģā maksimuma pie minimuma vai otrādi, atkarībā no $\Delta\sigma$ zīmes. Tas rāda blīvuma modulāciju, kas palielina sākuma laušanas koeficienta modulāciju. Nepildīto vietu pārvietošanās notiek kinētisko daļiņu kustības dēļ [90].

Koherentā pašpastiprināšanās ir novērota arī azobenzola oligomēros, lai gan nu tā ir daudz vājāka nekā LiNbO₃:Fe kristālos un amorfos pusvadītājos [74].

2. ČETRU VIĻŅU MIJIEDARBE UN VIĻŅU FRONTES INVERSIJA

Četru viļņu mijiedarbe ir četru viļņu ar frekvencēm $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ un izplatīšanas virzieniem $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4$ mijiedarbe nelineārā vidē [22]. Šo parādību visbiežāk saista ar vides trešās kārtas nelineāro polarizāciju. Ja krītošo staru frekvences ir vienādas $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_4$ un viļņu vektori ir savstarpēji antiparalēli $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2, \vec{k}_3 = -\vec{k}_4$, tad tā ir deģeneratīvā četru viļņu mijiedarbē. Deģeneratīva četru viļņu mijiedarbe var vest pie fāzes konjugācijas, kas ir derīga optiska signāla kropļojumu kompensācijai, jo ar tās palīdzību var izveidot fāzes konjugācijas spoguļi, kas invertē viļņa fronti. Lai saprastu kas ir fāzes konjugācija, apskatīsim plakanu skrejošo vilni ar elektriskā lauka intensitāti $\vec{E}_A(\vec{r}, t) = A \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r} - \varphi_0)$. Tam atbilst vilnis ar fāzes konjugāciju jeb viļņu fāzes inversiju $\vec{E}_B(\vec{r}, t) = A \cos(\omega t + \vec{k}\vec{r} + \varphi_0)$. Redzam, ka viļņu \vec{E}_A un \vec{E}_B fāzes $\Psi_A = -\vec{k}\vec{r} - \varphi_0$ un $\Psi_B = \vec{k}\vec{r} + \varphi_0$ ir ar pretējām zīmēm: $\Psi_B = -\Psi_A$. Eksistē vairākas realizācijas shēmas, bet darbības princips ir viens un tāds pats: divi stari interferē un veido režģi, trešais stars difragē šajā režģī radot ceturto (konjugēto) staru. Apskatīsim 2.1. att.: Stari E_1 un E_3 ieraksta caurlaidības režģi, bet stari E_3 un E_2 atstarošanas režģi.



2.1. att. Dinamisko hologrammu ieraksta shēma ar četru viļņu mijiedarbi

Vilnis E_4 veidojas viļņu E_1 un E_2 difrakcijas rezultātā ierakstītos režģos [153].

Savukārt E_1 difragē atstarošanas režģī, bet E_2 caurlaidības režģī. Rezultātā parādās E_4 , kuram viļņu fronte ir konjugēta pret stara E_3 viļņu frontes, t.i. $\vec{\mathbf{k}}_3 = -\vec{\mathbf{k}}_4$; $\psi_3 = -\psi_4$.

2.1. Skaidrojums ar režģiem

Šo kvantitatīvo skaidrojumu aplūkosim balstoties uz avotu [22]. Visus četrus viļņus var izteikt ar vienādojumiem

$$E_m(r, t) = \frac{1}{2} A_m(z) \exp[i(\vec{\mathbf{k}}_m \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega t)] + k.s. \quad (2.1)$$

kur $m=1,2,3,4$. Relatīvās dielektriskās caurlaidības modulācija, kas rodas E_4 un E_1 interferences rezultātā var tikt aprakstīta ar izteiksmi

$$\varepsilon(x, z) = \varepsilon + \chi^{(3)} A_1 A_4^* \exp[i(\vec{\mathbf{k}}_1 - \vec{\mathbf{k}}_4) \cdot \vec{\mathbf{r}}] + k.s. \quad (2.2)$$

Šeit ε ir vidēja kompleksā relatīva dielektriskā caurlaidība, saistīta ar laušanas koeficientu n un absorbcijas koeficientu α . Amplitūdu $A(z)$ izmaiņas var aprakstīt ar viļņu vienādojumu [22, 153]

$$\nabla^2 E + \varepsilon(x, z) k^2 E = 0, \quad (2.3)$$

kur $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ir viļņa skaitlis, bet λ ir viļņa garums vakuumā.

Ieliekot izteiksmes (2.1) un (2.2) vienādojumā (2.3), dabūsim:

$$\frac{dA_3}{dz} = -\frac{ik}{2n} (\varepsilon - n^2) A_3 - \frac{ik}{2n} \chi^{(3)} A_1 A_2 A_4^*. \quad (2.4)$$

Atvasinot (2.4), tikai locekli ar reizinātājiem $\exp[i(\vec{\mathbf{k}}_3 \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega t)]$ tiek ņemti vērā un tiek izmantots Bregu-Vulfa nosacījums $\vec{\mathbf{k}}_3 = \vec{\mathbf{k}}_1 + \vec{\mathbf{k}}_2 - \vec{\mathbf{k}}_4 = -\vec{\mathbf{k}}_4$. A_3 mainās lēni ar z , tāpēc otrais atvasinājums tiek ignorēts. z -virziens ir paralēls $\vec{\mathbf{k}}_4$. Viļņu vektoru absolūtie lielumi ir vienādi ar $k_m = nk$, kur n ir laušanas koeficients. Pieņemot $\varepsilon - n^2 \approx \frac{in\alpha}{k}$, kur α ir absorbcijas koeficients, dabūsim:

$$\frac{dA_3}{dz} = \frac{\alpha}{2} A_3 - i\kappa A_4^*. \quad (2.5)$$

Šeit $\kappa = \frac{\pi}{\lambda n} \chi^{(3)} A_1 A_2$.

Kad vilnis E_3 izplatās nelineārajā materiālā, tas veido papildus režģus interferējot ar E_1 un E_2 virzot difragētus viļņus \vec{k}_4 virzienā. Amplitūdas izmaiņas tiek nosacītas līdzīgi (2.5) [22]:

$$\frac{dA_4}{dz} = \frac{\alpha}{2} A_4 - i\kappa A_3^*. \quad (2.6)$$

2.2. Skaidrojums ar nelineāro polarizāciju

Viļņi E_1, E_2, E_4 (2.1) inducē kubisku polarizāciju [138, 141, 146]

$$P^{NL}(\omega = \omega + \omega - \omega) = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(3)} A_1 A_2 A_4^* \exp[i(\omega t + k_3 z)] + k.s. \quad (2.7)$$

Tāpēc, ka $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_4 = \vec{k}_3$, polarizācijas vilnim P^{NL} ir konstanta fāze attiecībā pret viļņa E_3 , t.i. P^{NL} un E_3 ir saskaņoti fāzē. Elektriskā lauka E_3 amplitūda tiek izteikta ar nehomogēnu viļņu vienādojumu

$$\nabla^2 E_3 - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E_3}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{NL}, \quad (2.8)$$

Kombinējot (2.1), (2.7), (2.8) un pielietojot tādus pašus tuvinājumus, ka 2.1. apakšnodaļā dabūsim (2.5) un (2.6) [22].

2.3. Atstaroto un caurgājušo viļņu amplitūdas fāzes videi

Saistīto viļņu vienādojumu atrisinājums [138, 141, 146], pieņemot, ka staru intensitātes nemainās, t.i. \mathcal{G} ir konstante, kas ir proporcionālā laušanas koeficienta modulācijas amplitūdai un atmetot absorbciju ($\alpha = 0$), izskatās sekojoši:

$$A_3(z) = \frac{\cos|\mathcal{G}|z}{\cos|\mathcal{G}|L} A_3(L) - i \frac{\mathcal{G} \sin|\mathcal{G}|(z-L)}{|\mathcal{G}| \cos|\mathcal{G}|L} A_4^*(0), \quad (2.9)$$

$$A_4(z) = i \frac{|\mathcal{G}| \sin|\mathcal{G}|z}{\mathcal{G}^* \cos|\mathcal{G}|L} A_3^*(L) + \frac{\cos|\mathcal{G}|(z-L)}{\cos|\mathcal{G}|L} A_4(0). \quad (2.10)$$

Šeit $A_4(0)$ un $A_3(L)$ ir viļņu E_4 (signāla vilnis) un E_3 (atstarotais vilnis) amplitūdas tiem atbilstošās ieešanas plaknēs ($z=L, z=0$). Atstarotā viļņa amplitūda ir:

$$A_3(0) = \left(\frac{i\mathcal{G}}{|\mathcal{G}|} \tan|\mathcal{G}|L \right) A_4^*(0). \quad (2.11)$$

Atstarotais lauks $A_3(0)$ ir proporcionāls $A_4(0)$ lauka kompleksi saistītam lielumam [22].

Vienādojums (2.11) rāda, ka pie $\frac{\pi}{4} < |\vartheta|L < \frac{3\pi}{4}$ atstarota kūļa intensitāte pārsniedz ienākoša kūļa intensitāti. Signāla vilnis tiek pastiprināts saskaņā ar izteiksmi

$$A_4(L) = \frac{A_4(0)}{\cos|\vartheta|L}. \quad (2.12)$$

Divu kūļu jaudas ir vienādas ar:

$$P_3(z) = P_4(L) \sin^2|\vartheta|(z-L) \quad (2.13)$$

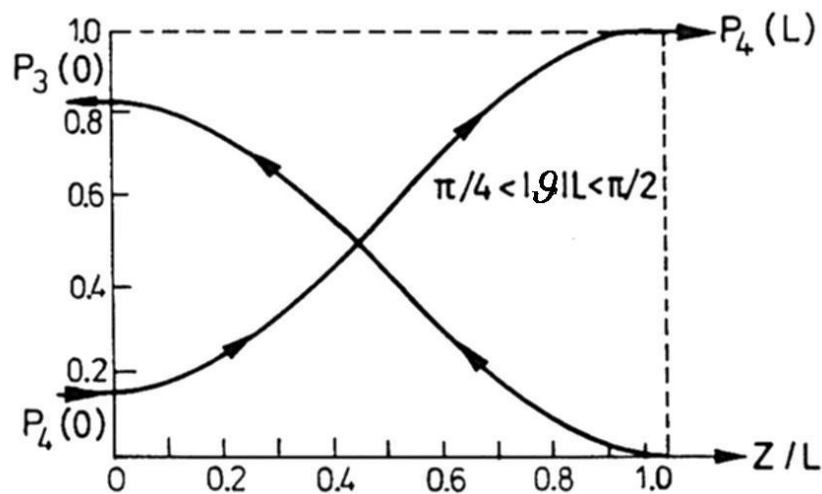
$$P_4(z) = P_4(L) \cos^2|\vartheta|(z-L) \quad (2.14)$$

Pilnā jauda $P_3 + P_4$ ir vienāda materiālā:

$$P_4 = \frac{P_4(0)}{\cos^2|\vartheta|L} = P_3(z) + P_4(z) \quad (2.15)$$

Jaudas sadalījums signāla pastiprināšanai starp signāla un atstarota kūļiem ir parādīts 2.2. att.

$$\frac{P_4(L)}{P_4(0)} = \frac{1}{\cos^2|\vartheta|L} = 6. \quad (2.16)$$



2.2. att. Ienākošā signāla P_4 un atstarotā signāla P_3 aprēķinātā atkarība no z četrus viļņu mijiedarbes ierīcē

Parametrs $|\vartheta|L$ ir izvēlēts tā, lai atstarotais kūlis tika pastiprināts [22].

Tādā kārtā četrus viļņu mijiedarbe ne tikai ļauj invertēt viļņu fronti, bet arī veikt signālu (piemēram, attēlu) pastiprināšanu.

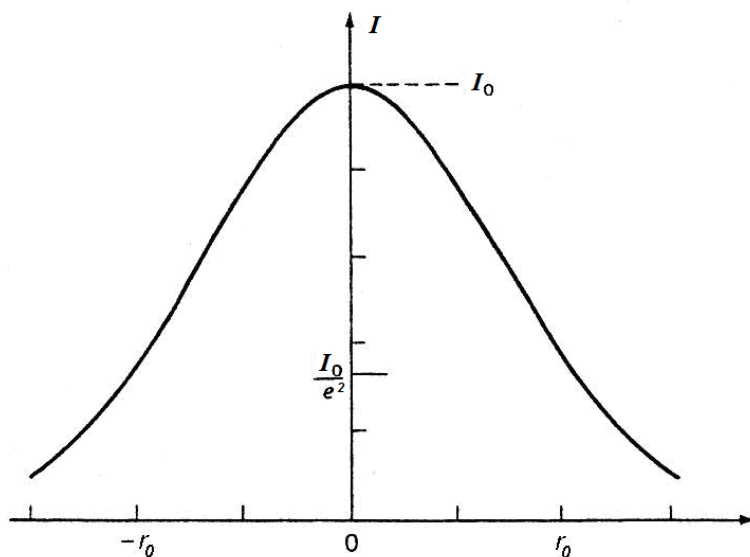
3. LĀZERSTARU FOKUSĒŠANA

Jebkurai optiskai sistēmai eksistē galīga fokusēšanas robeža, ko nosaka difrakcija. To sauc par difrakcijas robežu. Difrakcijas robeža nosaka fokusēta gaismas staru kūļa šķērsriezuma minimālo laukumu un maksimālo intensitāti. Staru kūli ar minimāliem izmēriem var izveidot fokusējot kūli, kurā jaudas sadalījums šķērsriezuma plaknē pakļaujas Gausa likumam. Gausa kūļu īpašība ir tas, ka relatīvais intensitātes sadalījums šķērsriezumā nemainās atkarībā no attāluma no iežmaugas lāzera rezonatorā. Bez tam Gausa kūļos viļņa fāze ir vienāda visos šķērsriezuma punktos. Šī koherentu vienfāzes Gausa kūļu īpašība ļauj safokusēt tos plankumos samērojamos ar viļņu garuma kārtas izmēriem atšķirībā no nekoherentas gaismas kūļiem, ar kuriem principiāli nevar sasniegt līdzīgus rezultātus [154].

TEM₀₀ modas lāzera kūlim piemīt Gausa intensitātes sadalījums, kad

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right), \quad (3.1)$$

kur I_0 - gaismas intensitāte kūļa centrā, r_0 - kūļa rādiuss punktā, kur amplitūda samazinās e reizēs un intensitāte samazinās e^2 reizes, salīdzinot ar vērtībām centrā (sk. 3.1. att.).



3.1. att. Gausa kūlis ar diametru $2r_0$ un maksimālo intensitāti I_0

[33]

Lielums $2r_0$ ir lāzestara diametrs, kurš modai TEM_{00} iekļauj 86,5% no pilnas jaudas kūlī. Gausa staram izplatoties, tā telpiskā forma paliek nemainīga atšķirībā no augstākās kārtas modām, kuras nesaglābā sākotnējo telpisko intensitātes sadalījumu.

Kūļa iežmaugas rādiuss rezonatorā (sk. 3.2. att.) ir vienāds ar

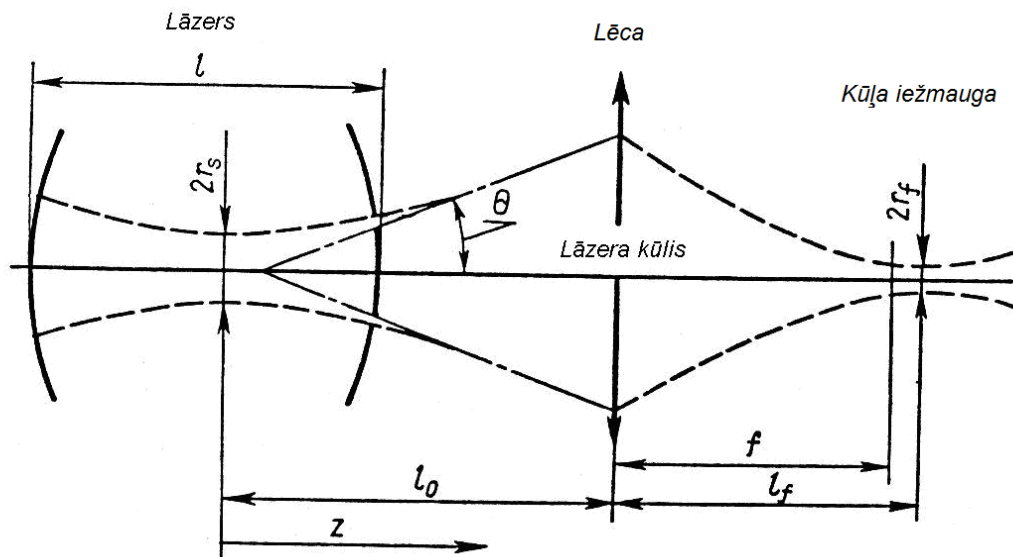
$$r_s = \sqrt{\frac{\lambda l}{4\pi}}. \quad (3.2)$$

Ar attālumu no šauruma TEM_{00} modas kūļa rādiuss palielinās un attālumā z sasniedz

$$r_z = r_s \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi r_s^2}\right)^2}. \quad (3.3)$$

Lāzera stara izkliedēšanās tiek atkarīga no optiskā rezonatora parametriem: spoguļu liekuma rādiusiem un attāluma starp spoguļiem. Tālajā zonā ($z \gg \frac{\pi r_s^2}{\lambda}$) izkliedēšanās modai TEM_{00} tiek nosacīta ar izteiksmi

$$\Theta = \frac{\lambda}{\pi r_s}. \quad (3.4)$$



3.2. att. Lāzera starojuma fokusēšanas shēma [154]

Fokusējot TEM_{00} kūlī ar ideālu lēcu, kura atrodas attālumā l_0 no kūļa iežmaugas rezonatorā r_s , pie $l_0 > f$ var sasniegt minimālu fokusēta kūļa diametru $2r_f$:

$$\frac{1}{r_f^2} = \frac{1}{r_s^2} \left(1 - \frac{l_0}{f}\right)^2 + \frac{1}{(f\Theta)^2}, \quad (3.5)$$

kur f - lēcas fokusa attālums, Θ - fokusēta kūļa diverģences leņķis.

Fokusēta stara diametrs samazinās ar l_0 palielināšanas, ka arī ar lēcas fokusa attāluma un kūļa diverģences samazināšanas. Šie nosacījumi ir spēkā izmantojot bezaberācijas fokusējošas sistēmas.

Attālums l_f no lēcas līdz fokusēta kūļa iežmaugai ir aprēķināts sekojošā veidā [154]:

$$l_f = f + \frac{f^2(l_0 - f)}{(l_0 - f)^2 + \left(\frac{r_s}{\Theta}\right)^2}. \quad (3.6)$$

Vēl viens fokusēta kūļa svarīgs parametrs ir fokusa dziļums, kas ir attālums no fokusēta stara šauruma plaknei līdz plaknei, kur notiek nosacīta kūļa diametra palielināšana. Piemēram, diametra palielināšana par 10% salīdzinot ar $2r_f$ atbilst nobīdei no šauruma plaknei gar kūļa ass par

$$z_f = \pm 0,46 \frac{\pi r_f^2}{\lambda}. \quad (3.7)$$

Dažreiz fokusa dziļums tiek definēts kā attālums no šauruma plaknei līdz plaknei, kur starojuma intensitāte gar kūļa ass samazinās līdz pusei no maksimālas fokusā. Šajā gadījumā

$$z_f = \pm \frac{\lambda f^2}{\pi r_l^2}, \quad (3.8)$$

kur r_l ir kūļa rādiuss pirms lēcas.

Lāzera kūlis, kurš satur augstākas kārtas modas TEM_{mn} (m vai $n > 1$) var būt ar vienu vai vairākām modām. Daudzmodu gadījumā summārais gaismas lauka sadalījums būs atsevišķo modu gaismas lauku summa. Tādam kūlim (atkarībā no TEM_{00}) ir sarežģītāka struktūra un lielāks diverģences leņķis, kas izraisa diametra palielināšanās fokusā.

Fokusējošo sistēmu īpašības stipri pasliktina lēcas aberācijas. Monohromatiskam kolimētam lāzerstaram, kas izplatās lēcas ass virzienā, vislielāko kropļojumu ienes sfēriskā aberācija. Sfēriskā aberācija ved pie tā, ka stari no punktveida avota krīt uz lēcu dažādos attālumos no lēcas ass un nesaiet fokusā kopā vienā punktā. Rezultātā punkta attēls izskatās, kā aplis ar neskaidrām robežām. Sfēriskās aberācijas rezultātā fokusēta stara rādiuss palielinās salīdzinot ar vērtību noteikto pēc formulas (3.6) par lielumu

$$\delta_{sf.ab.} = K_{sf.ab.} \frac{r_l^3}{f^2}, \quad (3.9)$$

kur $K_{sf.ab.}$ ir konstante, kas ir atkarīga no lēcas formas un materiāla [154]. Dažādas konstantes K vērtības ir dotas 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Konstantes K vērtības dažiem materiāliem un lēcas formām

Materiāls	Laušanas koeficients	Lēcas forma	$K_{sf.ab.}$
KCl	1,46	Plakani-izliekta	$23,50 \cdot 10^{-2}$
ZnSe	2,40	Menisks	$3,12 \cdot 10^{-2}$
GaAs	3,27	Menisks	$1,39 \cdot 10^{-2}$

4. AMORFIE HALKOGENĪDU PUSVADĪTĀJI

Amorfais stāvoklis ir ciets vielas stāvoklis, kam piemīt mehānisku, elektrisku, optisku u. c. īpašību izotropija un kam nav noteiktas kušanas temperatūras. Tas ir nosacīts ar tālās kārtas neesību, kas ir kristāliem raksturīga visos virzienos viena un tā paša struktūras elementa stingra atkārtotāšanās simtiem un tūkstošiem periodu posmā. Bet amorfām vielām ir tuvā kārtība, kura eksistē molekulu mēroga attālumos (pirmā koordinācijas sfēra) [167].

Par amorfiem pusvadītājiem sauc amorfas vielas, kurām ir pusvadītāju īpašības. Izdala kovalentus (amorfus Ge, Si, InSb, GaAs u. c.) halkogenīdu (piemēram, As_2S_3 , $As_{31}Ge_{30}Se_{21}Te_{18}$), oksīdu (piemēram, $V_5O_5-P_2O_5$) amorfus pusvadītājus un dielektriskas kārtiņas (SiO_x , Al_2O_3 , Si_3N_4 u. c.) [167]. Vispārīgais amorfu pusvadītāju skaits ir ļoti liels [18]. Šo skaitu vēl palielina dažādu to kompozīciju un sajaukumu eksistence. Hologrammu ierakstam galvenokārt izmanto amorfos halkogenīdu pusvadītājus As_2S_3 vai As_2Se_3 ar halogenīdu, telūra, selēna vai sudraba piejaukumiem. (Par halkogeniem sauc IV periodisko sistēmas ķīmiskus elementus: skābekli, sēru, selēnu, telūru. Halkogenu savienojumi ar elektropozitīvākiem ķīmiskiem elementiem ir halkogenīdi - oksīdi, sulfīdi, selenīdi, telurīdi.) Amorfos cietos ķermeņos neeksistē trīsdimensiju periodiskums. Šajos savienojumos saglabājas tikai tuvā sakārtotība, kas eksistē tikai 10 - 20 angstrēmu attālumā. Amorfi savienojumi vispār ir nepietiekami izpētīti, it sevišķi no optiskās informācijas ieraksta viedokļa.

4.1. Struktūra un optiskās īpašības

Amorfu pusvadītāju uzbūves struktūras pamatā ir dažāda sastāva stiklveidojošas vielas. Halkogenīdi ir skābekļa ķīmiskie analogi elementu periodiskajā sistēmā. Ceturtās grupas elementiem (S, Se, Te, O) raksturīga ārējā elektronu apvalka līdzība, kas nosaka to vienādo valenci. Tā rezultātā S, Se, Te ar metāliem veido savienojumus, kas ir analogi šo metālu oksīdiem: sulfīdi, selenīdi un telurīdi. Halkogenīdu pusvadītājiem ir elektronu vadītspēja, tās lielums $10^{-13} - 10^{-16} \Omega^{-1}m^{-1}$. Šie stikli var sastāvēt no divām, trim vai vairākām komponentēm. Amorfiem pusvadītājiem atšķirībā no kristāliskajiem ir lielāks optiskās caurlaidības diapazons (aptuveni no 1 līdz 25 μm). To caurspīdības maksimums atrodas infrasarkanajā diapazonā [161]. Spektra absorbcijas robeža ir stipri atkarīga no sastāva komponentu attiecībām. Iespēja vadīt caurlaidības spektru un skaidri izteiktā optiskas caurlaidības robeža ļauj izgatavot no halkogenīdu materiāliem gaismas filtrus ar noteiktiem parametriem. Amorfu pusvadītāju raksturīga īpašība istabas temperatūrā ir to caurlaidība optiskajā diapazonā [161].

Tas norāda uz elektronu aizliegtās zonas eksistenci un optiskā absorbcijas mehānismu līdzību amorfiem un kristāliskajiem pusvadītājiem. Halkogenīdu stikliem ir raksturīga fotovadītspēja. Šī parādība tika aprakstīta [157]. Pētījumi parādīja, ka virknei halkogenīdu stikliem piemīt iekšējais fotoefekts.

Amorfu pusvadītāju īpašības ir saistītas ar elektronu enerģētisku spektru īpašībām. Pateicoties tuvās kārtas eksistencei, iespējams aptuvenus amorfas (nesakārtotas) struktūras apraksts zonu teorijas terminos. Struktūras nesakārtotība noved pie papildus atļauto stāvokļu parādīšanas, kuru blīvums krīt pakāpeniski aizliegtajā zonā, veidojot stāvokļu blīvuma „astes”. Elektronu stāvokļi „astēs” dalās lokalizētos un delokalizētos stāvokļos. Robežas starp tiem saucas par kustīguma malām. Attālums starp kustīguma malām ir kustīguma aizliegta zona [167].

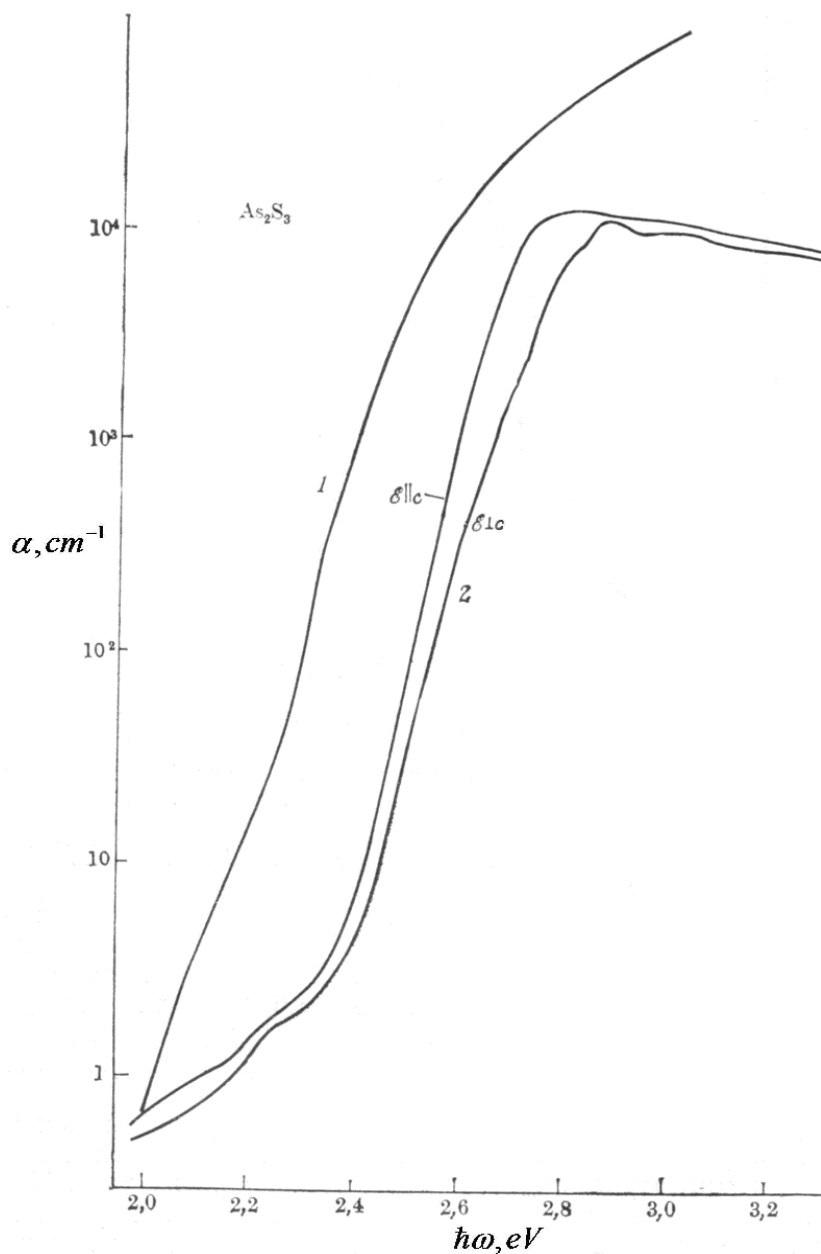
Enerģētiskā robeža starp lokalizētiem un delokalizētiem stāvokļiem tiek saukta par kustīguma sliksni. Tas spēlē atļautās zonas „elektriskās” robežas lomu [167].

Amorfos pusvadītājos veidojas elektronu stāvokli aizliegtajā zonā. Stāvokļu blīvums nekļūst vienāds ar nulli atļauto zonu robežās, bet monotoni mazinās aizliegtas zonas dziļumā, parasti eksponenciāli. Stāvokļu blīvuma „aste” aizliegtajā zonā parādās kā starpzonu optiskā absorbcija, kura nepārtraucas uzreiz pēc fotona enerģijas samazināšanas zemāk par aizliegtas zonas enerģiju, bet pakāpeniski krīt kopā ar fotona enerģijas samazināšanu. Rezultātā „optiskas” zonu robežas nav stingras.

Optisko absorbciju amorfos pusvadītājos apraksta Urbaha likums. Urbaha likums ir absorbcijas koeficienta eksponenciāla atkarība no frekvences dažādos cietos ķermeņos tuvu pie optiskas absorbcijas malas (4.1. att.), t. i. frekvenču apgabalā $\omega < \frac{E_g}{\hbar}$, kur ω ir gaismas frekvence, E_g ir aizliegtas zonas platums un \hbar ir Diraka konstante.

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{-\gamma(E_g - \hbar\omega)}{k_B T} \right], \quad (4.1)$$

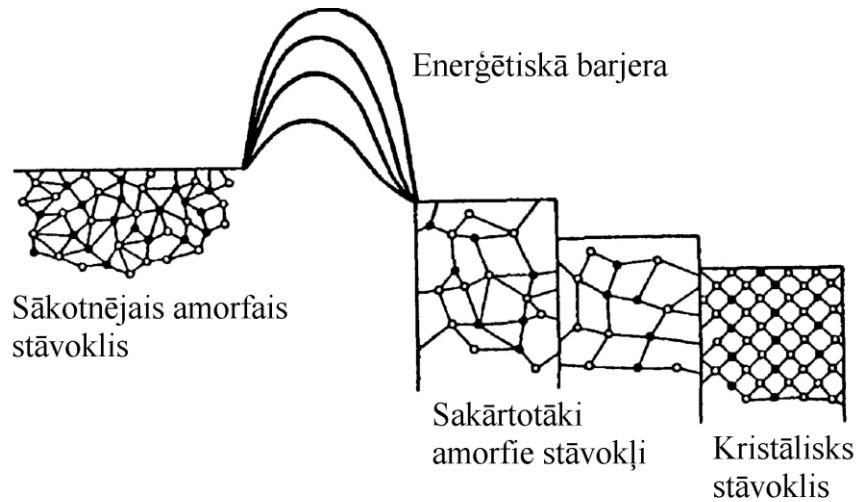
kur α_0 - lēni mainīga frekvences funkcija, k_B - Bolcmana konstante, T - absolūta temperatūra virs kādam kritiskam lielumam, γ - konstante [161]. Urbaha likuma pamatā ir elektronu mijiedarbe ar fononiem. Lai izpildītu starpzonu pāreju, elektronam jāsaņem noteikta enerģija. Vienu daļu no tās elektrons saņem no fotona un otru no fononiem [167].



4.1.att. Amorfa (1) un kristāliska (2) As_2S_3 optiskas absorbcijas malas pie istabas temperatūras [68]

4.2. Fotoinducētie procesi amorfajos pusvadītājos

Hologrāfiskā ieraksta veikšanai amorfos pusvadītājos izmanto fāžu pārejas. Divu fāžu (piemēram, amorfas un kristāliskas) īpašības stipri atšķiras un tādēļ tās var izmantot informācijas ierakstam, pie tam ar ļoti augstu signāls/troksnis attiecību. Amorfos pusvadītājos fāžu pāreju realizāciju var sasniegt dažādos veidos. (sk. 4.2. att. [172]).



4.2. att. Inducēto fāzu pāreju shēma amorfos pusvadītājos [172]

Optiskais ieraksts amorfos pusvadītājos pamatojas galvenokārt uz viena un tā paša materiāla amorfā un kristāliskā stāvokļa divu optisko parametru - optiskās caurlaidības un laušanas koeficienta atšķirībām. Piemēram, As-Te-Ge savienojumam pārejot no kristāliska stāvokļa uz amorfu, būtiski palielinās gaismas caurlaidība. As_2S_3 savienojumos notiek absorbcijas robežas nobīde. Bet GeTe laušanas koeficients mainās no 5,5 kristāliskā stāvoklī uz 4,2 amorfā stāvoklī. Pārejot no amorfā stāvokļa uz kristālisku, būtiski mainās arī citi savienojuma parametri: režģa konstante (tuvinājumā, kādā par to var runāt amorfā stāvoklī), blīvums, pretestība, pretestības temperatūras koeficients, fotovadītspēja u. c. 4.1. tabulā var redzēt īpašības dažiem materiāliem. Optiskajam ierakstam izmanto sešas metodes [172]:

- 1) Amorfās vielas kristalizācija.
- 2) Kristāla termoamorfizācija.
- 3) Fotoķīmiskās pārvērtības sistēmā halkogenīds – metāls.
- 4) Ieraksts “amorfā fāze 1 – amorfā fāze 2”.
- 5) Amorfās vielas iztvaicēšana.
- 6) Kārtnu fotoelektroķīmiskā kodināšana.

Pirmie četri veidi ir reversīvi (atgriezeniski). Ar tiem iespējams vairākkārtīgs ieraksts un dzēšana. Amorfū kārtnu kristalizācija, kuru izraisa apgaismojums un kuru izmanto informācijas ierakstam, ir unikāls fizikālais efekts, kura mehānisms līdz šim pilnībā nav noskaidrots. Saskaņā ar hipotēzi kristalizācija notiek tiešas gaismas iedarbības rezultātā nevis gaismas izraisītas materiāla sasilšanas dēļ.

Halkogenīdu pusvadītāju īpašības

 $(T_g$ ir stiklošanas temperatūra amorfiem materiāliem) [110]

Materiāls	Blīvums, g/cm ³	Kušanas temperatūra, K	Aizliegtas zonas platums, eV	Laušanas koeficients $n(\lambda)$	λ , nm
As ₂ S ₃ (monokl.)	3,48	585	2,6	$n_1 = 3,20$ $n_2 = 2,80$ $n_3 = 2,55$	620 620 620
α -As ₂ S ₃ (amorf.)	3,14 – 3,20	453 (T_g)	2,4	2,42	820
As ₂ Se ₃	4,8	633	2,2	$n_1 = 3,24$ $n_2 = 2,80$	632,8
α -As ₂ Se ₃ (amorf.)	4,55 – 4,62	488 (T_g)	1,8	2,77	1200

Kristāliskās fāzes esamību apstiprina rentgenstaru difrakcija un elektronu mikroskopija [172]. Piemēram, darbā [16] ar elektronu mikroskopa palīdzību izpētītas struktūras izmaiņas Te₈Ge₁₅As₄ materiālā He-Ne vai Ar⁺ lāzera stara ietekmē. Apstarotajos materiāla apgabalos tika novērota kristalītu veidošanās, kuri izzuda apstarojot atkārtoti citā (dzēšanas) režīmā. Šajos apstarotajos apgabalos izmainījās plēves optiskas īpašības (caurlaidība, atstarošana), ko var izskaidrot ar plēves morfoloģijas izmaiņām. Pāreju no amorfa stāvokļa uz kristālisku stāvokli izraisa elektronu-caurumu pāru veidošanās gaismas absorbcijas rezultātā [25]. Tas nozīmē, ka atgriezeniskā optiskā kristalizācija notiek tieši gaismas impulsa laikā, nevis pēc tam. Elektronu-caurumu pāru veidošanās ir visefektīvākā, absorbējot fotonus ar augstu enerģiju. Tad apstarošana noved pie divkārša rezultāta [172]:

- 1)Gaismas radīto lādiņnesēju rekombinācijas (tas paaugstina temperatūru un palielina atomu kustīgumu),
- 2)Efektīvas starpatomu saišu vājināšanās, ko izraisa lādiņnesēju veidošanās.

Darbā [172] ir parādīts, ka amorfa selēna kristalizācijas ātrums palielinās gaismas iedarbības rezultātā. Taču manāms kristalizācijas efekts parādās tikai iedarbojoties uz selēnu ar gaismu ar viļņa garumu mazāku par 560 nm. Acīmredzot šāds starojums spējīgs saraut selēna virknes molekulas, saīsinot tās un veicinot vielas kristalizāciju. Darbā [25] ir novērots un izpētīts ātrais

plānu amorfu pusvadītāju plēvju $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$ kristalizācijas process, iedarbojoties uz plēvi ar īsiem lāzera gaismas impulsiem (514,5 nm, impulsa ilgums 1 -16 μs). Kristalizāciju pavadīja strauja optiskās caurlaidības izmaiņa. Pētot ieraksta dzēšanas procesu, tika novērots, ka ieraksta laikā kristalizētajos apgabalos, tos atgriežot amorfa stāvoklī ar gaismas impulsa palīdzību, tajos neveidojās kristalīti, tas ir, laiks, kas nepieciešams siltuma disipācijai pēc dzēšanas impulsa ir pārāk mazs, lai apkārtējais amorfs materiāls kristalizētos termiskā ceļā. Kristalizāciju pamatā lieto binārajam ierakstam.

Hologrāfiskā ieraksta veikšanai galvenokārt izmanto dažādus fotofizikālus procesus pusvadītāju amorfā fāzē (bez pārejas uz kristālisko fāzi). Lai sasniegtu augstu difrakcijas efektivitāti (DE) nepieciešams veikt fāzes hologrammu ierakstu, bet tas būtiski ierobežo hologrāfijā izmantojamo materiālu klāstu. Efektīvs fāzes hologrammu ieraksts ir veikts arsēna sulfidā un selenidā, germānija teluridā, selēna-telūra plēvēs un halkogenīda-metāla sistēmās [2]. Citos materiālos hologrāfiskais ieraksts ir saistīts galvenokārt ar caurlaidības izmaiņām. Fāzes hologrammu ieraksts acīmredzot saistīts ar noteiktām materiāla struktūras izmaiņām gaismas ietekmē. Šīs izmaiņas pietiekoši efektīvas ir, piemēram, As_2S_3 materiālā, kurā maksimālā DE pārsniedz 80 % [109]. Pievienojot šim savienojumam germāniju, DE strauji samazinās. Hologrāfiskā ieraksta efektivitāte, piemēram, tam pašam As-S savienojumam ir būtiski atkarīga no komponentu As un S procentuālajām attiecībām. Sastāva izmaiņas noved pie optiskās absorbcijas robežas nobīdes un gaismas laušanas koeficienta izmaiņas.

Samērā nesen atklāts ir amorfu pusvadītāju kārtiņu hologrāfisko ierakstu relaksācijas pašpastiprināšanās efekts. Darbā [90] eksperimentāli tika pētīts šis efekts As_2S_3 plēvēs. Eksperimenta gaitā tika konstatēts, ka režģa relaksācijas pašpastiprināšanās var sasniegt pat 18 reizes attiecībā pret sākuma difrakcijas efektivitāti. Relaksācijas pašpastiprināšanās efekts ir izskaidrots ar terminu "fenomenoloģiskais relaksācijas modelis ar periodiski sadalītu mehānisku spriegumu". Hologrammu ierakstot rodas telpiski periodisks mehāniskā sprieguma lauks struktūras fototransformācijas dēļ. Tas noved pie kinētisku daļiņu anomālas difūzijas un pie blīvuma modulācijas, kas palielina sākotnējā laušanas koeficienta modulāciju.

Izejot no hologrāfiskajiem eksperimentiem parādīts, ka amorfu pusvadītāju savienojumu izšķiršanas spēja ir ievērojami augstāka, aptuveni 10^4 līn/mm [18]. Ir novērota arī izšķiršanas spējas atkarība no ekspozīcijas lieluma. Bez tam ierakstītā attēla kvalitāti iespējams uzlabot, kārtiņas termiski apstrādājot.

Amorfajos pusvadītājos ierakstītās informācijas izdzēšana visos gadījumos saistās ar materiāla sasildīšanu līdz stiklošanās temperatūrai. Ierakstīšanas un dzēšanas ātrumi ir

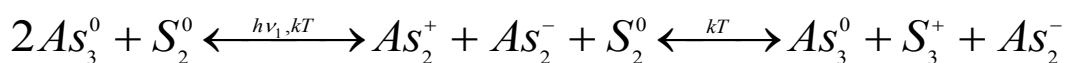
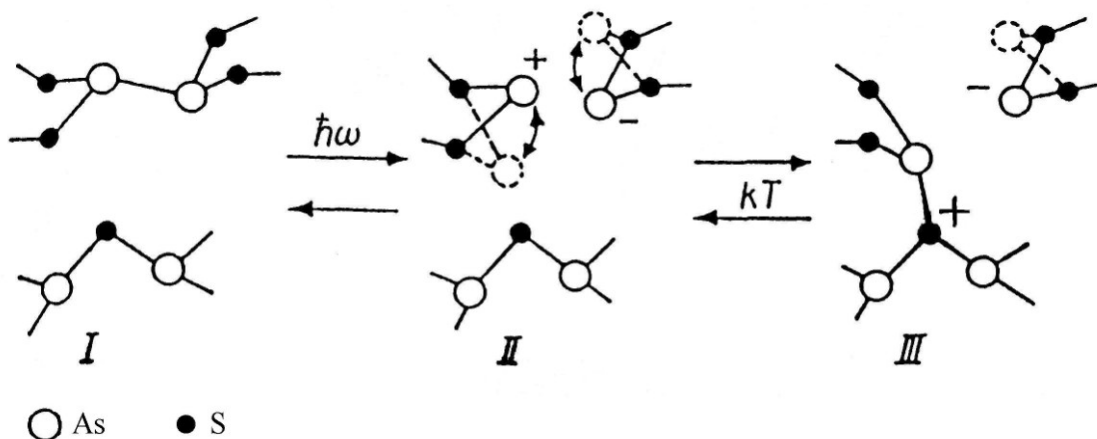
savstarpēji saistīti. Ir iespējams veikt relatīvi ātru ierakstu, bet tam sekos daudz ilgāks dzēšanas process. Tādā veidā amorfu pusvadītāju izmantošana, piemēram, operatīvajās atmiņās iekārtās saistītas ar fizikāliem ierobežojumiem. Tādēļ nepieciešami tālāki hologrāfiskā ieraksta materiālu meklējumi.

4.3. Hologrāfiskā ieraksta mehānismi amorfu pusvadītāju kārtiņās

Ir zināmi daži fotojutības mehānismi, kuri var būt izmantoti hologrāfiskajām ierakstam. Tie ir fotoinducētas struktūras izmaiņas, relaksācijas struktūras izmaiņas, lokalizēto stāvokļu pārlādēšanas, fotoinducēta anizotropija [76, 78].

Galvenais ieraksta mehānisms stabilam hologrāfiskajam ierakstam halkogenīgu amorfo pusvadītāju kārtiņās ir fotoinducētas struktūras izmaiņas. Ir zināms, ka tas ir metastabilas atomu nobīdes fotoinducētas ķīmisko saišu saraušanas dēļ [110, 78]. Tās nobīdes ir iespējamās tāpēc, ka atomu režģis nav ciets un nekustīgs kā kristālam. Tam ir relatīvi mazs koordinācijas skaitlis Z . Atomu struktūras elastīguma nosacījums ir $Z < 2,40 \pm 0,06$ [60]. As_2S_3 kārtiņai $Z = 2,4$ [134]. Efektīvām fotoinducētas struktūras izmaiņām ir nepieciešams starojums ar kvantu enerģijām, kuras ir vienādas vai pārsniedz vielas aizliegto zonu. [110]. Šis process izpaužas kā optiskā blīvuma, laušanas koeficienta, biezuma, blīvuma, mikrociētības un izšķīdināšanas ātruma izmaiņas. Atomu struktūra mainās tuvajā un vidējā kārtībā [110, 112]. Fotoinducētas struktūras izmaiņas ir atrastas arī As_4S_4 polikristāliskās kārtiņās, As_2Se_3 , GeSe_2 , deformētos kristālos un pulveros [6, 7].

Darbā [108] ir aplūkotas amorfu As_2S_3 kārtiņu fotoinducētās strukturālās izmaiņas lāzera gaismas ietekmē materiālam pārejot no viena amorfa stāvokļa uz citu amorfu stāvokli. Infrasarkanās spektroskopijas pētījumos konstatēts, ka fotoinducētās strukturālās izmaiņas galvenokārt rada fotoinducētu As-As saišu pārraušanu, kam seko As-S saišu rašanās (sk. 4.3. att.). Relaksācijas struktūras izmaiņas notiek visos nekristāliskos materiālos termodinamiskas nestabilitātes dēļ [63]. Pēc termiskās uzklāšanas amorfā pusvadītāju kārtiņā saglabājas papildus enerģija topoloģiskas struktūras nekārtības dēļ (kropļojumi saišu leņķos un garumos), atomu sastāva un telpiskas neviendabības (poras, dobumi) dēļ. Uzglabātā enerģija samazinās ar laiku. Relaksācijas struktūras izmaiņu pamatā ir iekšējais mehāniskais spriegums, kurš parādās termiskās uzklāšanas procesā un samazinās relaksācijas gaitā.



4.3. att. Struktūras fototransformācija amorfajos pusvadītājos (a-As₂S₃ piemērs)

Augšējie indeksi apzīmē atomu elektriskus lādiņus, apakšējie apzīmē atomu koordinācijas skaitļus [76].

Uzkarsējot kārtiņas līdz aptuveni 100 Celsija grādiem relaksācijas process paātrinās, bet pie istabas temperatūras tas arī ir nozīmīgs. Pie istabas temperatūras mainās tikai vidējas kārtības struktūra [76]. Tas nozīmē, ka saišu saraušanas nenotiek, mainās tikai saišu leņķi un atomu telpiskās pozīcijas. Galvenā loma As₂S₃ amorfās kārtiņās ir sēra atomiem [90, 94].

Relaksācijas struktūras izmaiņu rezultāts ir absorbcijas un biezuma samazināšanās, laušanas koeficienta, blīvuma, mikrociētības un izšķīdināšanas ātruma palielināšanās. Starojums ar kvantu enerģijām, kas pārsniedz aizliegtas zonas enerģiju, krietni samazina viskozitāti atvieglojot ar to apskatāmo procesu [76]. Pie hologrāfiska ieraksta telpiski periodisks gaismas sadalījums modulē viskozitāti un, atbilstoši, iekšējo mehānisko spriegumu.

Lokalizēto stāvokļu pārlādēšanas mehānisms arī var būt izmantots hologrāfiskajam ierakstam. Absorbcijas un laušanas koeficientu zīmes un spektrālas atkarības tiek nosacītas ar fotonu enerģiju.

Ja starojuma kvantu enerģijas pārsniedz aizliegtas zonas līmeni, tad laušanas koeficients mainās elektronu dēļ, kuri tiek noķerti parasti neaizņemtās vietās blakus valences zonas robežas. Ierakstāma režģa īpašības tiek atkarīgas no temperatūras. Eksperimentos [76] bija noteikts, ka difrakcijas efektivitāte aug ar režģa perioda palielināšanu. As₂S₃ amorfās kārtiņās D⁰, D⁺, D⁻ centri ir S₁⁰, S₃⁺, S₁⁻ atomi [37, 39].

Fotoinducētas anizotropijas parādības ir eliptiskais dihroisms un eliptiska dubultlaušana [127]. Starojums ar kvantu enerģijām, mazākam nekā aizliegtas zonas līmenis,

ir vairāk efektīvs un halkogēna atomiem ir galvenā loma šajā procesā. Notiek defektu fotoorientācija.

4.4. Fotoinducēto procesu un hologrāfiskā ieraksta īpatnības zemspraugas gaismas gadījumā

Par zemspraugas gaismu tiek saprasts starojums, kura fotonu enerģijas atbilst izteiksmei:

$$h\nu < E_g, \quad (4.2)$$

kur h ir Planka konstante, ν ir starojuma frekvence un E_g ir aizliegtas zonas platums dotajai vielai.

Hologrāfiskais ieraksts amorfās halkogenīdu pusvadītājos tiek pētīts kopš 1970. gadiem. Bet līdz 1990. gadiem ierakstam pārsvarā izmantoja gaismu ar fotonu enerģijām, kas pārsniedz vai ir vienādas aizliegtas zonas platumam (parasti 514,5 vai 488,0 nm Ar⁺ lāzeru). 1983. gadā Cukermans [133] pirmais nopublicēja rezultātus par eksperimentiem ar zemspraugas gaismas ierakstu. Viņa ideja bija palielināt parauga temperatūru (40°C - 220°C), lai samazinātu aizliegtas zonas platumu un lai aktivētu struktūras fototransformācijas. Elementāras hologrammas tika ierakstītas As₂S₃ kārtiņās ar 632,8 nm gaismu. Tika sasniegta difrakcijas efektivitāte 60%. Hisakuni un Tanaka [37] ziņoja par milzīgu tilpuma fotopalielināšanos (giant photoexpansion, *angliski*) As₂S₃ kārtiņās izmantojot fokusēto 632,8 nm gaismu ar intensitātēm $I = 10^3 - 10^4$ W/cm². 1996. gadā Tjurins ar kolēģiem [150] parādīja iespējamību ierakstīt efektīvas un stabilas hologrammas As₂S₃ kārtiņās pie temperatūrām 100°C - 150°C un pie vidējām gaismas intensitātēm (apmēram 1 W/cm²). Viņi arī piedāvāja teorētisko analīzi balstoties uz D-centru pārveidojumiem. Menengīni un Vilmēvs 1998. gadā (a-As₂S₃, $\lambda=780$ nm, pikosekunžu lāzers, $I=4 \times 10^6$ W/cm²) [64] un Jefimovs ar kolēģiem 2001. gadā ($\lambda=780$ nm, femtosekunžu lāzers, $I=4 \times 10^{11}$ W/cm²) [20] veica ierakstus ar impulsu lāzeriem. 2005. gadā [89] (un 2007. gadā [86]) mēs publicējām eksperimentu rezultātus par zemspraugu gaismas ierakstu As₂S₃ kārtiņās ar He-Ne lāzera 632,8 nm gaismu. Tika nodemonstrēta stabila ieraksta iespējamība pat pie zemām intensitātēm un istabas temperatūras.

Ierakstu ar zemspraugu gaismu var izskaidrot, izmantojot trīs mehānismus: fotoinducētas relaksācijas struktūras izmaiņas, D-centru fotoinducēta pārlādēšana un D-centru fotoinducēta reorientācija [86]. D-centru koncepciju tika ievada Mots un Deviss [68]. As₂S₃

plēvēs D^0 -centri atbilst S_1^0 vai S_3^0 atomiem, D^+ -centri atbilst S_3^+ atomiem un D^- -centri atbilst S_1^- atomiem, kur apakšējie indeksi ir koordinācijas skaitļi un augšējie ir lādiņa stāvokļi. Sēra atomu defekti galvenokārt tiek izraisīti ar zemspraugas gaismu, kura ved pie van der Waalsa saišu saraušanas. Sīkāk šie jautājumi tiek aplūkoti 8. nodaļā (Fokusētu un nefokusētu hologrāfisko režģu ieraksts α -As₂S₃ kārtiņās pie 632,8 nm).

5. AZOBENZOLA SAVIENOJUMI

Azobenzola savienojumi ir vieni no perspektīvākajiem hologrāfiskā ieraksta materiāliem, kuri tiek sekmīgi sintezēti arī RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē un kuru izpētei lielā mērā ir veltīts šis promocijas darbs. Vispirms aplūkosim vispār organiskos savienojumus, pēc tam polimērus un oligomērus, to struktūru un fotoinducētos procesus tajos.

5.1. Organisko savienojumu īpašības

Organisko savienojumu daudzveidība ir saistīta ar oglekļa specifiskām īpašībām, salīdzinot ar citiem ķīmiskiem elementiem. Ogleklis ir spējīgs savienoties ar lielāko daļu citu elementu. Šī īpašība ir saistīta ar tā gandrīz elektroneitrālo raksturu un spēju veidot kovalentas saites. Oglekļa atomi arī ir spējīgi savienoties sava starpā, veidojot dažādas oglekļa ķēdes (taisnas, sazarotas, slēgtas ciklā). Šī īpašība piemīt arī dažiem citiem elementiem, bet tie var veidot ķēdes tikai ar nelielu locekļu skaitu [168, 70, 136]. Piemēram, skābeklim ir zināmas ķēdes maksimāli no trim atomiem, slāpeklim no četriem, silīcijam no sešiem atomiem. Ogleklim, atšķirībā no pārējiem elementiem, atomu spēja savienoties viens ar otru, visticamāk, nav ierobežota. Ir zināmi lielmolekulārie savienojumi ar oglekļa ķēdēm ar tūkstošiem atomu (piemēram, polietilēns). Nosacītā organisko savienojumu sarežģītības līmenī parādās izomērijas iespēja. Dēļ tās vienam un tam pašam ķīmiskajam sastāvam atbilst dažas vielas, kuras atšķiras tikai ar telpisku uzbūvi. Neskatoties uz to, ka organisko savienojumu skaits ir liels (vairāk par 10^7 , bet neorganisko ap 10^6) un tie ir ļoti daudzveidīgi, tomēr var izdalīt kopējo raksturīgo īpašību rindu, ar kuriem organiskie savienojumi atšķiras no neorganiskiem. Gandrīz visi organiskie savienojumi (izņemot dažus) deg. Lielāka daļa no neorganiskiem savienojumiem nedeg. Organiskie savienojumi (pie istabas temperatūras un normāla spiediena) parasti ir gāzes, šķidrumi vai cietas vielas ar zemu kušanas temperatūru. Cieto organisko vielu vairākumam ir relatīvi neliels kušanas temperatūras intervāls (no istabas temperatūras līdz 400°C) [168].

Fizikālo īpašību atšķirības starp tipiskiem organiskiem un tipiskiem neorganiskiem savienojumiem ir nosacīti ar atšķirībām uzbūvē: neorganiskiem savienojumiem pārsvarā ir jonu saišu struktūra, bet organiskiem ir kovalento. Tas ietekmē arī ķīmiskās īpašības: organisko savienojumu reakcijas norīt lēnāk.

Tipiski neorganiskie savienojumi reaģē jonu veidā, kas veidojas elektrolītiskas disociācijas dēļ. Tas nosaka lielo neorganisko reakciju ātrumu, jo reakcijas laiku nosaka tikai ar pretēji lādētu jonu sadursmju skaits, kas sastāda apmēram 10^{11} sekundē. Organisko savienojumu lēnāks reakcijas ātrums tiek skaidrots ar to, ka tās parasti notiek vairākās stadijās ķēdes reakciju veidā, tādēļ prasa vairāk laika.

5.2. Organisko polimēru un oligomēru struktūra

Polimēri ir dabiskie un sintētiskie savienojumi, kuru molekulas sastāv no liela atkārtotā atomu grupu skaita, kas tiek savienotas sava starpā ar ķīmiskām vai koordinācijas saitēm un veido garas lineāras vai sazarotas ķēdes [166]. Atomu grupu, ar kuru var aprakstīt polimēra uzbūvi, sauc par virknes locekli. Atomu grupas ķēdes galos sauc par gala grupām. Polimēra molekula no virknes locekļiem, kas atkārtojas un no gala grupām tiek saukta par makromolekulu. Elementāras vielas, no kurām veidojas polimērs, sauc par monomēriem.

Atkārtotā ķēdes locekļu skaitu var mainīt plašās robežās, no desmitiem līdz desmitiem tūkstošiem. Parasti vienā polimēru paraugā ir dažāda garuma makromolekulas.

Pāreja no mazmolekulāra savienojuma uz polimēru notiek atkārtotā ķēdes locekļu skaita palielināšanas rezultātā. Līdz ar to manāmi mainās fizikālas un ķīmiskas īpašības [173], bet pēc kāda noteikta locekļu skaita n tās vairs nemainās neskatoties uz tālāko ķēžu locekļu skaita palielināšanu. No šī momenta savienojums kļūst par polimēru. Tātad polimērs ir savienojums, kas ir uzbūvēts no daudzkārt atkārtotajiem savienotiem sava starpā ar ķīmiskām vai koordinācijas saitēm locekļiem, kuru skaits ir pietiekošs īpašību kopas izpaušmei.

Pozīciju starp mazmolekulāriem savienojumiem un polimēriem aizņem vielas, kurus sauc par oligomēriem [166]. Tām piemīt īpašības, kas ir raksturīgas gan monomēriem, gan polimēriem. Ķēžu locekļu skaits oligomēriem nav liels: no dažiem līdz dažiem simtiem (apmēram 500).

Pie vienādas mazmolekulāro savienojumu un polimēru ķīmisko sastāvdaļu, pēdējiem piemīt dažas īpatnības [166]:

a) polimērs var eksistēt tikai kondensētā cietā vai šķidrā stāvoklī, pāreja gāzes stāvoklī nav iespējama bez molekulas sabrukšanas;

b) polimēru šķīdumiem piemīt augsta viskozitāte, krietni lielāka, nekā mazmolekulāru vielu šķīdumu viskozitāte;

c) polimēru šķīšanas ātrums ir būtiski mazāks un pirms izšķīšanas notiek uzbriešana. Pēc šķīdinātāja ekstrakcijas polimērs izdalās plēves veidā, nevis kristālu veidā, kā mazmolekulārie savienojumi;

d) polimērus var iegūt orientētā stāvoklī, piemēram, spiežot caur filjeru var dabūt šķiedras;

e) dažiem polimēriem (elastomēriem) ir raksturīgas lielas atgriezeniskas deformācijas, kas ir daudzkārt lielākas par mazmolekulāro materiālu elastīgām deformācijām;

f) polimēru ķīmiskās reakcijas atšķiras no analogiskām mazmolekulāru vielu reakcijām ar ātrumu un daudzu blakusreakciju esamību; polimēru īpašības var ietekmēt pat neliels reaģentu daudzums.

Polimēru specifiskās īpašības ir izriet no to struktūras īpatnībām. Zinot struktūras parametrus var zinātniski pamatoti mainīt polimēru īpašības [166].

5.3. Galvenie fotoinducētie procesi organiskajos materiālos

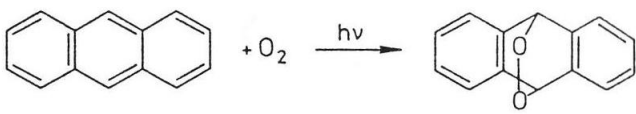
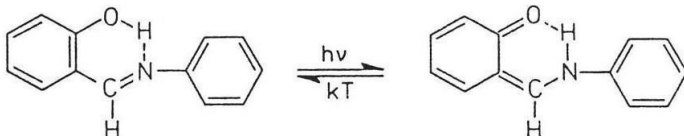
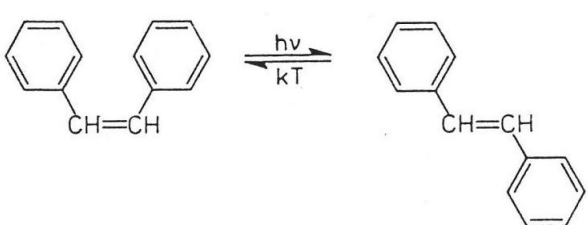
Fotoinducētie procesi organiskajos materiālos ir daudzveidīgāki nekā neorganiskajos un tiek saistīti ar sekojošiem procesiem:

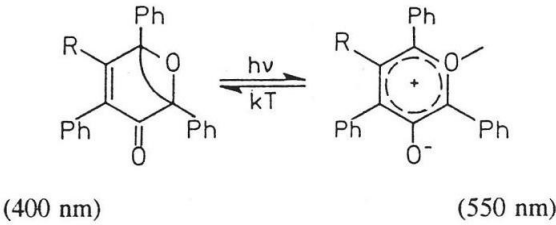
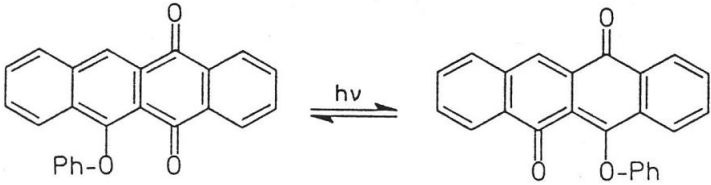
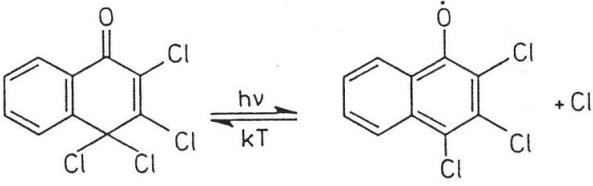
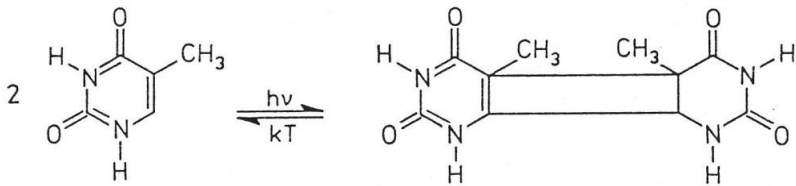
- a) elektronu fotopārnesē,
- b) protonu fotopārnesē,
- c) *trans-cis* fotoizomērizācija,
- d) π – un σ – saišu pārdale,
- e) molekulāro fragmentu fotopārgrupēšana
- f) saišu saraušana,
- h) dimerizācijas un polimerizācijas reakcijas [110, 171] (sk. piemērus 5.1. tabulā).

Eksistē plašas iespējas gaismasjutības optisko diapazonu izmaiņai izmantojot vajadzīgu savienojumu vai to cieto šķīdumu caurspīdīgā organiskajā matricā. Izvēloties attiecīgas gaismasjutīgas vielas koncentrāciju, var sasniegt labus reģistrējošus parametrus, tajā skaitā augstu difrakcijas efektivitāti [110, 171].

Raksturīgi atgriezeniski fotoinducētie procesi organiskajos savienojumos [110]

Iekavās norādīti absorbcijas maksimumi. (Turpinājums nākošā lappusē).

Reakcijas tips	Piemērs
<p>Oksidēšanas-reducēšanas reakcijas: elektrona fotopārnese molekulas robežās vai molekulas jonizācija</p>	<p style="text-align: center;">Antracēns</p> <div style="text-align: center;">  <p>(250 nm; 350 nm) (220 nm)</p> </div>
<p>Protona tautomerizācija: protona fotoinducēta pārnese molekulas robežās</p>	<p style="text-align: center;">Salicilāndanilīns</p> <div style="text-align: center;">  <p>(340 nm) (400-500 nm)</p> </div>
<p><i>Cis-trans</i> izomerizācija: optiski inducēts radikāla pagrieziens ap dubulto saiti</p>	<p style="text-align: center;">Stilbēns</p> <div style="text-align: center;">  <p>cis (280 nm) trans (480 nm)</p> </div>

<p>Valentā izomerizācija: fotoinducēta π – un σ – saišu pārdale molekulā</p>	<p>2,4,5-fenil-3-R-ciklo-pentadienoksīds</p>  <p>(400 nm) (550 nm)</p>
<p>Fotopārgrupēšanas: optiski inducētas aizvietotāju telpiskās pozīcijas izmaiņās</p>	<p>6-fenoksi-5,12-naftacehinons</p>  <p>(395 nm) (450-490 nm)</p>
<p>Fotoinducēta heterolītiska un homolītiska saišu saraušana</p>	<p>Tetrahaloro-ketonaftalīns</p>  <p>(400 nm) (525 nm)</p>
<p>Fotodimerizācija vai fotopolimerizācija</p>	<p>Timīns</p>  <p>(270 nm) (240 nm)</p>

5.4. Azosavienojumi. Elektronu donoru un elektronu akceptoru grupu nozīme

Par azosavienojumu sauc organisko savienojumu, kura sastāvā ir divu slāpekļa atomu grupa, kuri ir savienoti ar dubultsaiti un no kuriem katrs ir saistīts ar citām molekulas daļām ar C-N saiti [169]. Piemēram, azometāns $\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$ vai aromātiskais azosavienojums azobenzols $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$.

Aromātisks ir ciklisks konjugēts savienojums, kas ir termodinamiski stabilāks par analogisku neciklisku savienojumu. Tam ir lielāka saites enerģija [56]. Aromātiskie savienojumi, jeb arī ir savienojumi ar speciālām uzbūves īpatnībām – trim dubultsaitēm sešlocekļu ciklā, kā arī ar specifiskām ķīmiskajām īpašībām – dažādām aizvietošanās reakcijām, turpretī pievienošanas reakcijas šiem savienojumiem ir maz raksturīgas [70].

Savienojuma aromātiskums tiek noteikts pēc Hukkela noteikuma. Saskaņā ar to aromātisks savienojums ir slēgta plakana sistēma, kura satur $4n + 2$ π -elektronus (kur $n = 0, 1, 2, \dots$). Plakana uzbūve nodrošina π -elektronu delokalizācijas iespēju visā slēgtajā sistēmā [170].

Saišu konjugācija ir viens no svarīgākajiem atomu un saišu iekšmolekulāriem mijiedarbes veidiem. Tās pamatā ir atomu elektronu orbitālu pārklāšanās. Konjugācijas galvenā pazīme ir kopīgs π -elektronu blīvuma sadalījums konjugētā molekulārā sistēmā. Molekulās ar konjugētām dubultām saitēm π -elektroni veido vienu elektronu mākonī, kas pieder visai elektronu ķēdei. Rezultātā π -elektronu kustīgums (delokalizācijas pakāpe) palielinās un samazinās molekulas ierosināšanas enerģija [163].

Aizvietotāju pievienošana konjugācijas ķēdei (piemēram, azobenzola gredzeniem) ved pie spektroskopiska rakstura izmaiņām. Donora-akceptora sistēma (pull-push, *angliski*) raksturojas ar elektronu akceptora aizvietotāju no vienas puses un elektronu donoru aizvietotāju no otras. Tāda konfigurācija padara π -saiti par polāru, t.i. veidojas pastāvīgs elektrisks dipola moments, kas ienes savu daļu visas molekulas dipola momentā. Lielākie dipola momenti atbilst vairāk izteiktām nelineārām īpašībām [149]. Iespējami arī citi varianti kad no abām pusēm atrodas akceptori (push-push, *angliski*) vai kad no abām pusēm donori (pull-pull, *angliski*). Tipiski donori ir CH , NH_2 , Br , F , Cl , I , CH_3 , C_2H_5 , akceptori: NO_2 , CN , NO , CO , CS , CNH , CHO [36].

Priekšstati par azosavienojumu uzbūvi, saišu konjugāciju, donoriem un akceptoriem ļauj labāk izprast to spektrālās un hologrāfiskās īpašības.

Vielu hologrāfiskas īpašības lielā mērā nosaka to absorbcijas spektri. Savukārt vielu absorbcijas spektrus nosaka to molekulu enerģētisko līmeņu struktūra. Molekula absorbē gaismas enerģiju lēcienveidīgi un tikai tādu lielumu (enerģijas kvantu), kurš izraisa molekulu pāreju no pamatstāvokļa uz ierosināto. Pilna molekulas enerģija sastāv no tās griešanas enerģijas E_{gr} , svārstību enerģijas E_{sv} un no elektronu enerģijas E_e .

$$E = E_{gr} + E_{sv} + E_e \quad (5.1)$$

Šajā summā vislielākā daļa ir elektronu enerģija [152, 163]. Ja apzīmē molekulas enerģiju pamatstāvoklī (neierosināta molekula) ar E_0 un molekulas enerģiju ierosinātā stāvoklī ar E^* , tad starpība $\Delta E = E^* - E_0$ būs fotona enerģija, kuru selektīvi absorbē molekula, jeb molekulas ierosināšanas enerģija.

Ņemot vērā, ka kvanta enerģija ir Planka konstantes un frekvences reizinājums $E = h\nu$ un gaismas ātrums ir vienāds ar frekvences un viļņa garuma reizinājumu $\nu\lambda = c$, sakarību starp selektīvi absorbētas gaismas viļņa garumam un viena mola vielas ierosināšanas enerģijas (kJ/mol) var izteikt kā:

$$\Delta E = \frac{hcN}{\lambda}, \quad (5.2)$$

kur $h = 6,626 \cdot 10^{-37}$ kJ·s ir Planka konstante, $c = 3 \cdot 10^{17}$ nm/s ir gaismas ātrums vakuumā, $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ ir Avogadro skaitlis, λ ir viļņa garums nanometros. Viegli aprēķināt, ka viļņu garumiem redzamas gaismas spektra robežām (400 un 700 nm) atbilst ierosināšanas enerģijas ΔE 300 un 158 kJ/mol. No tā izriet, ka selektīvi absorbēt redzama spektra gaismu ir spējīgas vielas, kuru molekulu ierosināšanas enerģijas no 158 līdz 300 kJ/mol. Ja ierosināšanas enerģija $\Delta E > 300$ kJ/mol, viela absorbē ultravioletajā spektra daļā, ja $\Delta E < 158$ kJ/mol, tad viela absorbē infrasarkanajā spektra daļā. Abos gadījumos viela ir redzama kā bezkrāsaina.

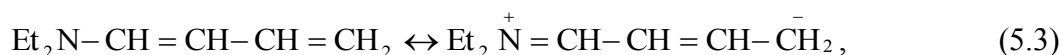
Azosavienojumu absorbcijas spektrus izskaidro organisko savienojumu krāsainības teorija, kas tika radīta, lai izskaidrotu organisko krāsvielu īpašības. Mūsdienu elektronu krāsainības teorijas galvenā ideja ir, ka organisko vielu spēja absorbēt gaismu nosaka īpaši elektronu stāvokļi, kuri veidojas pie pietiekoši garas saistīto dubultu saišu ķēdes ar tām pievienotām elektronu donoru un elektronu akceptoru grupām [163]. Īsumā krāsainības teoriju var izteikt ar sekojošām tēzēm, kas izriet no eksperimentāliem datiem.

Krāsainības teorijas pirmā tēze. Ja ogļūdeņraža molekulās ir tikai vienkārtējas un izolētas dubultas saites, tad neatkarīgi no tos skaita gaismas absorbcija notiek tālajā ultravioletā spektra daļā. Absorbcija nobīdās uz garo viļņu spektra daļu tikai ja organisko vielu molekulās eksistē atklātas vai savrupas sistēmas (ķēdes) ar konjugētām dubultām saitēm. Konjugētas sistēmas pagarināšana ved pie absorbcijas joslas nobīdes garo viļņu spektra daļas virzienā [163].

Krāsainības teorijas otrā tēze. Heteroatomu (halogēnu, O, N, S u.c.) ievietošana molekulā ar konjugētām dubultām saitēm maina to enerģijas līmeņus un ved pie nesaistošas orbitāles veidošanas. Šīs izmaiņas iet kopā ar lielu vai mazu batohromas (garāko viļņu garumu virzienā) vai hipsohromas (īsāko viļņu garumu virzienā) absorbcijas joslas nobīdi elektronu spektros un jaunu joslu radīšanu, ko nosaka elektronu pārejas uz nesaistošām molekulārām orbitālēm. Šo visu izmaiņu raksturs ir atkarīgs no heteroatoma dabas (no elektronegativuma, nesadalītu elektronu pāru esības vai neesības, no pieejamām vakances orbitālēm, no valences un koordinācijas) [163].

Organisko vielu krāsainība ir stipri atkarīga no polarizējošo aizvietotāju ietekmes, kuriem ir nesadalītie elektronu pāri un kuri ietekmē π -elektronu molekulu sistēmu ar salāgotām dubultām saitēm. Molekulas (ar tādām saitēm) pāreja ierosinātā stāvoklī enerģijas absorbcijas rezultātā ir saistīta ar elektronu blīvuma sadalīšanas izmaiņu, t. i. ar molekulas polarizāciju, kad vienā molekulas galā paradās pozitīvais lādiņš, bet otrajā galā negatīvais.

Aizvietotāji, kuriem ir nesadalītais elektronu pāris, ietekmē molekulas ar konjugētām dubultām saitēm, izraisot to π -elektronu pastāvīgu nobīdi, neatkarīgi no gaismas absorbcijas. Tas tiek skaidrots ar nesadalīto elektronu spēju mijiedarboties ar konjugētu dubultsaišu π -elektroniem, atgrūžot tos un piedaloties kopējā π -elektronu molekulu sistēmā, piemēram, molekulā (5.3) [163].



kur *Et* ir monovalentais ogļūdeņraža etil aizvietotājs $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Analogiski darbojas visi aizvietotāji, kuri ir spējīgi atgrūst elektronus un atdot savus nesadalītos elektronus konjugētai sistēmai. Tie ir elektronu donoru aizvietotāji.

Atšķirībā no elektronu donoriem, kuros heteroatomi ir saistīti ar vienkārtēju saiti, aizvietotāji, kuros heteroatomi ir saistīti ar dubultu saiti, bieži stipri maina savienojuma krāsu. Tādi aizvietotāji, ka nitrozogrupa $=\text{N}=\text{O}$, nitrogrupa NO_2 , karbonilgrupa $=\text{C}=\text{O}$, ketonimina grupa $=\text{C}=\text{NH}$ u. c. stipri ietekmē krāsu, kad tiek pievienoti konjugētai

sistēmai. Šajā gadījumā tie darbojas kā polarizējošie elektronu akceptoru aizvietotāji (pievelk elektronus). Līdzīgi elektronu donoru aizvietotājiem tie rāda pastāvīgu, no gaismas neatkarīgu π -elektronu nobīdi konjugētajā sistēmā, pastiprina to delokalizāciju neierosinātā molekulas stāvoklī, palielina polāras struktūras ieguldījumu, kas ved pie pamata (neierosināta) un ierosināta līmeņu satuvināšanās un samazina ierosināšanas enerģiju. Attiecīgi notiek absorbcijas joslas nobīde garo viļņu virzienā [163]. Vēl stiprāk darbojas vienlaicīga elektronu donoru un elektronu akceptoru ietekme (augšminētas „push-pull” sistēmas).

Aromātisko savienojumu molekulās, kuras satur stipras elektronu donoru aizvietotājus, ir iespējamās elektronu pārejas ar nesadalītu elektronu pārnesei uz aromātisko gredzenu. Atbilstošās absorbcijas joslas sauc par lādiņu pārnesei joslām [163].

Krāsainības teorijas trešā tēze. Elektronu donoru un elektronu akceptoru ievadīšana organisko savienojumu molekulās ar konjugētām dubultām saitēm, kas nosaka pastāvīgu (neatkarīgu no gaismas iedarbības) elektronu nobīdi konjugētā sistēmā, ved pie absorbcijas joslu nobīdes spektra garo viļņu virzienā un pie absorbcijas intensitātes palielināšanās, kā arī var radīt papildus lādiņa pārnesei jaunu absorbcijas maksimumu parādīšanos spektrā [163].

Krāsainības teorijas ceturrtā tēze. Organisko vielu jonizācija, kas pastiprina elektronu donoru vai elektronu akceptoru darbību, pavada absorbcijas maksimuma nobīde spektra garo viļņu virzienā un absorbcijas intensitātes palielināšanās. Jonizācija, kas samazina elektronu donoru grupas darbību, izraisa pretējus rezultātus [163].

Krāsainības teorijas piektā tēze. Ievadot jaunu aizvietotāju organiskās molekulās vai slēdzot jaunu aromātisku vai heteroaromātisku ciklu var rasties konkurējošas sazarotas vai krustiskas konjugētas sistēmas. (Ja jauns elektronu donora aizvietotājs vai jauna konjugētā ķēde pievienojas molekulai tādā stāvoklī, ka starp tiem un jau esošiem aizvietotājiem vai atsevišķiem molekulas iecirkņiem konjugācija nav iespējama, rodas krustiska konjugētā sistēma. Tai raksturīgs ir tas, ka daži no tās iecirkņiem vienlaicīgi ieiet dažādās kvaziautonomās konjugētās sistēmās.) Pirmajā gadījumā absorbcijas josla nobīdās uz spektra īso viļņu daļu un parādās jaunas absorbcijas joslas. Otrajā gadījumā notiek absorbcijas joslas paplašināšanās [163].

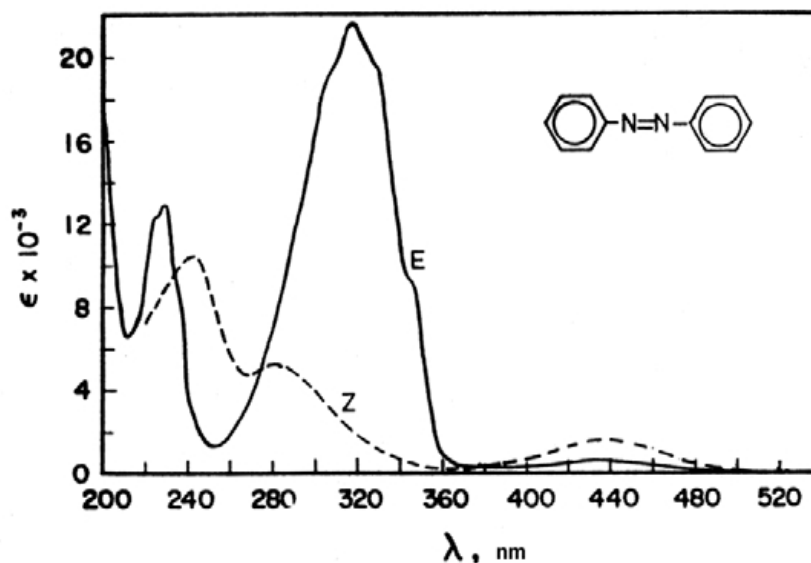
Krāsainības teorijas sestā tēze. Molekulas plakanas struktūras izjukšana brīvas griešanas rezultātā ap vienkāršu saiti ved pie pilnas vai daļējas atsevišķo konjugētas sistēmas fragmentu atdalīšanās no konjugētas sistēmas, ko pavada absorbcijas joslas nobīde uz spektra īso viļņu pusi. Atomu valences leņķu izmaiņas stērisku efektu rezultātā bez molekulas plaknības izjaukšanas pavada absorbcijas joslas nobīde uz spektra garo viļņu pusi [163].

Krāsainības teorijas septītā tēze. Organisko savienojumu un metālu kompleksu (kompleksie savienojumi ir tādi savienojumi, kuri veidojas neitrālām molekulām vai pozitīvi lādētiem joniem piesaistoties savienojuma centrālajam jonam ar kovalento saiti pēc donoru akceptoru mehānisma [100]) veidošana dod iespēju parādīties papildus elektronu pārejām: lādiņa pārnese no organiska savienojuma augstākās molekulāras orbitāles (liganda) uz brīvu metāla atoma orbitāli, metāla d-elektrona pāreja uz zemāku brīvu liganda molekulas π^* -orbitāles ($d \rightarrow \pi^*$ pāreja) un metāla d-elektrona pāreja no vienas d-orbitāles uz otru, ja liganda ietekmē notiek metāla d-orbitāļu enerģijas līmeņu izmaiņas ($d \rightarrow d$ pāreja). Pie tam, ja pie iekškompleksa savienojuma veidošanas ar metālu, koordinācijas saite rodas atoma nesadalīta elektronu pāra dēļ, kurš ir konjugētas liganda sistēmas daļa, kura, savukārt, atbild par gaismas absorbciju redzamajā spektra daļā, tad kompleksu veidošana ved pie absorbcijas joslas nobīdes uz spektra garo viļņu daļu [163].

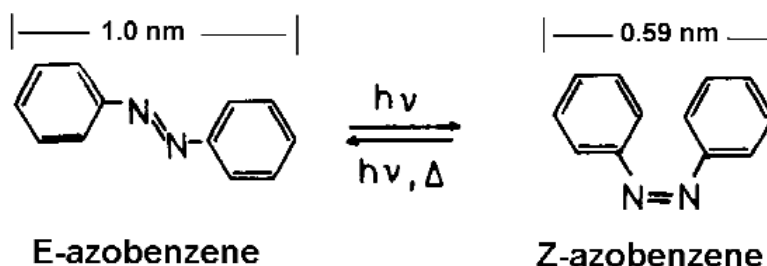
Tādā kārtā elektronu donoru un akceptoru grupas pievienošana benzola gredzenam var ievērojami ietekmēt azosavienojumu spektrus un tātad arī hologrāfiskās īpašības. Šī iespēja mainīt azosavienojumu īpašības ir izmantota šajā darbā.

5.5. *Trans-cis* fotoizomerizācija azobenzola savienojumos

Azosavienojumu svarīga īpašība ir to izomerizācijas iespēja. Izomerizācija ir galvenā fotoreakcija aromātisko azosavienojumu lielākajai daļai [111]. Azosavienojumiem ir divi ģeometriskie izomēri: *trans*- un *cis*- formas. Pārejot no vienas telpiskās formas uz otru mainās absorbcijas spektrs (sk. 5.1. att.) un molekulas izmēri (sk. 5.2. att.). Izomerizācijas reakcija var tikt ierosināta ar gaismu vai siltumu no vienas formas uz otru un atpakaļ. *Trans*- izomērs ir vairāk termodinamiski stabils nekā *cis*- izomērs (azobenzolam enerģētiskā barjera pie istabas temperatūras ir aptuveni 50 kJ/mol). Izomerizācija *cis*→*trans* virzienā var notikt arī termiski. Gaisma izraisa izomerizāciju abos virzienos. Fotoizomerizācija sākās ar izomēru elektronisku ierosināšanu, pēc kā notiek relaksācija *trans*- vai *cis*- formā bez izstāšanās (sk. 5.5. att.). Attiecība starp izomēriem ir atkarīga no izomerizācijas reakcijas kvantu iznākuma. No *cis*- formas molekulas pāriet *trans*- formā spontānas termiskas reakcijas rezultātā (atgriezeniskā *cis*→*trans* fotoizomerizācija). Atgriezeniskā termiskā reakcija parasti netiek novērota istabas temperatūrā. Termiskā reakcija nav saistīta ar fotoizomerizāciju pie parastām starojuma intensitātēm. No otras puses viena no fotoreakcijām var būt neaktīva (piemēram, kad kāda no formām neabsorbē starojumu ar izvēlētu viļņa garumu vai kvantu iznākums ir pārāk mazs).



5.1. att. E- (*trans*-) un Z- (*cis*-) izomēru absorbcijas spektri C₂H₅-OH šķīdumā [111]

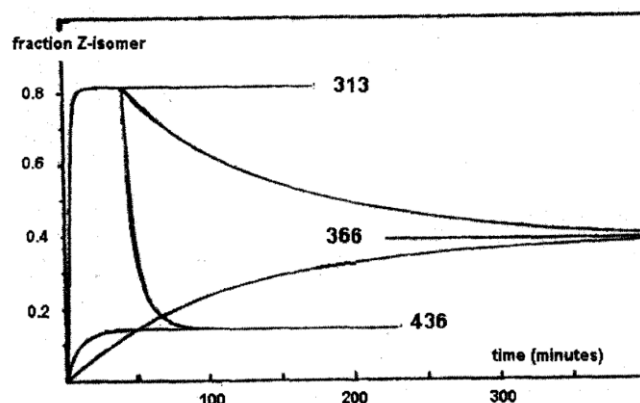


5.2. att. E- (*trans*-) un Z- (*cis*-) izomēri ar izmēriem
Dipola momenta pieaugums no 0 līdz 3 Debajiem [111, 149].

Pie nosacījuma, ka kopēja azobenzola koncentrācija nemainās un ir vienāda ar summu no abu izomēru koncentrācijām, t.i. $c_0 = c_E + c_Z$, dinamiskais *cis*-izomēra pieauguma novērtējums homogēnā šķīdumā var tikt matemātiski izteikts sekojoši:

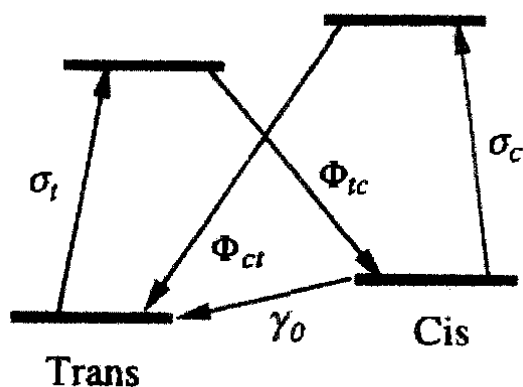
$$\frac{dc_Z}{dt} = +1000I_0^\lambda \frac{1-10^{-A^\lambda(t)}}{A^\lambda(t)} \varepsilon_E^\lambda \phi_E^\lambda c_E - 1000I_0^\lambda \frac{1-10^{-A^\lambda(t)}}{A^\lambda(t)} \varepsilon_Z^\lambda \phi_Z^\lambda c_Z - k^{term} c_Z, \quad (5.4)$$

kur λ ir starojuma viļņa garums, I_0^λ ir starojuma intensitāte pie viļņa garuma λ , ϕ_E^λ ir kvantu iznākums fotoizomerizācijai $E \rightarrow Z$ virzienā un ϕ_Z^λ ir kvantu iznākums $Z \rightarrow E$ virzienā, ε_E^λ un ε_Z^λ ir absorbcijas koeficienti pie starojuma ar viļņa garumu λ E un Z izomēriem atbilstoši. ϕ_E^λ un ϕ_Z^λ ir atkarīgi no viļņa garuma (sk. 5.3. att.).



5.3. att. Z- (*cis*-) izomēra saturs šķīdumā atkarībā no laika pie dažādiem apstarošanas viļņu garumiem [111]

Lielums $A^\lambda(t)$ ir no laika atkarīgs šķīduma optiskais blīvums (pieņemot, ka visas molekulas absorbē starojumu ar izvēlēto viļņa garumu). Attiecību $\frac{1-10^{-A^\lambda(t)}}{A^\lambda(t)}$ sauc par fotokinētikas faktoru, kas ņem vērā absorbcijas izmaiņas fotoreakcijas laikā. Tā kā azosavienojumu lielākai daļai atgriezeniskā termiskā reakcija var tikt ņemta vērā pie istabas temperatūras, tad pēdējo locekli vienādojumā (5.4) var ignorēt.

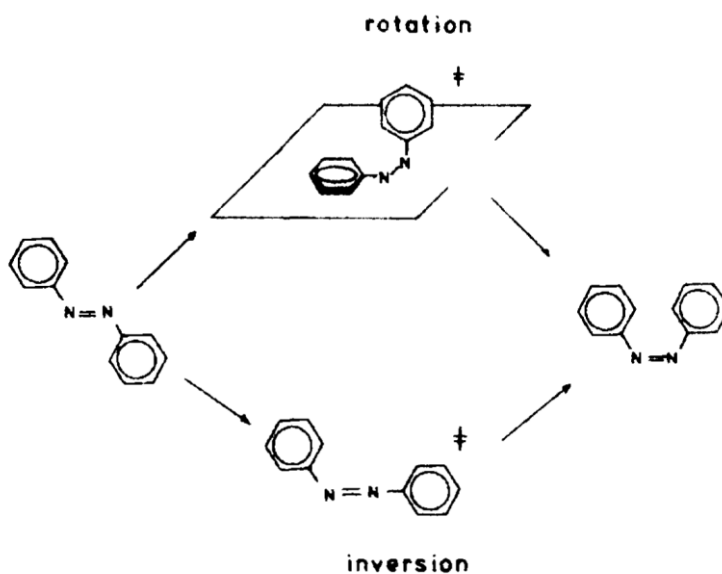


5.4. att. Molekulu stāvokļu vienkāršotais modelis [111, 149]

Ļoti svarīgs fotoreakcijas parametrs ir kvantu iznākums, kas raksturo procesa efektivitāti. Principā kvantu iznākums ir reaģējošo molekulu skaita un absorbēto kvantu skaita attiecība, bet praktiski eksistē vairākas kvantu iznākuma definīcijas: patiesais (skaitās tikai tie starojuma kvanti, kurus absorbē reaģents), šķietamais (citi absorbenti ir klāt), diferenciālais

(noteiktā laika momentā), integrālais (vidēji). Vienādojumā (5.4) lielumi ϕ_E un ϕ_Z ir patiesi diferenciāli kvantu iznākumi.

Fotoizomerizācijas process var notikt ar divu mehānismu starpniecību. Pirmais ir augstenerģētiskā $\pi - \pi^*$ pāreja, kas ved molekulas daļu pie griešanas ap azogrupas, t.i. $-N=N-$ dubulto saiti. Otrais ir zemenerģētiskā $n - \pi^*$ pāreja, kas izraisa pārkārtošanos ar vienu no slāpekļa atomiem (sk. 5.5. att.). Abi mehānismi ved pie viena un tā paša gala rezultāta, bet procesi atšķiras. Griešanai ir nepieciešams vairāk brīvas telpas nekā pārkārtošanai. *Trans-cis* fotoizomerizācijas rezultātā pieaug molekulas dipola moments, kas veido laušanas koeficienta izmaiņas (sk. 5.2. att.).



5.5. att. Griešanas (augšā) un pārkārtošanās (apakšā) azobenzola izomerizācijas mehānismi [111, 149]

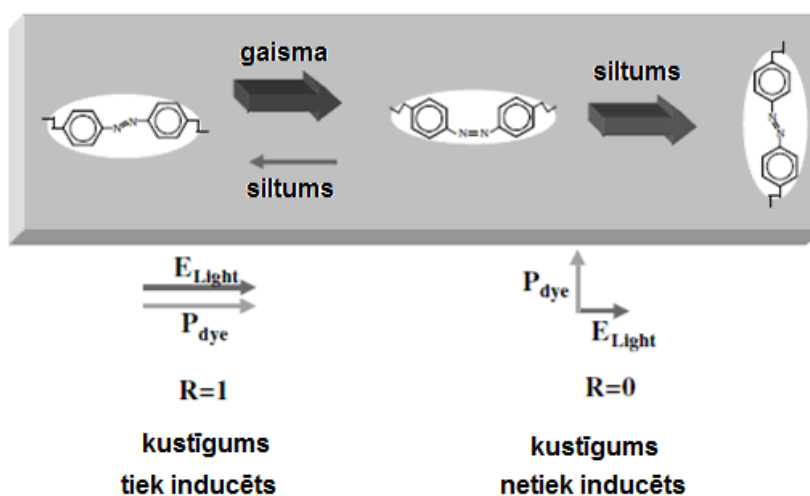
6. VIRSMAS RELJEFA HOLOGRAMMU IERAKSTS AZOBENZOLA SAVIENOJUMOS UN AMORFAJOS PUSVADĪTĀJOS

Promocijas darba pētījumu objektus – azobenzola savienojumus un amorfos halkogenīdu pusvadītājus – apvieno fakts, ka abās šajās materiālu klasēs ir iespējams tieši (bez papildus apstrādes) ierakstīt virsmas reljefa hologrammas. Šī nodaļa veltīta ieraksta mehānismu un hologrammu raksturlielumu apskatam šajos materiālos.

6.1. Galvenie ieraksta mehānismi un raksturlielumi azobenzola savienojumu gadījumā

Sākot no 1995. gada, kad tika atklāta virsmas reljefa režģu ieraksta iespēja azopolimēros [103, 51], tiek veikti to intensīvi pētījumi gan no teorētiskā, gan no praktiskā viedokļa [15, 17, 28, 44, 54, 62, 93, 135, 138]. Virsmas reljefa režģu veidošanas mehānismi nav pilnīgi skaidri. Izraisa interesi, kā tie ir atkarīgi no materiāla īpašībām (ķīmiskas struktūras, sagatavošanas paņēmiena) un ierakstošo staru īpašībām (intensitāte, viļņa garums, polarizācija, u.c.).

Pirmie virsmas reljefa režģi tika ierakstīti polimēros ar augstu stiklošanās temperatūru, bet ar relatīvi zemām gaismas intensitātēm [9, 40, 46, 50, 51, 92, 103]. Sekojošie pētījumi [12, 129, 130, 139] parādīja, ka šādos apstākļos virsmas reljefs veidojas, galvenokārt, fotoinducētas masas pārnese dēļ, ar nenozīmīgu termisku efektu. Tas ir pilnīgi fonu process.



6.1. att. Orientācijas mehānisms ar *trans-cis* fotoizomerizācijas palīdzību [111]

Šis process ir balstīts uz azobenzola hromoforu izomerizācijas spēju gaismas ietekmē. 6.1. att. parādīts, kā fotoizomerizācijai un termiskai relaksācijai no augstenerģētiskā *cis*- stāvokļa uz zemenerģētisko *trans*- stāvokli seko molekulu reorientācija.

Molekulu reorientācija ir svarīgas *trans-cis* izomerizācijas ciklu sekas. Kad gaisma ar vajadzīgo viļņa garumu krīt uz molekulu, varbūtība, ka hromoforam notiks *trans-cis* izomerizācija ir

$$R = I^2 \cos^2 \Phi, \quad (6.1)$$

kur I ir gaismas intensitāte, Φ ir leņķis starp dipola momentu un gaismas elektriskā lauka intensitātes vektoru. Šī formula izriet no inducētas kvantu pārejas varbūtības izteiksmes, ko aplūko kvantu mehānikasursos. Izomerizācijas varbūtība ir maksimāla ($R=1$), ja hromofora elektriskā dipola moments ir paralēls krītošas gaismas polarizācijas virzienam, un minimāla ($R=0$), ja tas ir perpendikulārs. Pie termiskās relaksācijas hromoforu molekulas var pieņemt patvaļīgu orientāciju, tajā skaitā arī tādu, kad dipola moments ir perpendikulārs gaismas polarizācijas virzienam un elektriskais lauks hromofora molekulu orientāciju vairs neietekmē [111].

Atkarībā no polimēra stiklošanas temperatūras un ierakstošā starojuma intensitātes ir iespējami sekojošie virsmas reljefa režģu veidošanas mehānismi.

1. Fotoinducēta masas pārnese (Tās mehānisms tiek aplūkots tālāk). Tā rada fāžu starpību starp interferences ainu un režģi. Tā notiek amorfos azopolimēros ar augstu stiklošanas temperatūru, kuri ir sagatavoti ar rotējošo uzklāšanu un uz gēla kārtiņas, pie nelielām ieraksta gaismas intensitātēm (līdz 100 mW/cm^2) un ir stipri atkarīga no ierakstošo staru polarizācijām. Šādi veidots virsmas reljefa režģis var tikt optiski vai termiski dzēsts [111].
2. Termiskā ablācija. Šis mehānisms realizējas lielas gaismas intensitātes gadījumā (vairāk par 1 W/cm^2). Virsmas reljefa režģis parasti ir nobīdīts par π attiecībā pret ierakstošo interferences ainu [17, 21]. Šis režģis nevar tikt optiski nodzēsts, tikai termiski. Materiālam nav obligāti jābūt azobenzola savienojumam [32]. Ja ieraksts notiek ar pietiekoši intensīvu lāzera impulsu lai izraisītu ablāciju, virsmas reljefa režģis nevar tikt nodzēsts optiski un termiski pat pēc uzkaršanās tuvu stiklošanās temperatūrai [48, 114, 115]. Iespējama fotobalināšana un šķērssaišu veidošanās starp polimēra molekulām [111].
3. Masas pārnese azohromoforu fotodegradācijas dēļ. Arī šis mehānisms realizējas pie pietiekoši lielas starojuma intensitātes. Šis mehānisms ir novērots azopolimēros un

- apgabaliem uz apstarotiem gaismas elektriskā lauka gradienta spēka ietekmē, ja $\chi' > 0$ vai pretējā virzienā, ja $\chi' < 0$. Polimēru ķēdes tiek pakļautas virzošam spēkam tikai virzienā, kur eksistē elektriska lauka gradienta komponente un šis spēks ir vienāds ar nulli, kad molekulas polarizācija ir perpendikulāra gradientam.
3. Vidējā lauka modelī [93] gaisma orientē hromoforus elektriskā lauka virzienā. Rodas dipolu pievilkšanas spēki, kas pievelk paralēli orientētus hromoforus vienu pie otra. Masas pārnese ir iespējama tikai tad, kad hromoforu molekulas tiek orientētas savstarpēji paralēli. Otrais modeļa pareģojums ir tas, ka hromofori tiek pievilkti pie apgaismotiem apgabaliem. (To apliecina eksperimenti šķīdros kristālos, bet ne vienmēr amorfos polimēros. Tādēļ šis modelis neder polimēriem, kuros fotoinducēta masas pārnese ir vienīgais vai galvenais virsmas reljefa režģu veidošanas mehānisms.)
 4. Viskoza masas plūsmas modelis [29, 119] ir diezgan veiksmīgs, pareizi pareģo gandrīz visus eksperimentāli iegūtus virsmas reljefa režģus [149], bet neappraksta virzošā spēka mikroskopisko dabu. Masas pārnesei dinamiku skaidrošanai tiek pielietoti hidromehānikas elementi. Modelis ņem vērā fotoinducēta virzoša spēka un uz kārtiņas virsmas ātruma sadalījuma atkarību no dziļuma. Virsmas reljefa režģa dinamika tiek analītiski aprakstīta kā funkcija no kārtiņas biezuma un interferences ainas viļņa skaitļa (ņemot vērā tās telpisku periodu). Modeļa autori uzskata, ka režģu ģeometrijas analīze var kļūt par derīgu instrumentu masas pārnesei cēloņa noskaidrošanai.
 5. Asimetriskās difūzijas modelis [59] tiek balstīts uz pieņēmumu, ka ierosinātas molekulas, kas satur hromoforus, *trans-cis* fotoizomerizācijas rezultātā pārvietojas (galvenokārt savas garas ass virzienā) no apgaismotiem apgabaliem uz neapgaismotiem. Molekulu pārvietošanos apraksta difūzijas vienādojums. Difūzijas plūsma ietver sevī varbūtību, reizinātu ar hromoforu skaitu, kas šķērso doto laukumu vienā laika vienībā. Šis parametrs ir atkarīgs no gaismas intensitātes, no molekulu paralēlas pārnesei kvantu efektivitātes un no leņķa starp gaismas polarizācijas un molekulas asi. Plūsma tiek ievadīta difūzijas vienādojumā un tā atrisināšana dod hromoforu blīvuma sadalījumu un virsmas modulāciju.
 6. Dielektriskās caurlaidības gradienta modelis [149], saskaņā ar kuru fotoinducētas dielektriskās caurlaidības izmaiņas rada spēku, kas ir proporcionāls gaismas

intensitātei un dielektriskās caurlaidības gradientam un kas rada masas pārnesei pretēji šī gradienta virzienam:

$$\vec{f} = -\frac{\epsilon_0}{2} \vec{E}^2 \nabla \epsilon, \quad (6.3)$$

kur \vec{E} ir gaismas elektriskais lauks, ϵ ir dielektriskā caurlaidība.

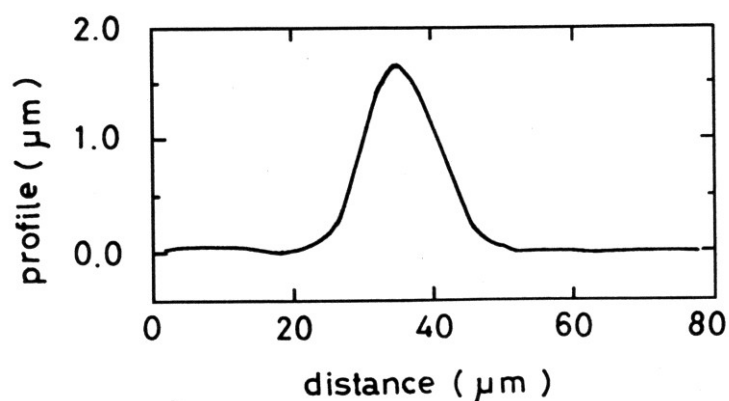
Virsmas reljefa veidošanas efektivitāti nosaka sekojoši faktori:

1. Plastifikācija – materiāla „samīkstināšana” ir nepieciešama masas pārnesei [113].
2. Hromofora eksistence – dažādi eksperimenti ar citām vielām parādīja [9, 19, 51, 137, 140], ka veiksmīgam ierakstam nepieciešama pietiekoši intensīva *trans-cis* izomerizācija.
3. Ierakstošo staru polarizācija – dziļa reljefa sasniegšana ir iespējama tikai pie optimālas staru polarizācijas. Reljefa dziļums ir atkarīgs no ierakstošas gaismas polarizācijas [47, 55, 130, 131, 139].
4. Molekulārais svars – darbā [10] parādīts, ka palielinoties molekulārajam svaram akrilatu polimēriem stipri krīt ieraksta efektivitāte, bet palielinās viskozitāte [9].
5. Ierakstošo staru intensitāte – pie lielām intensitātēm galveno lomu var spēlēt fototermiskie un fotobalināšanas efekti, ka arī termisko vai fotoķīmisko procesu dēļ var tik sarautas un izveidotas jaunas ķīmiskas saites. Ar temperatūras palielināšanu palielinās arī plastifikācija [4].
6. Azopolimēra molekulas struktūra – azopolimēri ar sānu ķēdēm ir efektīvāki par galvenās ķēdes azopolimēriem [58, 118]. Tas ir saistīts ar kustīgumu. Galvenā ķēde ir cietāka nekā molekulas zari.
7. Kārtniņas uzbūve. Pārsvarā pētījumi ir tikuši veikti ar paraugiem, sagatavotiem ar rotējošo uzklāšanu, bet eksistē arī citas tehnoloģijas, kuras ļauj precīzāk kontrolēt kārtniņas biezumu un virsmas kvalitāti, piemēram, LB kārtniņas (Langmuir-Blodgett films) vai ELBL kārtniņas (electrostatic layer-by-layer, *angliski*) [111].

6.2. Galvenie ieraksta mehānismi un raksturlielumi amorfo halkogenīdu pusvadītāju gadījumā

Sākot no 1971. gada, kad J. Feinleibs un citi [25] atklāja ar gaismu inducētu kristalizāciju, ir atklātas arī blīvuma, cietības, reologisko īpašību, ķīmiskās reaktivitātes, izšķīdināšanas ātruma, elektrisko un optisko īpašību fotoinducētas izmaiņas [3, 23, 37, 61, 91,

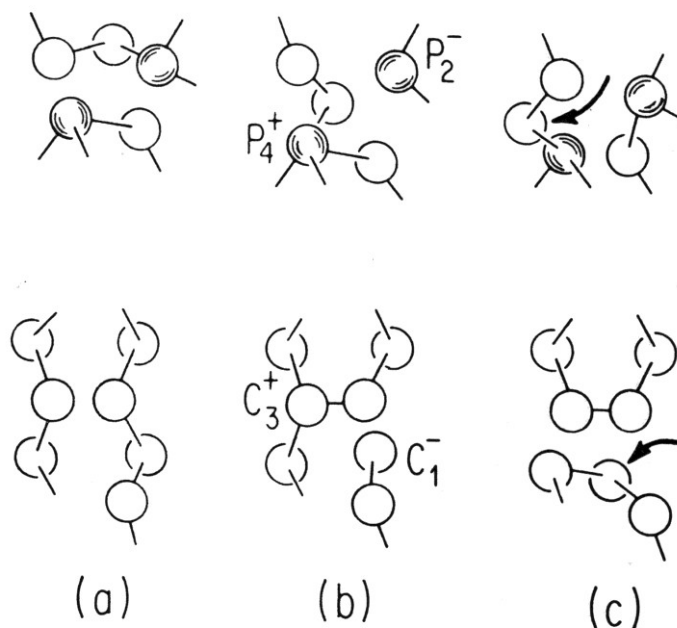
95, 121, 122, 123, 148]. Ir parādīts, ka liela ķīmisku un strukturālu izmaiņu kopa var tikt inducēta ar starojumu ar fotonu enerģiju, kura ir tuva aizliegtas zonas platumam. Lādiņnesēju fotoierosināšana un bezstarojuma relaksācija noved pie ķīmisku saišu sabrukšanas, polimerizācijas, mehāniskas spriedzes relaksācijas un atbilstošām struktūras izmaiņām [3, 23, 37, 61, 64, 122, 123]. Tās struktūras izmaiņas ir cēlonis, dēļ kura notiek milzīga tilpuma fotopalielināšanās (giant photoexpansion, *angliski*) [37]; šķērsriezuma profilu var redzēt 6.2. att. Hisakuni un Tanaka 1994. gadā atklāja šo fotoinducēto plūstamību, kura notiek pie starojuma ar fotona enerģiju zemāku par aizliegtas zonas platumu. Par netermisku raksturu liecina fakts, ka apgaismošana pie zemām temperatūrām samazina materiāla viskozitāti vairāk nekā pie augstākām, kas ir pretēji tam, ko varētu gaidīt paraugu uzkaršējot [26].



6.2. att. 50 μm biezās As_2S_3 kārtiņas virsmas profils, kura tika apstarota ar fokusētu He-Ne lāzera staru Intensitāte 10^4 W/cm^2 , eksponēcijas ilgums 100 s [37].

H. Frīče [26] piedāvā fotoplūstamības modeli kur par bāzes elementiem kalpo ar rekombināciju inducētas atomu kustības un ķīmisko saišu izmaiņas. Autors uzskata, ka tām parādībām pakļauti visi atomi (kas atšķiras no citiem modeļiem, kur fotostrukturālās izmaiņas tiek saistītas ar defektiem, īpašām struktūrām u. c.). Fotoplūstamības novērošana liecina par halkogēnu stiklu apgaismota stāvokļa dināmisko dabu. Plūstamība tiek izraisīta ar kumulatīvu efektu no atomu rekombinācijas kustībām un saišu izmaiņām apstarošanas laikā (6.3. att.).

Fotostrukturālās izmaiņas halkogēnu stiklos tiek skaidrotas ar ātru fotoierosinātu lādiņnesēju lokalizāciju, ar zemas enerģijas defektu pāriem ar valences mijām un ar atomiem ar zemiem koordinācijas skaitļiem telpisku brīvību, kuri maina savas pozīcijas un saišu konfigurācijas [26].



6.3. att. Atomu bezizstarošanas rekombinācijas piemēri
 (a) Normālās saišu konfigurācijas, (b) fotoierosinātais (pārejas stāvoklī)
 pašlokalizēts eksitons, (c) viena no dažām jaunām saišu konfigurācijām
 ar atomu kustību, kas ir parādīta ar bultu. Augšējā daļa attiecas uz
 stiklveidīgu As_2S_3 , apakšējā attiecas uz stiklveidīgu Se [26].

M. Trunovs ar kolēģiem [132] ziņo par fotoplastisku efektu, kad As-S(Se) kārtiņās notiek pāreja no stiklveidīga, trausla stāvokļa plastiskā, ja kārtiņu apstaro ar spraugas fotoniem (ar enerģiju vienādu ar aizliegtas zonas platumu). Autori piedāvā terminu „fotoplastiskais” vai „fotomīkstināšanas” efekts „fotoplūstamības” efekta vietā argumentējot ar to, ka pēdējais jēdziens neatspoguļo parādības būtību. Halkogenīdu stikli neplūst starojuma ietekmē. Stiklu plūsmai ir nepieciešami gan apstarošana, gan ārējie spēki. Tiek piedāvāts makroskopiskais modelis, kurš skaidro šo efektu stiklveida struktūras fotomīkstināšanas jēdzienos, kas, savukārt, izraisa nozīmīgu stiklu viskozitātes samazināšanās no 10^{15} līdz 10^{11} – 10^{12} Pa·s spraugas starojuma ietekmē. Šis efekts ir elektronisks, nevis termisks pēc būtības un sastāv no divām daļām: negatīvas (straujas viskozitātes samazināšanās līdz 10^{12}) un pozitīvas (palielināšanās līdz 10^{13}) daļām. Abas daļas ir pārejošas un eksistē tikai starojuma ietekmē. Autori uzskata, ka pirmā daļa ir galvenā un ir atbildīga par fotostrukturālām un līdzīgām parādībām halkogenīdu stiklos.

Lai samazinātu viskozitāti, var apstarot režģi ieraksta laikā (tika izmantotas kārtiņas no As-S un As-S-Se) ar nekoherentu gaismu, kā piedāvāts darbā [31].

Ir zināms arī cits fotoķīmiskais mehānisms – virsmas fotooksidācija, kurš var tikt pielietots virsmas reljefa modulācijai amorfos pusvadītāju halkogenīdos [34]. Tas darbojas pie starojuma fotonu enerģijas, kas ir tuvas vai lielākas par aizliegtās zonas platumu. Virsmas fotooksidācija noved pie kārtiņas biezuma samazināšanas spilgtāk apstarotajos apgabalos. Mazāk apstarotajos apgabalos pēc ekspozīcijas paliek As_2O_3 mikrokristāli, kuri maina arī materiāla absorbciju [72].

A. Salimīnija ar kolēģiem [107] ir piedāvājis mehānismu, kur notiek fotoinducēta masas pārnese, kas modulē virsmas reljefu kā ar biezuma palielināšanu, tā arī ar biezuma samazināšanu. Šis mehānisms ir stipri atkarīgs no gaismas polarizācijas. Autori uzskata, ka masas pārnese cēlonis ir gaismas elektriska lauka gradienta spēks. Šo spēku apraksta sekojoša izteiksme (6.4), kas ir izteiksmes (6.2) vienkāršota forma:

$$\vec{f}_{EGF} \propto P_x \frac{\partial \vec{E}(x)}{\partial x}, \quad (6.4)$$

kur \vec{P} ir vides polarizācija, \vec{E} ir gaismas elektriskā lauka amplitūda un kur pieņemts, ka gaismas elektriskā lauka amplitūda mainās tikai x virzienā. Šim procesam palīdz fotoierosināto lādiņnesēju relaksācija, kas veido jaunās molekulāras vienības (defektus u.c.) ar palielinātu spēju polarizēties, kā arī mīkstina amorfu halkogenīdu pusvadītāju matricas raujot ķīmiskās saites.

V. K. Tihomirovs ar kolēģiem savā darbā [128] ziņo par milzīgu ($10 \mu m$) fotoinducētu tilpuma palielināšanu (autori nosaka to par „hyper-expansion”, *angliski*) As_2S_3 kārtiņā. Tiek piedāvāts modelis, kurš balstās uz fotoinducēto tilpuma izmaiņu mehānismu. Šī mehānisma darbība nav pilnīgi skaidra, bet ir noteikts, ka galvenās lomas ir gaismas elektriska lauka gradienta spēkiem [107], hiperpolarizējamām van der Vaalsa saitēm un halkogenu atomu difūzijai [65].

Vēl viena parādība tiek veiksmīgi pielietota virsmas reljefa režģu veidošanai amorfos halkogenīdu pusvadītājos. Gaismas starojums var mainīt ne tikai materiāla fizikālas īpašības, bet arī ķīmiskās, konkrēti izšķīdināšanas ātrumu ar neorganiskiem sārmu un organiskiem šķīdinātājiem [27]. Izšķīdināšanas ātrums tiek atkarīgs no amorfa pusvadītāja kārtiņas stāvokļa, kārtiņas un kodinātāja ķīmiska sastāva [124].

Fotoinducētas tilpuma izmaiņas var tikt izmantotas virsmas reljefa režģu veidošanai [107, 128, 101] ar hologrāfisko metodi un arī mikrolēcu izgatavošanai [38].

7. PARAUGI UN PĒTĪJUMU METODIKA

Šajā nodaļā ir aprakstīti organisko un neorganisko paraugu sagatavošanas procesi, mērījumu shēmas un metodes. Paši paraugi tiek sīkāk aprakstīti attiecīgajās eksperimentālajās nodaļās 8 – 10.

7.1. Amorfo pusvadītāju paraugu sagatavošana

Paraugi tika izgatavoti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Optiskā ieraksta laboratorijā ar izejvielu termiskās iztvaicēšanas un nogulsnešanas uz stikla pamatni ar istabas temperatūru. Tādā veidā tika iegūtas plānas kārtiņas ar biezumu no 3 līdz 10 μm , kuru biezums tika mērīts interferometriski nogulsnešanas procesā. Dažos gadījumos amorfo pusvadītāju kārtiņām tika uzņemti absorbcijas spektri ar spektrometru Specord M40. Pirms eksperimenta paraugi tika glabāti dažus gadus tumsā istabas temperatūrā.

7.2. Azosavienojumu paraugu sagatavošana

Azosavienojumu paraugi tika izgatavoti RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Ķīmijas katedrā. Vispirms tika sagatavoti šo vielu šķīdumi. Oligomēra vai polimēra šķīdums sastāv no pētāmās vielas, kārtiņu veidojoša polimēra un šķīdinātāja. No šīm vielām tika pagatavoti dažādas koncentrācijas polimēra šķīdumi. Šķīdums, kuru izmanto polimēru kārtiņas iegūšanai, nedrīkst saturēt nekādus mehāniskus piemaisījumus, piemēram, neizšķīdušas polimēra daļiņas, kā arī gaisa burbulīšus, kuri var veidoties šķīduma gatavošanas procesā maisīšanas rezultātā. Tas viss var atsaukties uz kārtiņas kvalitāti, tāpēc šķīdinātājam jāatbilst šādām prasībām:

- a) tajā labi jāšķīst gan polimēram, gan pētāmai vielai;
- b) tam neierobežoti jājaucas ar visām kārtiņu veidojošām sastāvdaļām, lai gala rezultātā veidotos viendabīgs šķīdums.

Tas ir darbietilpīgs process, šķīduma pagatavošanai nepieciešamas apmēram no 6 līdz 24 stundām. Pēc šķīduma sagatavošanas notiek kārtiņas iegūšana ar iekārtu, kuras pamatā ir inerces centrālās spēku ietekme uz šķīdumu. Tā notiek sekojoši:

- a) aparātā horizontālā veidā iestiprina stikla plāksnīti, kuras izmēri ir aptuveni 2 x 2 cm;
- b) uz stikla plāksnīti ar pipeti tiek uznestas apmēram 0,2 ml polimēra šķīduma;

c) ieslēdzot aparātu stiklīšs ar šķīdumu tiek pakļauts rotācijai. Polimēra šķīdums vienmērīgi izplūst pa stikliņu, veidojot slānīti, no kura pēc izžūšanas veidojas kārtiņa. Šķīduma pārpalikums notek gar iekārtas cilindra maliņām.

Iegūta kārtiņa jāžāvē, lai gan kārtiņas žāvēšana parasti notiek reizē ar kārtiņas uzliešanu un tās formēšanu rotācijas procesā. Parasti kā šķīdinātāju izmanto toluolu, jo tas apmierina visas izvirzītās prasības: labi šķīdina vielu un polimēru un ir pietiekami gaistošs. Jo biezāka kārtiņa, jo ilgāk notiek žāvēšana, taču žūstot ilgāk ir iespējas, ka var parādīties kārtiņā dažādi defekti, piemēram, var rasties gaisa dobumi. Kārtiņu biezums tika noteikts no spektra (sk. 7.3.1. nodaļu).

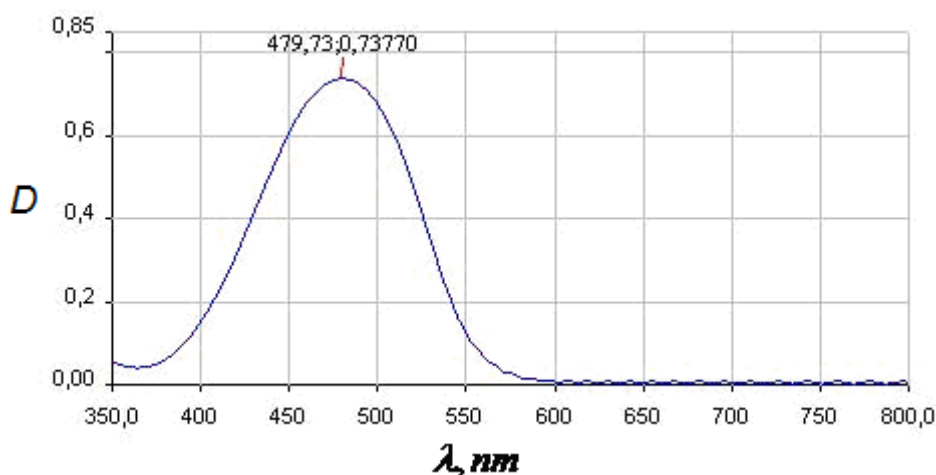
7.3. Mērījumu metodika

Tika veikti optiskie (caurlaidības koeficienta, spektru), hologrāfiskie (divu un četru viļņu mijiedarbes ģeometrijā), kā arī atomspēku mikroskopijas mērījumi.

7.3.1. Optiskie mērījumi

Iegūtām azosavienojumu kartiņām tika uzņemti UV spektri ar Perkin Elmer Lambda 35 UV spektrometru. Tas ir divstaru aparāts, t.i., stars iet no starojuma avota (šajā gadījumā deiterija lampas vai halogēnlampas) iet cauri paraugam un atskaites plāksnītei pie viena un tā paša viļņa garuma, pateicoties spoguļu un spektrālo režģu sistēmai.

Tā kā iegūtās kārtiņas tiek uzlietas uz stikla, tad atskaitē izmanto tādu pašu stikla plāksnīti. Līdz ar to var iegūt spektrus, ko dod pati kārtiņa, izslēdzot stikla ietekmi (7.1. att.).



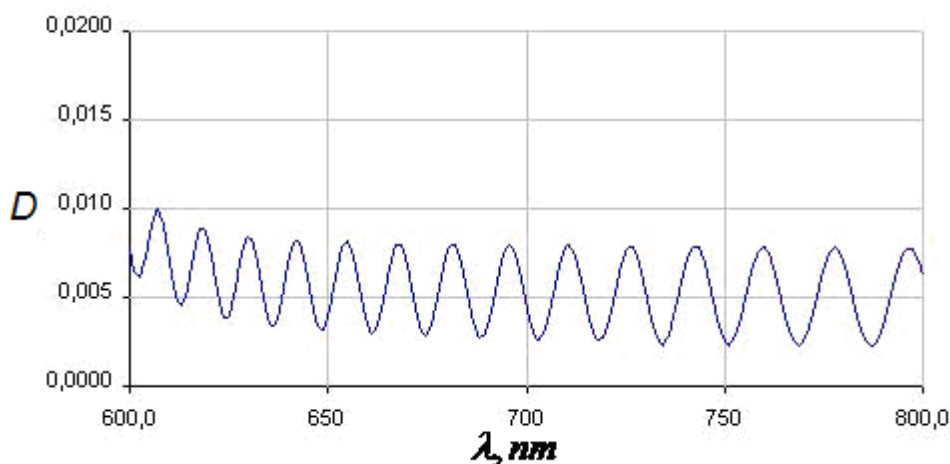
7.1. att. Tipisks absorbcijas spektrs azobenzola kārtiņai

(A2 jeb otrā tipa paraugs. Sk. 10. sadaļu)

Uzņemtajā spektrā ir redzams pie kāda viļņa garuma kārtiņā esošā viela absorbē. Iegūto kārtiņu biezums tiek aprēķināts no interferences ainas spektra redzamajā daļā no 600 līdz 800 nm (7.2. att.) saskaņā ar formulu

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (7.1)$$

kur N ir maksimumu skaits starp λ_1 un λ_2 , n ir kārtiņas laušanas koeficients. Piemērā, kas dots 7.2. att., kārtiņas biezums sastāda 10,5 μm , jo $\lambda_1 = 0,6 \mu\text{m}$, $\lambda_2 = 0,8 \mu\text{m}$, $N=14$, $n=1,6$.

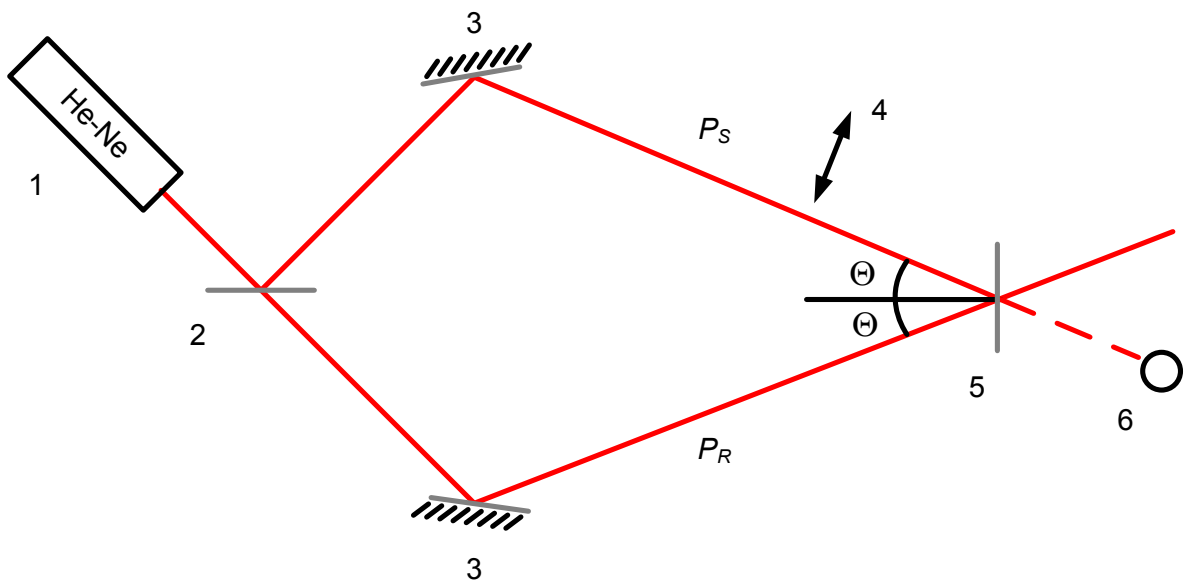


7.2. att. Azobenzola kārtiņas spektra apgabals

(Absorbcijas spektra daļa no 7.1. att.).

7.3.2. Hologrāfiskie mērījumi divu viļņu ģeometrijā

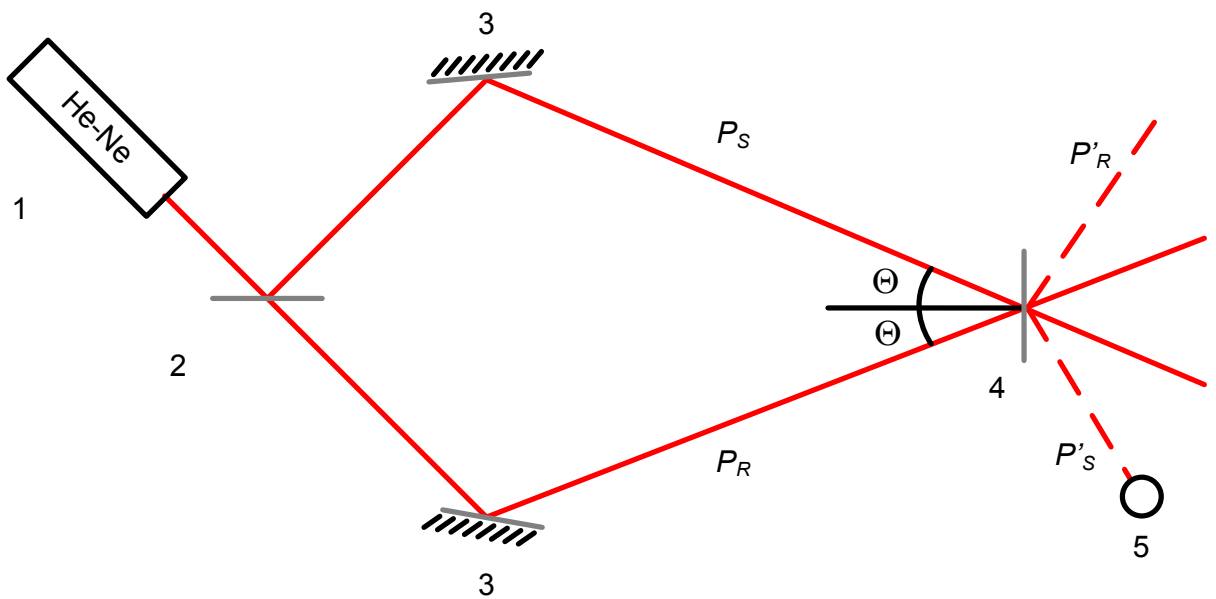
Eksperimenti tika veikti Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē Materiālu optikas zinātniski pētnieciskajā laboratorijā. Visa mērījumu shēma atradās uz masīva hologrāfiskā galda, kurš, lai izvairītos no vibrāciju ietekmes, tika amortizēts. Telpas logi tika aizklāti ar gaismas necaurlaidīgu izolējošu materiālu. Ieraksta veikšanai tika izmantots He-Ne gāzes lāzers LGN-222 ar viļņa garumu $\lambda=632,8 \text{ nm}$, kura starojums ar prizmas palīdzību tika pievadīts uz darba zonu. Stara diametrs tika noteikts ar mikrometrisko spraugu, un pēc $1/e^2$ kritērija tas ir $1,93\pm 0,018 \text{ mm}$. Difrakcijas režģa periodu var uzstādīt mainot leņķi θ (7.3., 7.4. att.) mūsu gadījumā mainot distanci starp paraugu un stara dalītāju.



7.3. att. Ieraksta shēma ar nefokusētiem stariem tiešiem difrakcijas efektivitātes mērījumiem

1 – lāzers; 2 – stara dalītājs; 3 – spogulis; 4 – aizvars; 5 – paraugs; 6 – jaudas mērītāja fotodetektors;

P_S un P_R – lāzera stari; Θ – leņķis, kurš nosaka hologrāfiskā režģa periodu.



7.4. att. Ieraksta shēma ar nefokusētiem stariem netiešiem difrakcijas efektivitātes mērījumiem izmantojot pašdifrakciju

1 – lāzers; 2 – stara dalītājs; 3 – spogulis; 4 – paraugs; 5 – jaudas mērītāja fotodetektors; P_S un P_R – lāzera stari; P'_R un P'_S – difrakcijas maksimumi. Θ – staru krišanas leņķis, kurš nosaka hologrāfiskā režģa periodu.

Difrakcijas režģa periods tika reķināts pēc formulas:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta}, \quad (7.2)$$

kur Λ – hologrāfiskā režģa periods, λ – ierakstoša lāzera starojuma viļņa garums, Θ – stara krišanas leņķis.

Pēc mērījumu rezultātiem tika sastādītas līknes, kuras atspoguļo difrakcijas efektivitātes dinamiku ekspozīcijas laikā. Arī katram mēģinājumam, kur difrakcijas efektivitāti izdevās reģistrēt, tika aprēķināta īpatnēja ieraksta enerģija pēc formulas

$$W_{\max} = \frac{It}{\eta_{\max}}, \quad (7.3)$$

kur W_{\max} - īpatnēja ieraksta enerģija, I – starojuma intensitāte, t – laiks, par kuru bija sasniegts pirmais difrakcijas efektivitātes maksimums, η_{\max} – difrakcijas efektivitātes pirmais maksimums.

Intensitāte tika aprēķināta pēc sekojošas formulas:

$$I = \frac{4(P_1 + P_2)}{\pi(2r_0)^2}, \quad (7.4)$$

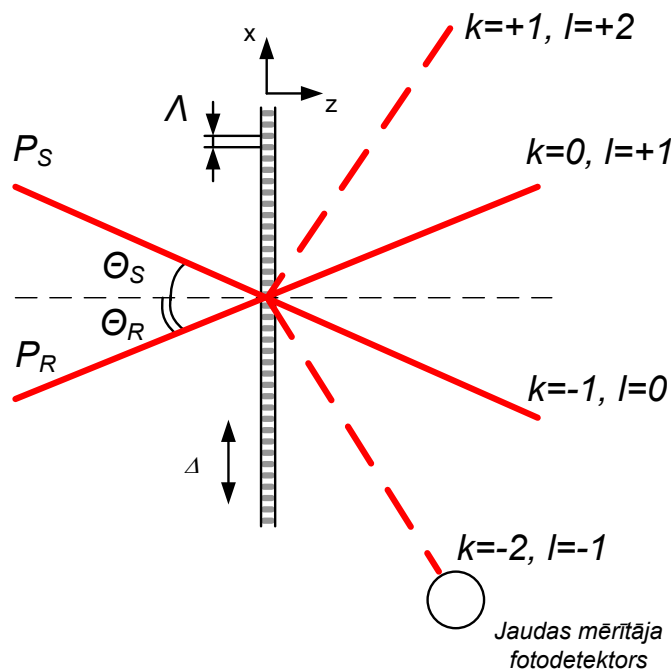
kur I – lāzera starojuma vidēja intensitāte, P_1 un P_2 – lāzera ierakstošo staru jaudas, $2r_0$ – lāzera stara diametrs.

Ieraksta shēma parādīta 7.3. att. (bez prizmas). Lāzera stara sadalīšanai tika izmantots puscaurlaidīgs spogulis, ar kura palīdzību bija iegūti divi stari. Eksperimenta gaitā tika veikti paraugu difrakcijas efektivitātes mērījumi. Nefokusētie lāzera stari bija savietoti vienā punktā uz parauga virsmas. Mērījumos paraugiem, kuros difrakcijas efektivitātes izmaiņas notika relatīvi lēni (parasti halkogenīdu pusvadītāju kārtiņās) ekspozīcijas laikā viens no stariem bija aizklāts periodiski un tika mērīta pirmajā kārtā difragētās gaismas jauda. Difragētās jaudas reģistrācija bija veikta ar lāzerstaru jaudas mērītāju. Gadījumā, kad ieraksta laikā difrakcijas efektivitātes izmaiņas notika ātri (tajā ziņā, ka pārtraucot vienu no stariem un nolasot rādījumus bija radīta manāma ietekme ieraksta procesam) tika izmantota cita mērījumu shēma (7.4. att.), kur tieši bija mērīta pašdifrakcijas efektivitāte.

Pašdifrakcijas efektivitāte (self-diffraction efficiency, SDE, *angliski*) tika definēta, kā (sk. 7.5. att.)

$$SDE = \frac{P_d(k = -2, l = -1)}{P_s}, \quad (7.5)$$

kur $P_d(k = -2, l = -1)$ ir pašdifragētā stara jauda.



7.5. att. Detalizēta ieraksta un nolases shēma

P_S un P_R ir krītošo staru jaudas, $\Theta_S = \Theta_R$ ir staru krišanas leņķi, k ir difrakcijas kārtas P_R staram, l ir difrakcijas kārtas P_S staram, Λ ir režģa periods, Δ ir režģa nobīde nestabilitātes vai molekulu

kustības dēļ. $\Delta \frac{2\pi}{\Lambda} = \Phi_S - \Phi_R$, kur Φ_S un Φ_R ir P_S un P_R nulles kārtas difragēto staru fāzes.

To nosaka P_S stara mīnus pirmās difrakcijas kārtas stara kompleksās amplitūdas un P_R stara mīnus otrās difrakcijas kārtas stara kompleksās amplitūdas summa. P_S ir nolasošais stars. Ja $P_R=0$, tad pašdifrakcijas efektivitāte ir vienāda ar difrakcijas efektivitāti. Pašdifrakcijas efektivitāte tiek izmantota, lai novērtētu difrakcijas efektivitāti. Saskaņā ar aprēķiniem, kas tika veikti izmantojot plāno hologrammu teoriju [73] pašdifrakcijas efektivitāte un difrakcijas efektivitāte ir saistītas ar izteiksmi

$$SDE = DE_{(-1)} + \frac{P_R}{P_S} DE_{(-2)} + 2 \left(\frac{P_R}{P_S} DE_{(-1)} DE_{(-2)} \right)^{1/2} \cos(\Phi_S - \Phi_R + \Phi_{S(-1)} - \Phi_{R(-2)}), \quad (7.6)$$

kur P_R un P_S ir ierakstošo staru jaudas, $DE_{(-1)}$ ir mīnus pirmās kārtas difrakcijas efektivitāte, $DE_{(-2)}$ ir P_R stara mīnus otrās kārtas difrakcijas efektivitāte, Φ_S un Φ_R ir nulltās kārtas

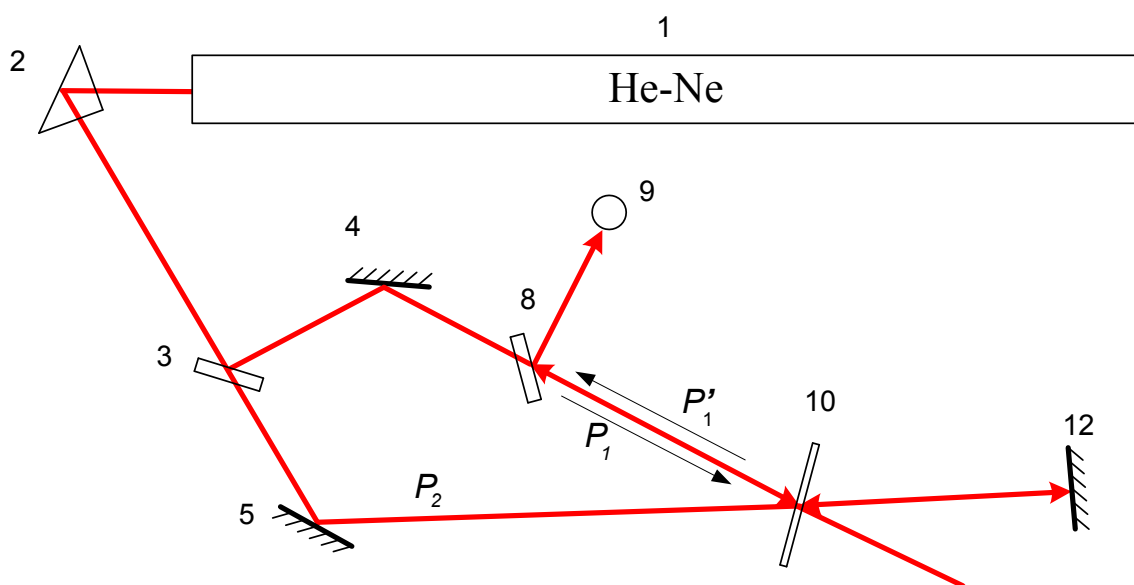
difragēto P_S un P_R staru fāzes, $\Phi_{S(-1)}$ ir mīnus pirmās kārtas difragēta P_S stara fāze un $\Phi_{R(-2)}$ ir mīnus otrās kārtas difragētā P_R stara fāze.

Trešais loceklis raksturo režģa nestabilitāti, ja fāzes Φ_S , Φ_R , $\Phi_{S(-1)}$, $\Phi_{R(-2)}$ mainās, ko var izraisīt aparatūras nestabilitāte vai (un) molekulu kustība starojuma ietekmē.

7.3.3. Četru viļņu mijiedarbība

Četru viļņu mijiedarbība parasti ir process, kad nelineārajā vidē savstarpēji mijiedarbojas četri gaismas viļņi ar dažādām frekvencēm un izplatīšanas virzieniem. Īpašā gadījumā, kad frekvences ir vienādas, šo procesu sauc par deģenerēto četru viļņu mijiedarbību. Šī metode var tikt pielietota fāžu konjugācijai, kā arī fotoinducētu procesu izpētei divu viļņu mijiedarbības vietā. Šādas shēmas priekšroka ir lielāka signāla/trokšņa attiecība fotodetektorā.

Deģenerētās četru viļņu mijiedarbības eksperimenti tika veikti ar LGN-222 He-Ne lāzeru ar viļņu garumu 632,8 nm. Pietiekoši vājai ieraksta intensitātei ir iespējams lietot hologrāfisku tuvinājumu [79]. Eksperimentālā shēma tiek parādīta 7.6. att. Eksperiments notiek sekojošā veidā. Stari P_1 un P_2 ieraksta elementāro caurlaidības hologrammu – hologrāfisko režģi paraugā. Atstarotais no spoguļa 12 kūlis tiek difragēts ar ierakstīto dinamisko režģi. Difragētais kūlis P_1' tiek virzīts uz jaudas mērītāja fotodetektoru 9 ar staru dalītāju 8.



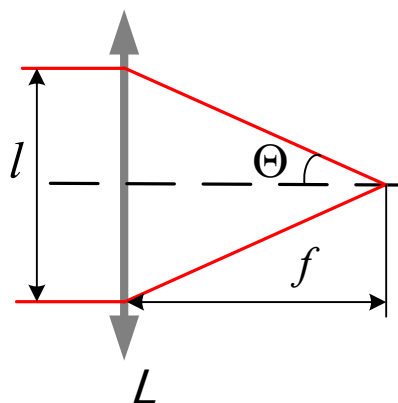
7.6. att. Eksperimentālā shēma nefokusētam ierakstam četru viļņu ģeometrijā

1 – lāzers, 2 – prizma, 3 un 8 – staru dalītāji, 4, 5 un 12 – spoguļi, 9 – fotodetektors, 10 – paraugs.

Ja stari tiek fokusēti ar lēcām, mums jāievada papildus parametri: fokusa attālums f un attālums starp paralēliem stariem l (7.7. att.). Lietojot trigonometriskus pārveidojumus no (7.2) un 7.7. att. ir iespējams izvest šādu formulu režģa periodam fokusēta ieraksta gadījumā:

$$A = \frac{\lambda}{2} \sqrt{1 + \frac{4f^2}{l^2}}, \quad (7.7)$$

kur A ir režģa periods (sk. formulu (7.2)), f ir fokusa attālums, l ir attālums starp paralēliem stariem.



7.7. att. Fokusēšanas ģeometrija

$$L - \text{lēca, } \operatorname{tg} \Theta = \frac{l}{2f}, \text{ kur } l \text{ ir attālums}$$

starp stariem, f ir lēcas fokusa

attālums, Θ ir krišanas leņķis.

Hologrāfiskā ieraksta efektivitāti četru viļņu mijiedarbes ģeometrijā tiek raksturota ar invertētā viļņa efektivitāti. Invertētā viļņa efektivitāte IWE (Inverted Wave Efficiency, *angliski*) tiek definēta kā

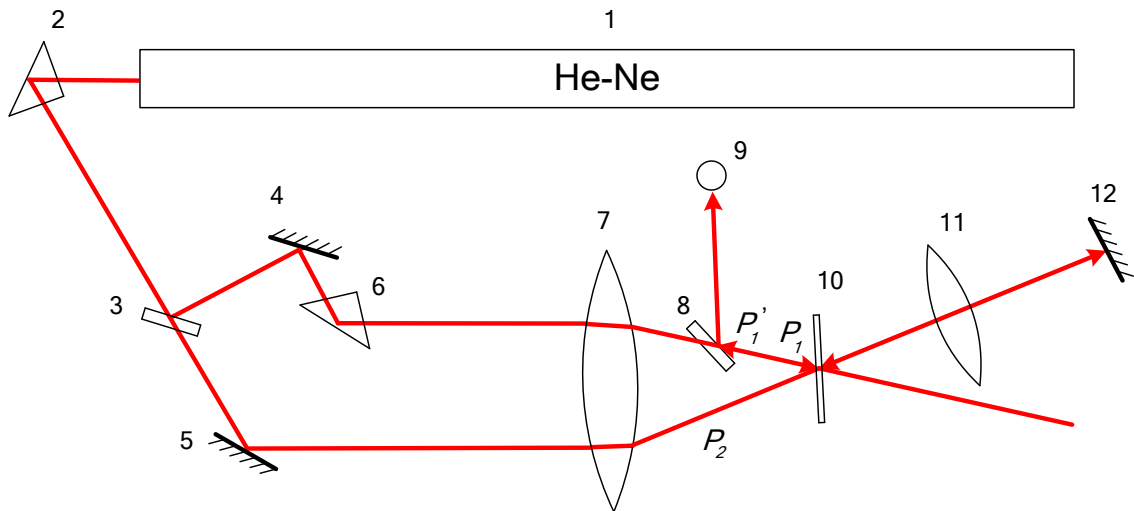
$$\text{IWE} = \frac{P_1'}{P_1}, \quad (7.8)$$

kur P_1' ir invertētā stara jauda, P_1 ir kritoša stara jauda (7.6. un 7.8. att.).

Īpatnējā ieraksta enerģija tiek ņemta pie maksimālas deģenerētās četru viļņu mijiedarbības efektivitātes. Tā tika noteikta sekojoši:

$$W_{\max} = \frac{It}{\text{IWE}_{\max}}, \quad (7.9)$$

kur W_{max} ir īpatnēja ieraksta enerģija, I ir lāzera starojuma intensitāte (sk. formulu (7.4)), IWE_{max} ir maksimālā invertēta viļņa efektivitāte, t ir laiks, par kuru tiek sasniegta IWE_{max} .



7.8. att. Eksperimentālā shēma fokusētam ierakstam četru viļņu mijiedarbes gadījumā

1 – lāzers, 2 un 6 – prizmas, 3 un 8 – staru dalītāji, 4, 5 un 12 – spoguļi, 7 un 11 – lēcas, 9 – fotodetektors, 10 – paraugs.

Eksperimentālā shēma reālā laika fokusētas deģenerētās četru viļņu mijiedarbes mērījumiem ir parādīta 7.8. attēlā. Šī shēma ir līdzīga četru viļņu mijiedarbes shēmai bez fokusēšanas (7.6. att.). Stari P_1 un P_2 tiek fokusēti ar lēcu un savietoti uz parauga virsmas. Rezultātā paraugā tiek ierakstīts hologrāfiskais režģis. Spogulis 12 un paraugs 10 tiek ievietoti lēcas 11 fokusā lai saglabātu viļņu frontes formu atpakaļgaitā. Atstarotais no spoguļa 12 kūlis P_1' tiek difragēts ar ierakstīto dinamisko režģi un virzīts uz fotodetektoru 9 ar staru dalītāju 8.

Lēcu 7 un 11 fokusa attālumi un tos distances no parauga (7.8. att.) sakrīt tikai aptuveni, tādēļ nevar runāt par precīzi invertētu viļņu fronti, iespējams, tur ir daži kropļojumi. Neskatoties uz to, IWE raksturo ieraksta efektivitāti šajā ģeometrijā.

Reālā laika mērījumu gaitā paraugs 10 tika nedaudz pagriezts pa nelielu leņķi, lai izvairītos no parauga atstarotā gaismas kūļa, kas trāpīja fotodetektorā 9.

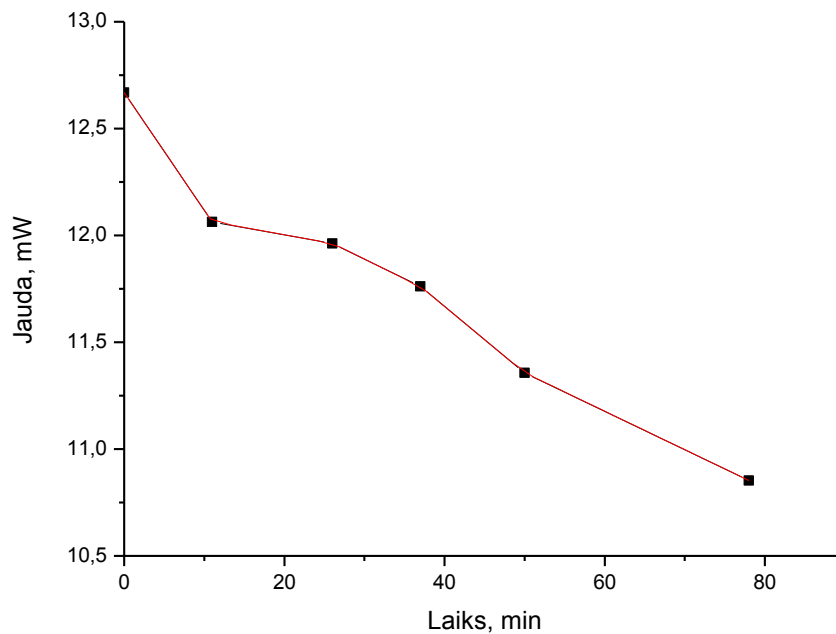
P_1 un P_2 jaudas tika izvēlētas lai maksimizētu P_1' : $P_2 \approx 2P_1$. Vidēja intensitāte nefokusētam ierakstam bija aptuveni 45 W/cm^2 , fokusētam ierakstam aptuveni $0,7 \text{ W/cm}^2$.

Invertētā viļņa efektivitāte eksperimentos tika aprēķināta sekojoši:

$$IWE = \frac{(P_{photo} - P_{bckgr}) \frac{1}{R}}{P_1} 100\%, \quad (7.10)$$

kur IWE ir deģenerētas četru viļņu mijiedarbības efektivitāte, P_{photo} ir invertēta stara jauda, reģistrēta ar jaudas mērītāja fotodetektoru 9 (ieskaitot zudumus shēmas optiskajos elementos), P_{bckgr} ir fona starojums, kurš tiek atstarots no shēmas elementiem un no parauga, R ir staru dalītāja 8 atstarošanas koeficients, P_1 ir nolasoša stara jauda.

Lāzera jaudas nestabilitātes dēļ fona starojuma un nolasoša stara jaudas nedaudz mainījās eksperimenta gaitā (7.9. att.).



7.9. att. Lāzera starojuma jaudas nestabilitāte laikā eksperimenta gaitā (tipisks piemērs)

Šie parametri tika reģistrēti pirms un pēc eksperimenta. Lai ievērotu lāzera jaudas izmaiņas tika lietota P_1 lineāra interpolācija. Tā kā fona starojuma jauda tiek atkarīga arī no parauga gaismasjutības, to aprēķināt būtu diezgan grūti. Aprēķinos tika ņemtas P_{bckgr} vidējās (starp sākumam un beigām) vērtības.

7.3.4. Atomspēka mikroskopija

Hologrāfisko režģu virsmas reljefa mērījumi tika veikti ar skenējošo atomspēka mikroskopu NT-MDT Model Smena-A (Krievija) toluila azobenzolu oligomēru gadījumā un

ar SPM II VEECO (ASV) pārējos gadījumos. Pirmajā gadījumā mērījumi tika veikti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā, otrajā – RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Silikātu materiālu institūtā.

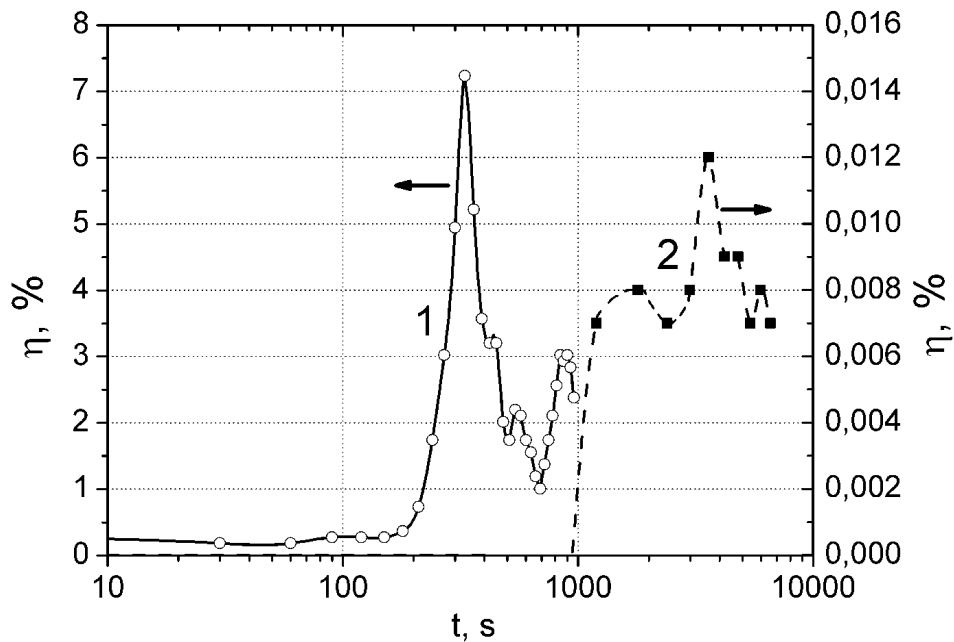
8. FOKUSĒTU UN NEFOKUSĒTU HOLOGRĀFISKO REŽĢU IERAKSTS a- As₂S₃ KĀRTIŅĀS PIE 633 nm

Eksperimentos tika izmantoti divi amorfie As₂S₃ paraugi, kas tika uzputināti vakuumā ($5 \cdot 10^{-4}$ Pa) uz stikla pamatni. Biezums 5,4 μm, izmēri 3 reiz 3 cm. Viens no paraugiem tika atkvēlināts pie 170° C divu stundu laikā. Caurlaidības hologrāfiskie režģi ar periodiem no 1 līdz 20 μm tika ierakstīti ar lineāri (TM) polarizētiem gaismas kūļiem. Par starojuma avotu kalpoja LGN-222 tipa He-Ne lāzers ar viļņa garumu 632,8 nm un starojuma jaudu apmēram 50 mW. Stara diametrs tika noteikts ar mikrometrisku spraugu pēc $1/e^2$ kritērija un bija 1,93 mm. Staru fokusēšana tika veikta ar izliekti-plakanu lēcu ar fokusa attālumu 17 cm. Stara diametrs fokusā arī tika noteikts ar mikrometrisko spraugu un bija vienāds ar 150 μm. Dažos eksperimentos tika izmantots LGN-215 tipa lāzers ar stara diametru 2,1 mm (293 μm fokusēšanas gadījumā).

Viļņa garums 632,8 nm atbilst fotona enerģijai 1,96 eV, kas ir mazāk par optiskās aizliegtas zonas platumu (atkvēlinātam paraugam ir 2,36 eV, neatkvēlinātam - 2,38 eV [165]). Nolase tika veikta ar vienu no ierakstošiem stariem. Visi eksperimenti tika veikti pie istabas temperatūras.

Difrakcijas efektivitāte tika mērīta kā funkcija no ekspozīcijas laika un režģa perioda pie dažādām intensitātēm. Ieraksta efektivitāte tika raksturota ar maksimāli sasniegtu difrakcijas efektivitāti procentos un attiecīgo tai īpatnēju ieraksta enerģiju.

Tipiskas difrakcijas efektivitātes atkarības no ekspozīcijas laika ir parādītas 8.1., 8.2., 8.3. att. Acīmredzami (no 8.1. att.), ka ieraksts ar fokusētiem stariem ir krietni efektīvāks. Maksimālas difrakcijas efektivitātes un attiecīgas īpatnējas ieraksta enerģijas dažādiem režģu periodiem fokusētā ieraksta gadījumā ir parādītas 8.4. un 8.5. att. atbilstoši. Katram režģa periodam tika veikti daži mērījumi tāpēc, ka maksimālās difrakcijas efektivitātes un īpatnējās ieraksta enerģijas vērtības svārstījās. Tās izraisīja daudzkārtēji atstaroto staru interference plānā caurspīdīgā kārtiņā, ko sauc par Fabri-Pero rezonatora efektu [77, 85].



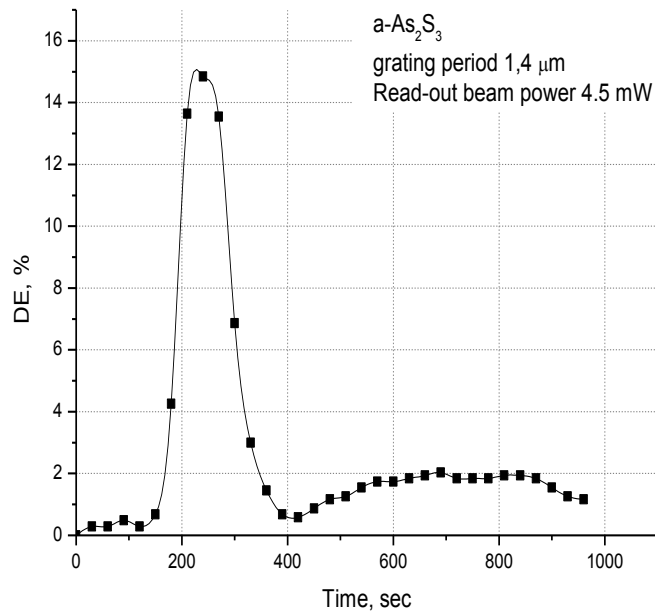
8.1. att. Difrakcijas efektivitātes atkarība no ekspozīcijas laika hologrāfiskam režģim ar periodu $1\ \mu\text{m}$ ar fokusētiem (līkne 1, $I=14\ \text{W}/\text{cm}^2$) un nefokusētiem (līkne 2, $I=0,58\ \text{W}/\text{cm}^2$) He-Ne lāzera stariem

Eksperimentālie punkti tika atzīmēti ar gaišiem aplīšiem fokusēta ieraksta gadījumā un ar melniem kvadrātiņiem nefokusēta ieraksta gadījumā. Kā redzams, difrakcijas efektivitātes skalas abos gadījumos ievērojami atšķiras [89].

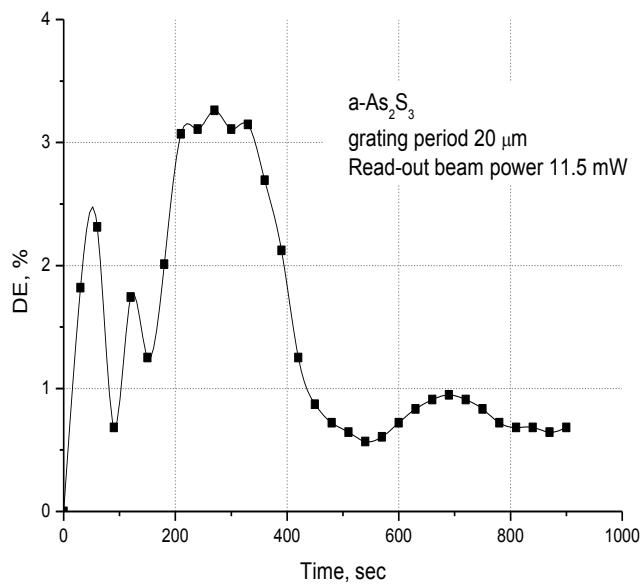
Neskatoties uz to var secināt:

- augstākas difrakcijas efektivitātes un zemākas īpatnējās ieraksta enerģijas tiek sasniegtas pie režģa perioda $1,4\ \mu\text{m}$;
- augstākas ieraksta intensitātes deva augstākas difrakcijas efektivitātes un zemākas īpatnējās ieraksta enerģijas, t.i. labāku ieraksta efektivitāti (vismaz režģiem ar periodiem, mazākiem par $5\ \mu\text{m}$), nekā mazākas intensitātes.

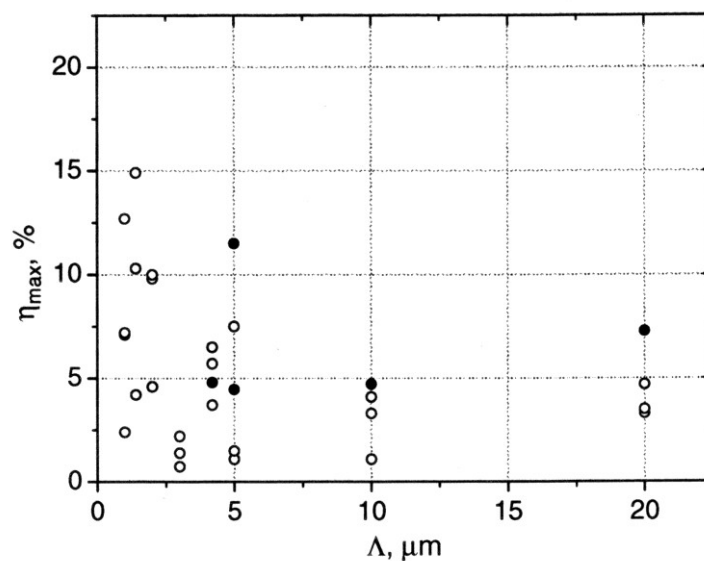
Ieraksta efektivitātes atkarība no ieraksta intensitātes netika novērota nefokusētam ierakstam [20].



8.2. att. Difrakcijas efektivitātes atkarība no ekspozīcijas laika pie ieraksta ar fokusētiem stariem ar intensitāti 13 W/cm² un režģa periodu 1,4 μm [86]

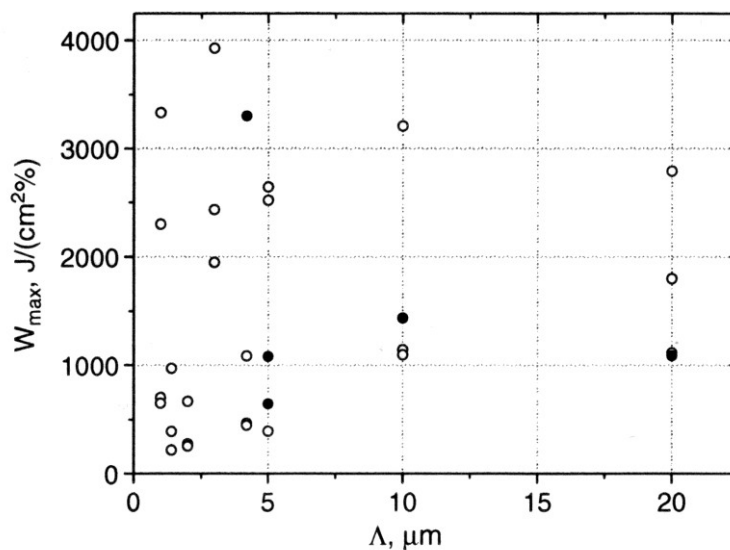


8.3. att. Difrakcijas efektivitātes atkarība no ekspozīcijas laika pie ieraksta ar fokusētiem stariem ar intensitāti 35 W/cm² un režģa periodu 20 μm [86]



8.4.att. Maksimālās difrakcijas efektivitātes atkarība no režģa perioda ierakstot ar fokusētiem He-Ne lāzera stariem

Tukšie apļi atbilst intensitātēm no 14 līdz 48 W/cm² un aizpildītie atbilst intensitātēm no 68 līdz 124 W/cm² [89].



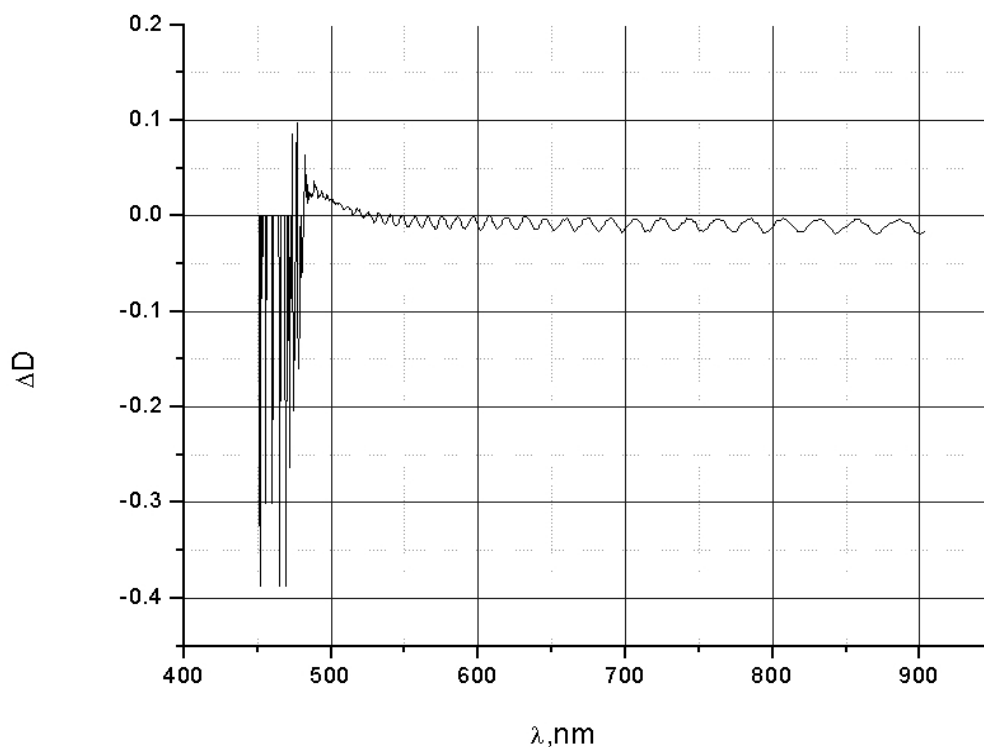
8.5. att. Īpatnējās ieraksta enerģijas (pie maksimālās difrakcijas efektivitātes) atkarība no režģa perioda.

Tukšie apļi atbilst intensitātēm no 14 līdz 48 W/cm² un aizpildītie atbilst intensitātēm no 68 līdz 124 W/cm² [89].

Vislabākie hologrāfiskie parametri sasniegti fokusētam ierakstam ir $\eta_{\max} = 14,9\%$ un $W_{\max} = 216 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2 \%}$, bet nefokusētam $\eta_{\max} = 0,11\%$ un $W_{\max} = 72400 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2 \%}$. Maksimālās

difrakcijas efektivitātes atkarība no režģa perioda arī atšķiras. Fokusēta ieraksta gadījumā eksistē maksimums pie $\Lambda = 1,4 \mu\text{m}$. Nefokusēta ieraksta gadījumā tiek novēroti divi maksimumi: pie $0,5 \mu\text{m}$ un pie $10 \mu\text{m}$ [77]. Parauga atkvēlināšana samazina ieraksta efektivitāti: $\eta_{\text{max}} = 0,92\%$, $W_{\text{max}} = 10300 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2 \%}$.

Ar spektrometra Specord M40 palīdzību tika mērītas fotoinducētas optiskā blīvuma izmaiņas neatkvēlinātam paraugam. Parauga daļa tika apstarota ar fokusēto staru ar ekspozīcijas enerģiju 700 J/cm^2 . 8.6. att. ir parādīti mērījumu rezultāti, šeit ir redzams, ka ir notikusi neliela fotobalināšana.



8.6. att. Fotoinducētas optiskā blīvuma ΔD izmaiņas neatkvēlinātam a-As₂S₃ paraugam atkarībā no viļņa garuma λ

Optiskā blīvuma oscilāciju cēlonis ir Farbi-Pero rezonatora efekts. Neliela fotobalināšana notiek arī pie apstarošanas ar nefokusētiem 632,8 nm stariem [77]. Fotoinducētas virsmas izmaiņas netika konstatētas gan fokusētam, gan nefokusētam ierakstam [20]. Dzīves ilgums fokusētam ierakstam ir divi gadi (pēc desmitreizīgas difrakcijas efektivitātes samazināšanās kritērija tumsā) un nefokusētam ierakstam divas dienas [77].

Interferometriski tika noteikta arī fotoinducēta laušanas koeficienta amplitūdas modulācijas zīme hologrāfiskajā režģī. Tā ir pozitīva ierakstam ar fokusētiem stariem un negatīva ierakstam ar nefokusētiem stariem.

Eksperimentālie rezultāti liecina par to, ka, visticamāk, par fokusētu un nefokusētu ierakstu amorfajās As_2S_3 kārtiņās ar 632,8 nm starojumu ir atbildīgi dažādi mehānismi [86, 89]. Šo rezultātu skaidrošanai mēs esam likuši priekšā trīs mehānismus: strukturālās izmaiņas fotostimulētas relaksācijas rezultātā, D-centru ģenerācija un pārlādēšanās gaismas iespaidā, D-centru fotoorientācija. Nefokusēto ierakstu mēs skaidrojam ar D-centru fotoorientāciju kopā ar relaksācijas fotostimulēto strukturālo izmaiņu ieguldījumu. Fokusētais ieraksts tiek skaidrots ar fotostimulētām relaksācijas strukturālas izmaiņām kopā ar fotoinducētu D-centru ģenerāciju un pārlādēšanu [86, 89].

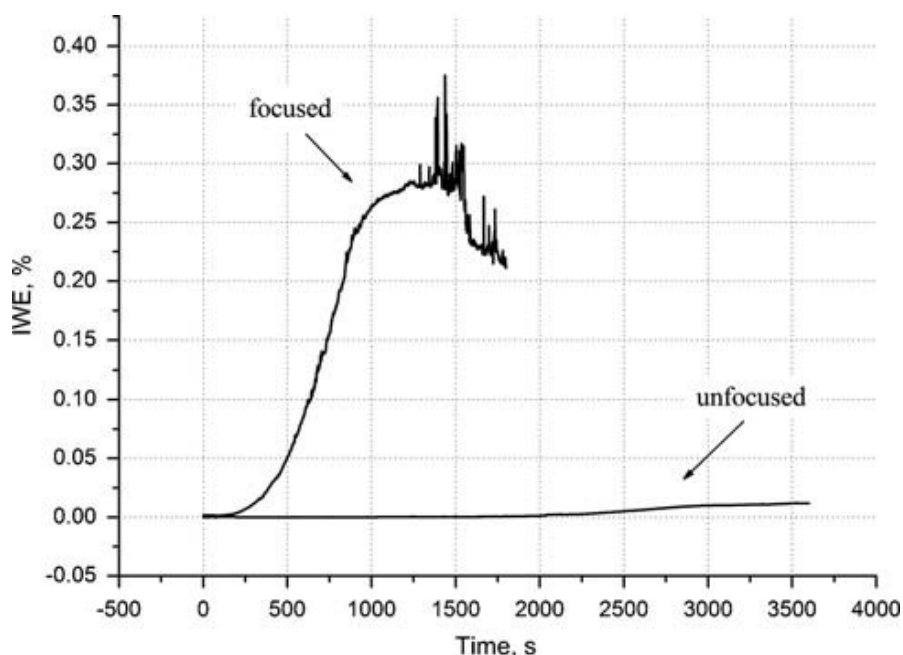
Fokusētais ieraksts ir efektīvāks par nefokusēto dažādas D-centru koncentrācijas dēļ. D-centru koncentrācija a- As_2S_3 ir $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [68] un tikai šie aktīvie centri piedalās nefokusētajā ierakstā. D-centru koncentrācija pieaug ar gaismas intensitātes palielināšanu šo centru ģenerācijas dēļ (D-centru pārlādēšanās mehānisms).

Fotoinducētas relaksācijas strukturālās izmaiņas notiek tā saucamās mīkstajās atomu konfigurācijās, kuru koncentrācija ir aptuveni 10^{21} cm^{-3} [156] un kuri tiek aktivēti ar intensīvu fokusētu gaismu.

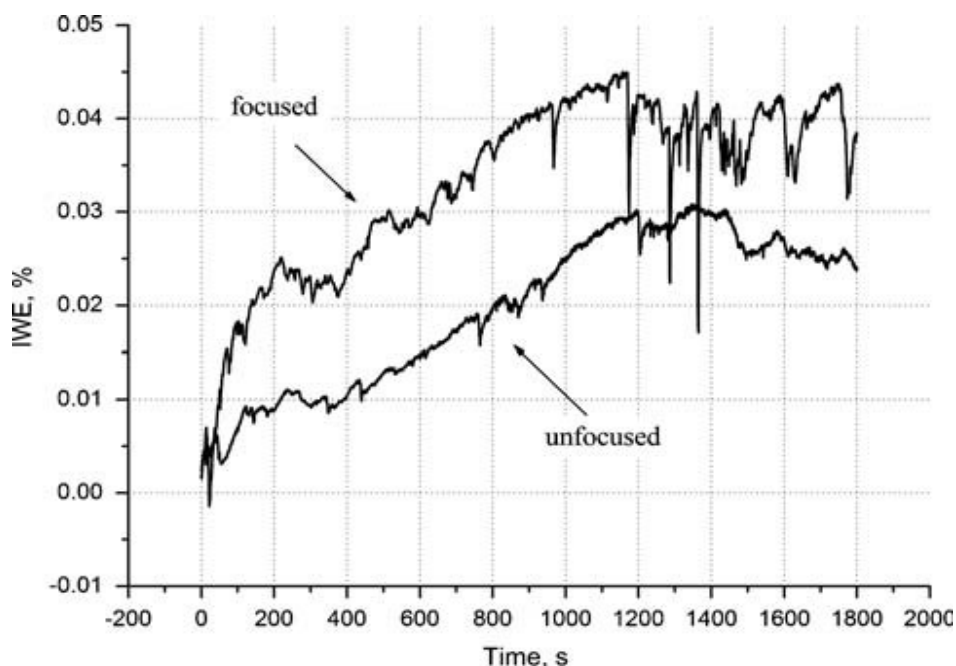
9. ČETRU VIĻŅU MIJIEDARBE α -As₂S₃ UN AZOBENZOLA OLIGOMĒRU KĀRTIŅĀS

Četru viļņu mijiedarbe var tikt izmantota viļņu frontes konjugācijai. Lielu interesi rada kropļoto optisko staru atjaunošana ar viļņa frontes konjugāciju. Fāzes konjugācijai reālā laikā ir nepieciešami atbilstošie materiāli. Perspektīviem materiāliem jābūt sekojošām īpašībām: hologrāfijai derīgie parametri, mazs relaksācijas laiks, iespēja izgatavot lielākus (par kristāliem) paraugus, zema cena. Arī ir svarīga pielietojama aprīkojuma pieejamība.

Četru viļņu mijiedarbe tika realizēta amorfās As₂S₃ kārtiņās un azobenzola oligomēros. Ieraksta metodika ir aplūkota 7. nodaļā „Paraugi un pētījumu metodika”. Eksperimentālie rezultāti α -As₂S₃ un savienojumam [4-((4-nitrofenil)diazenil)-N,N-bis(2-(tetrahidro-2H-pirān-2-iloksi)etil)benzolanīns ir parādīti 9.1., 9.2. un 9.3. attēlā un 9.1. tabulā.

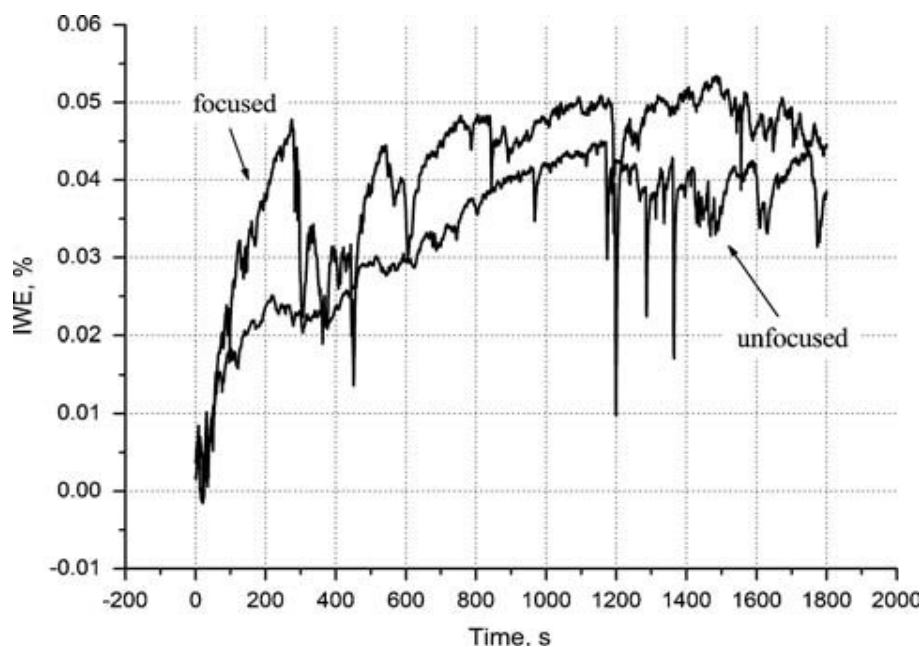


9.1. att. Invertētā viļņa efektivitātes (IWE – inverted wave efficiency, *angliski*) atkarības no ekspozīcijas laika amorfam As₂S₃ paraugam Ierakstoša starojuma intensitāte fokusētai deģenerētai četru viļņu mijiedarbei $I=44$ W/cm² un nefokusētai $I=0,80$ W/cm² [105]



9.2. att. Invertētā viļņa efektivitātes (IWE – inverted wave efficiency, angl.) atkarības no ekspozīcijas laika azobenzola oligomēra paraugam ar hromofora koncentrāciju 0,1 mol/l

Ierakstošā starojuma intensitāte fokusētai deģenerētai četru viļņu mijiedarbei $I=47$ W/cm^2 un nefokusētai $I=0,55 W/cm^2$ [105]



9.3. att. Invertēta viļņa efektivitātes (IWE – inverted wave efficiency, angl.) atkarības no ekspozīcijas laika azobenzola oligomēra paraugam ar hromofora koncentrāciju 0,12 mol/l

Ierakstošā starojuma intensitāte fokusētai deģenerētai četru viļņu mijiedarbei $I=47$ W/cm^2 un nefokusētai $I=0,57 W/cm^2$ [105].

Acīmredzami, ka invertētā viļņa efektivitāte ir augstāk pie fokusēta ieraksta un notiek ātrāk, nekā pie nefokusēta. Invertētā viļņa efektivitāte krīt pēc pietiekoši lielas ekspozīcijas tāpēc, ka laušanas koeficienta izmaiņas sasniedz piesātinājumu [117].

Daudzkārtēji lokāli asi maksimumi grafikos var rasties divu cēloņu dēļ. Mazie visticamāk parādās hromoforu fotoorientācijas nemonotonās dabas dēļ, jo fotoorientācija notiek uz termisko fluktuāciju fona. Lielo lokālu maksimumu cēlonis acīmredzot ir eksperimentālas iekārtas nestabilitāte ekspozīcijas laikā, kas izraisa nelielas interferences ainu nobīdes akarībā pret ierakstīto režģi. Tas noved pie enerģijas pārnese starpiem [22]. Šie lokālie asi maksimumi atkārtojās eksperimentos regulāri.

Ieraksts azobenzola oligomēros notiek ātrāk nekā amorfā As_2S_3 . Īpatnējā ieraksta enerģija ir mazāka nefokusētai četru viļņu mijiedarbei azobenzola oligomēros un fokusētai $a-As_2S_3$ (sk. 9.1. tabulu). Tāds efekts var tikt izskaidrots ar to, ka ieraksta mehānismi ir dažādi dažādos materiālos. Amorfā As_2S_3 galvenokārt notiek D-centru orientācija nefokusētam ierakstam un fotostimulētas kārtiņas relaksācijas struktūras izmaiņas kopā ar D-centru ģenerāciju un pārlādēšanu fokusētam ierakstam [89]. Azobenzola oligomēros ieraksta mehānisms ir hromoforu grupas orientēšana perpendikulāri polarizētas gaismas elektriskā lauka vektoram [74, 105]. Liels enerģijas patēriņš fokusētai četru viļņu mijiedarbei var tikt izskaidrots sekojošā veidā. Ticams, ka fokusēta ieraksta gadījumā materiāla temperatūra ieraksta apgabalā ievērojami palielinās līdzīgi kā $a-As_2S_3$ [117] tāpēc, ka siltumvadāmības abiem šiem materiāliem ir salīdzināmas ($379 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ amorfam As_2S_3 un $80 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$, pat mazāk, polistirolam [105, 143]. Azobenzola oligomēru gadījumā hromoforu grupas tika disperģētas polistirola matricā un hromofora vielas daudzums paraugā ir mazāks nekā polistirola daudzums.)

Hromofora molekulas uzkarstētā ieraksta apgabalā tiek pakļautas fotoinducētai orientācijai ar lineāri polarizētu gaismu un uzkarstēšanas ietekmei, kas izraisa pretējus rezultātus. Rezultātā invertētā viļņa efektivitāte azobenzola oligomērā ir zemāka, nekā amorfā As_2S_3 , kur temperatūras paaugstināšanās stimulē struktūras relaksāciju (fokusētam ierakstam).

Četru viļņu mijiedarbei pielietojuma joma ir plaša: materiālu izpēte, viļņu frontes inversija un optiskā informācijas apstrāde, attēlu apstrāde reālā laikā, koherentu infrasarkanu un vakuuma ultravioletu avotu veidošana, šķiedru un brīvas telpas optiskie sakari.

9.1. tabula

Invertētā viļņa efektivitāte (IWE – inverted wave efficiency, *angliski*) un īpatnējā ieraksta enerģija W_{max} dažādiem paraugiem (ABO – azobenzola oligomērs) un ieraksta nosacījumiem

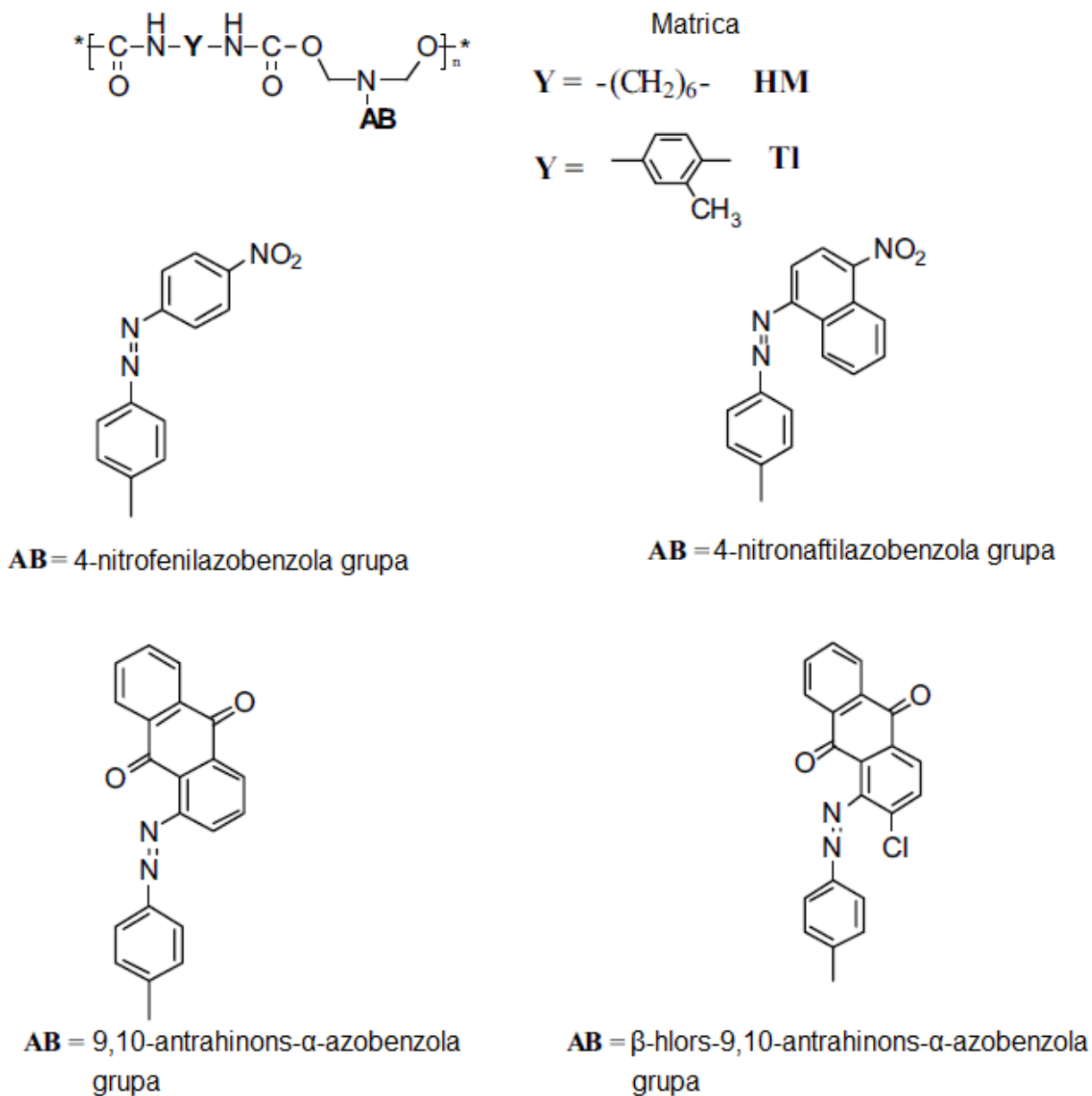
Materiāls	Ieraksts	IWE _{max} , %	W_{max} , kJ/(cm ² %)
a-As ₂ S ₃	fokusēts	0,285	190
	nefokusēts	0,012	234
ABO; C=0.1 mol/l	fokusēts	0,045	1197
	nefokusēts	0,030	25,3
ABO; C=0.12 mol/l	fokusēts	0,053	1316
	nefokusēts	0,047	8,6

10. AZOBENZOLA OLIGOMĒRU HOLOGRĀFISKO ĪPAŠĪBU ATKARĪBA NO HROMOFORU GRUPU PIESAISTES MATRICAI UN NO TO KONCENTRĀCIJAS

Organiskie materiāli ļauj plašāk mainīt to īpašības salīdzinot ar neorganiskiem. Tādēļ tie tiek aktīvi pētīti dažādās nozarēs un tajā skaitā arī kā materiāli hologrāfiskajam informācijas ierakstam [96, 110]. Azobenzola savienojumi ir organisko materiālu klase, kura ir perspektīva šajā ziņā, par ko liecina azobenzola īpašības un šim jautājumam veltītu publikāciju liels skaits. Hologrāfiskā ieraksta pētījumiem sarkanajā spektra daļā ir gan teorētiskā, gan praktiskā nozīme. No teorētiskās puses ir nepietiekoši izpētīts fizikālais mehānisms, kurš ir atbildīgs par ierakstu pie ļoti zemas absorbcijas. No praktiskā viedokļa ieraksts šajā spektra daļā ļauj sasniegt augstākas difrakcijas efektivitātes un izmantot lētākus lāzerus. Promocijas darba ietvaros šajā aspektā tika pētītas divas materiālu grupas. Pirmā grupa bija azobenzola hromofori, kas kovalenti saistīti ar oligomēra matricu. Šeit ar oligomēra matricu tiek saprasta oligomēra pamatķēde. Šajā gadījumā tika izmantotas divas matricas: ar toluilu un ar heksametilēnu modificēts poliuretāns. Otrā grupa bija azobenzola hromofori polistirola matricā bez kovalentas saites. Katrai paraugu grupai ir priekšrocības un trūkumi. Azohromoforu grupu kovalentās saites gadījumā azobenzola oligomēriem piemīt augstākā difrakcijas efektivitāte un gaismasjutība, bet izgatavošanas standartizācija ir apgrūtināta. Ir sarežģīti sasniegt atkārtojamus rezultātus. Azobenzola oligomēri ar disperģētām hromoforu grupām līdz šiem pētījumiem demonstrēja vājāku difrakcijas efektivitāti, bet šo paraugu sintēze ir vieglāka un labāk prognozējama. Zemāk apskatītie eksperimentu rezultāti parādīja, ka otras grupas paraugi pēc efektivitātes var sasniegt paraugus no pirmās grupas.

Abi paraugu tipi tika izgatavoti kārtiņu formā ar rotējošo uzklāšanu (*spin-coating, angļiski*) uz stikla pamatni. To struktūra tika pārbaudīta ar kodolu magnētiskas rezonanses spektroskopijas ($^1\text{H-NMR}$) palīdzību. Diferenciālā skenējoša kalorimetra un elektriskie mērījumi parādīja, ka pētāmie paraugi ir amorfi dielektriķi. Pirmajā paraugu grupā hromofori tika saistīti ar kovalentām saitēm ar heksametilēna vai toluila matricām. Hromoforu grupām arī bija dažādas struktūras: 4-nitrofenilazobenzols, 4-nitronaftilazobenzols, 9,10-antrahinons- α -azobenzols, β -hlors-9,10-antrahinons- α -azobenzols (sk. 10.1. att.). Otrajā paraugu grupā hromofori tika disperģēti polistirola matricā (sk. 10.2. att.). Kārtiņu biezums bija 10 μm . Vienā gadījumā tika pētīts paraugs tikai no hromoforiem, kur nebija polimēru matricas. Pirms

hologrāfiskiem mērījumiem tika mērīts paraugu absorbcijas spektrs. Visi eksperimenti tika veikti pie istabas temperatūras.

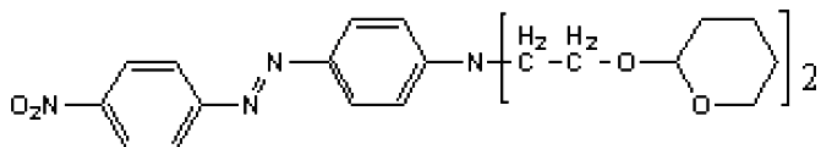


10.1. att. Pirmā tipa paraugi

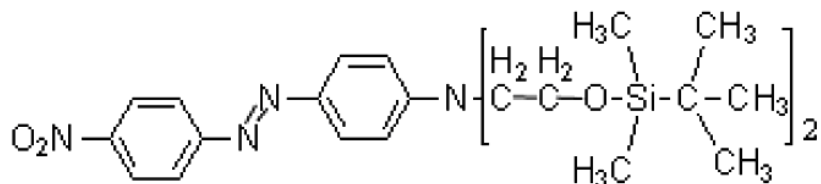
Hromoforu grupas tika saistītas ar oligomēra pamatķēdi ar kovalentām saitēm [87].

Caurlaidības hologrāfiskie režģi ar periodu 2 μm tika ierakstīti ar diviem simetriski kritošiem lineāri polarizētiem He-Ne lāzera stariem ar vienādu intensitāti un ar viļņa garumu 632,8 nm. Pilna ierakstoša starojuma intensitāte I dažādos eksperimentos mainījās no 0,6 līdz 1,5 W/cm². Difrakcijas efektivitāte tika mērīta kā funkcija no ekspozīcijas laika. No šiem

mērījumiem tika noteikta maksimālā difrakcijas efektivitāte η_{\max} un attiecīga īpatnējā ieraksta enerģija $W_{\max} = \frac{I \cdot t_{\max}}{\eta_{\max}}$, kur t_{\max} atbilst maksimālajai difrakcijas efektivitātei (sk. sīkāk 7. nodaļā). Mērvienības lielumam W_{\max} ir J/(cm²%). Mērījumu kļūdas bija ne vairāk par 14% difrakcijas efektivitātei un 15% īpatnējai ieraksta enerģijai [87].



4-((4-nitrofenils)diazenils)-N,N-bis(2-(tetrahidro-2H-pirāns-2-iloksi)etils)benzolanīns



N,N-bis(2-tert-butildimetilsililoksi)etils)-4-((4-nitrofenils)diazenils)benzolanīns

10.2. att. Otrā tipa paraugi

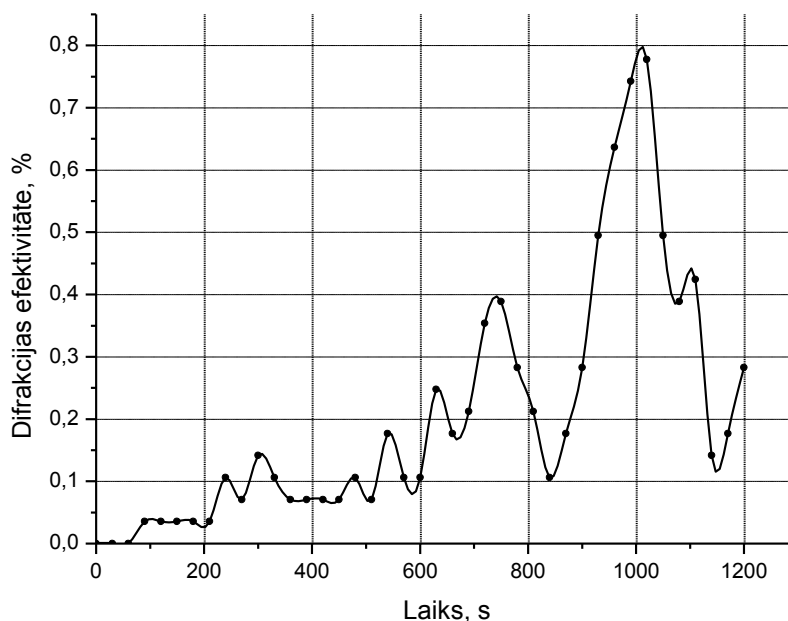
Hromoforu grupas A1 (augšā) un A2 (apakšā) tika disperģētas polistirola matricā [87].

Galvenie rezultāti ir apkopoti 10.3. un 10.4. att. un 10.1. un 10.2. tabulā. Difrakcijas efektivitātes dinamika ieraksta laikā bija diezgan nestabila, ar dažādiem maksimumiem (10.3., 10.4. att.). Otrajam paraugu tipam tas bija izteikts vairāk. Lai pēc iespējas objektīvāk aprakstītu ieraksta efektivitāti dažādos paraugos, tika izmantoti četri parametri:

- 1) Maksimālā difrakcijas efektivitātes vērtība no maksimālām, sasniegtām dažādos mērījumos ($\max \eta_{\max}$).
- 2) Minimālā īpatnējās ieraksta enerģijas vērtība ($\min W_{\min}$).
- 3) Vidēja vērtība, aprēķināta no maksimālām difrakcijas efektivitātes vērtībām dažādos mērījumos ($\bar{\eta}_{\max}$).
- 4) Īpatnējās ieraksta enerģijas (kura atbilst maksimālāi difrakcijas efektivitātei atsevišķā mērījumā η_{\max}) vidēja vērtība (\bar{W}_{\max}) (10.2. tabulā).

Ierakstīto hologrāfisko režģu dzīves laiks sastādīja no 30 minūtēm (otrā tipa paraugiem) līdz dažām stundām (pirmā tipa paraugiem [83]). Ekspozīcijas laikā netika

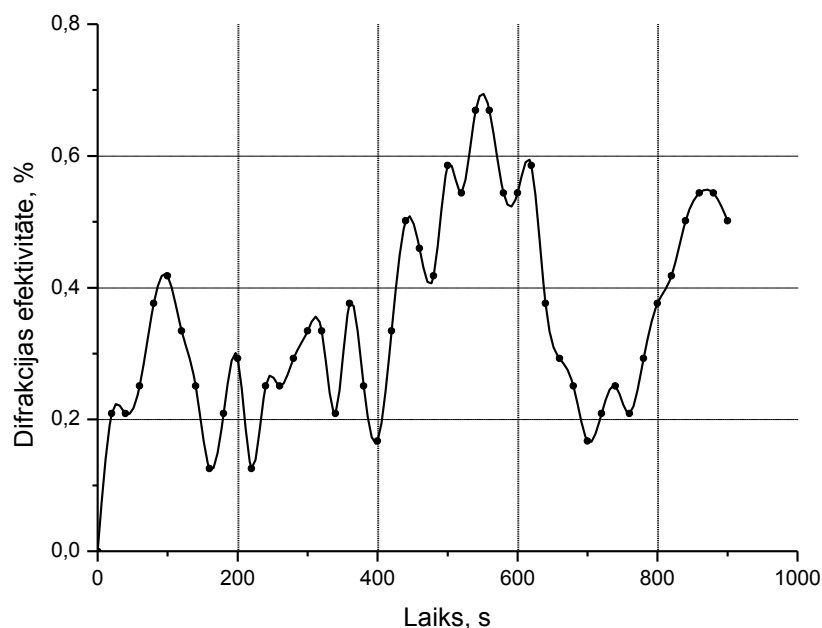
novērotas optiskās caurlaidības izmaiņas pie 632,8 nm. Tas liecina par pilnīgi fāzes ierakstu fotoinducētas laušanas koeficienta izmaiņu dēļ, jo tik ātras (minūtes) pārejošas difrakcijas efektivitātes izmaiņas ir mazticamas fotoinducētām biezuma izmaiņām ar masas pārnesei. Elektronu pārnese procesi ir acīm redzot daudz ātrāki.



10.3. att. Difrakcijas efektivitātes atkarība no ekspozīcijas laika paraugam Nr. 1 no 10.1. tabulas

(Relatīvā kļūda $\varepsilon_{DE} < 5\%$)

Fotoinducētas laušanas koeficienta izmaiņas tiek izraisītas vistiešāk ar hromoforu grupu fotoorientēšanu [83, 96, 110]. Kā var redzēt no 10.1. tabulas, vislabākie rezultāti tika sasniegti paraugiem 2 ar α -nitronaftilazobenzola un 7 ar fenil- α -azo- β -hlor-antrahinona hromoforiem heksametilēna matricā. Toluila matrica ir cietāka par heksametilēna matricu. Neskatoties uz to, ka hologrāfiskais ieraksts paraugos ar vienkāršākām hromoforu grupām toluila matricā bija efektīvāks [83], lielo un sarežģītāko hromoforu grupu gadījumā fotoorientācija notiek vieglāk elastīgākajā heksametilēna matricā. Sakarības starp ieraksta efektivitāti un absorbcijas maksimuma viļņa garumu, kā arī maksimālo optisko blīvumu netika pamanītas.



10.4. att. Difrakcijas efektivitātes atkarība no ekspozīcijas laika paraugam „A2[125]” 10.2. tabulā
(Relatīvā kļūda $\varepsilon_{DE} < 5\%$)

10.1. tabula

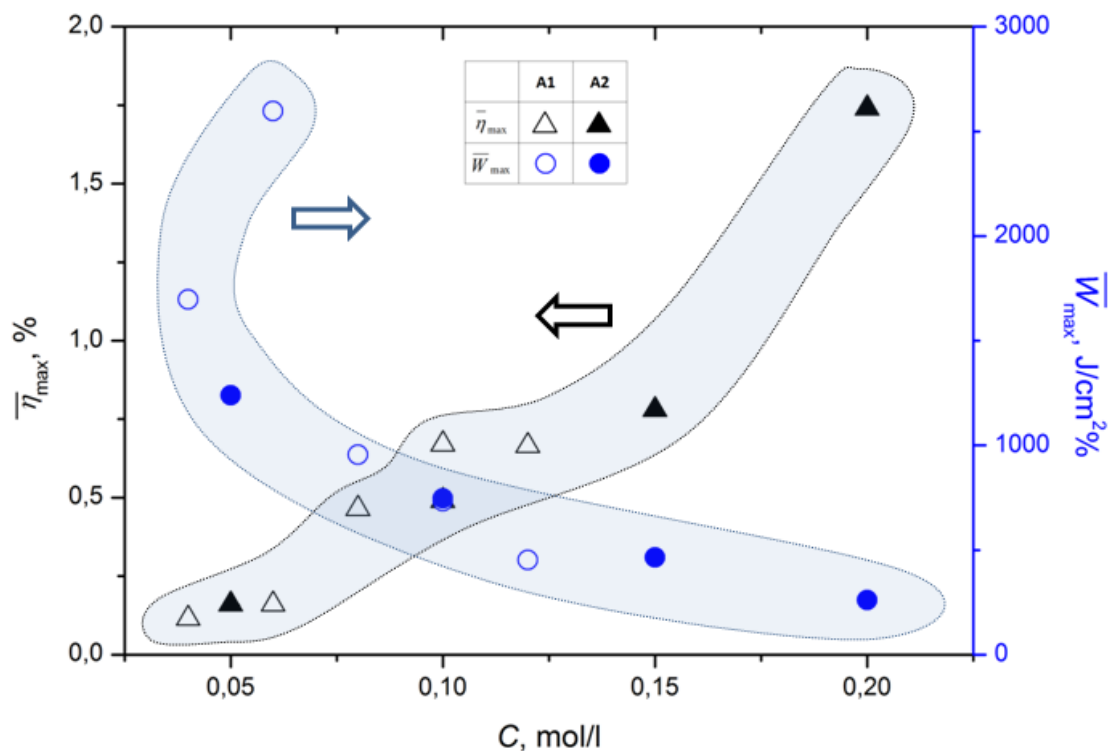
Hologrāfiskie parametri pirmā tipa paraugiem

HM- heksametilēns, Tl - toluils, λ_{max} – absorbcijas maksimuma viļņa garums, D_{max} – optiskais blīvums pie absorbcijas maksimuma, η_{max} maksimāla difrakcijas efektivitāte, W_{max} – īpatnēja ieraksta enerģija pie η_{max}

Paraugs	Matrica	Hromofors	λ_{max} , nm	D_{max}	η_{max} , %	W_{max} , J/(cm ² %)
1	HM	Paranitrofenilazobenzols	470	3,7	0,8	1071
2	HM	4-nitronaftilazobenzols	500	4,2	2,1	62
3	Tl	4- nitronaftilazobenzols	500	4,7	0,26	2626
4	HM	9,10-antrahinons- α -azobenzols	417	2,4	0	--
5	Tl	9,10-antrahinons- α -azobenzols	415	2,5	0	--
6	Tl	β -hlors-9,10-antrahinons- α -azobenzols	550	3,6	0	--
7	HM	β -hlors-9,10-antrahinons- α -azobenzols	420	2,1	2,9	260

No 10.2. tabulas var redzēt, ka ieraksta efektivitātei ir sliekšnis starp hromoforu koncentrācijām 0,01 mol/l un 0,04 mol/l. Lielākām koncentrācijām ieraksta efektivitāte aug

līdz maksimālai 0,2 mol/l, pēc kuras sākās kristalizācija. Slietšņa esamība var būt izskaidrota ar kooperatīvu hromoforu mijiedarbi. No 10.5. attēla ir redzams, ka kopā ar koncentrāciju aug arī difrakcijas efektivitāte un samazinās īpatnējā ieraksta enerģija.

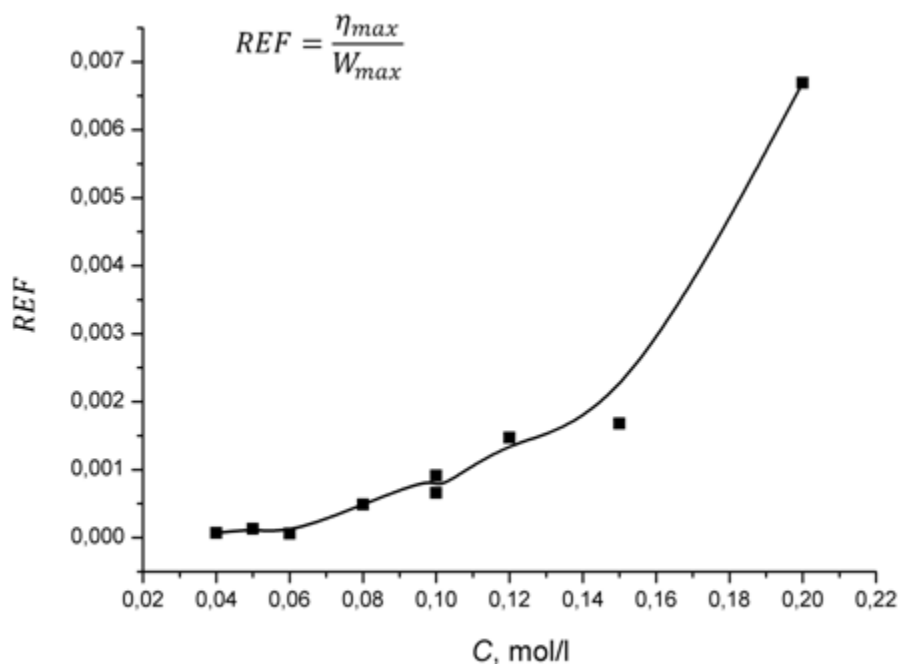


10.5. att. Vidējas difrakcijas efektivitātes un īpatnējās ieraksta enerģijas atkarība no azohromofora koncentrācijas polistirola matricā

Lai novērtētu ieraksta efektivitāti ar vienu skaitli šajā darbā tika ievests parametrs, kas apvieno īpatnējo ieraksta enerģiju un difrakcijas efektivitāti. Tas tika nosaukts par ieraksta efektivitātes faktoru (REF - Recording Efficiency Factor, *angliski*) un to aprēķina sekojoši:

$$\text{REF} = \frac{\eta_{\max}}{W_{\max}}, \quad (10.1)$$

kur η_{\max} ir maksimālā difrakcijas efektivitāte un W_{\max} ir īpatnēja ieraksta enerģija, kas atbilst maksimālai difrakcijas efektivitātei. 10.6. att. tika parādīta ieraksta efektivitātes faktora atkarība no azohromofora koncentrācijas paraugā.



10.6. att. Ieraksta efektivitātes faktora atkarība no hromofora (A1 un A2) koncentrācijas polistirola matricā

Otrai paraugu grupai tika konstatēts fotosensibilizācijas efekts. Tas izpaužas tā, ka pēc ieraksta pazušanas (pēc ieraksta dzīves laika) tajā pašā vietā ir iespējams ieraksts ar lielāku efektivitāti. Cēlonis nav vēl skaidrs. Salīdzinot vislabākos rezultātus no 10.1. un 10.2. tabulas, ir redzams, ka paraugi ar disperģētām polimēru matricā hromoforu grupām var būt tikpat efektīvi kā paraugi ar hromoforu grupām, kuri tiek kovalenti saistīti ar polimēru matricu.

Ieraksta nestabilitāte un apgrīžamība, absorbcijas izmaiņu neesamība pie 632,8 nm, polarizācijas ieraksta iespējamība azobenzolu oligomēru kārtiņās [83] ļauj secināt, ka, visticamāk, azohromoforu orientācija ar lineāri polarizētu 632,8 nm gaismu ir atbildīga par ierakstu mūsu eksperimentos.

Otrā tipa paraugu hologrāfiskie parametri un azohromoforu koncentrācija

Hromoforu grupa A2 tika izmantota, lai sasniegtu lielāku (par A1) koncentrāciju polistirola matricā. C – azohromofora koncentrācija, λ_{max} – absorbcijas maksimuma viļņa garums, D_{max} – optiskais blīvums pie absorbcijas maksimuma, $max\eta_{max}$ – maksimālā sasniegta difrakcijas efektivitāte, $minW_{max}$ – minimālā īpatnējās ieraksta enerģijas vērtība, $\bar{\eta}_{max}$ – vidēja no maksimālām difrakcijas efektivitātēm, \bar{W}_{max} – īpatnējās ieraksta enerģijas (kura atbilst η_{max}) vidēja vērtība.

Paraugu apzīmējums	C , mol/l	λ_{max} , nm	D_{max}	$max\eta_{max}$, %	$minW_{max}$, J/(cm ² %)	$\bar{\eta}_{max}$, %	\bar{W}_{max} , J/(cm ² %)
A1[112]	0,005	482	0,55	0	--	0	--
A1[113]	0,006	482	0,63	0	--	0	--
A1[115]	0,007	480	0,74	0	--	0	--
A1[116]	0,010	480	1,02	0	--	0	--
A1[117]	0,040	487	3,6	0,12	616	0,115	1696
A2[129]	0,050	502	3,7	0,19	1081	0,16	1239
A1[121]	0,060	500	3,8	0,22	3127	0,16	2596
A1[119]	0,080	508	3,9	0,52	733	0,465	956
A1[91]	0,100	490	3,9	0,42	1540	--	--
A1[123]	0,100	500	3,9	0,78	610	0,67	732
A2[128]	0,100	510	3,8	0,9	425	0,49	746
A1[125]	0,120	436	4,3	0,68	329	0,665	452
A2[127]	0,150	500	3,9	1,39	183	0,78	464
A2[130]	0,200	500	3,9	2,30	31	1,74	260

11. VIRSMAS RELJEFA HOLOGRAMMU IERAKSTS AZOBENZOLA SAVIENOJUMOS

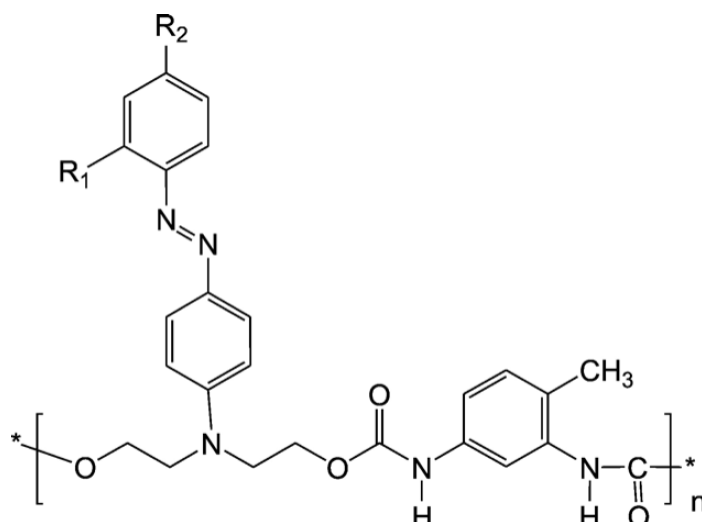
Virsmas reljefa režģa veidošana ir process, kad gaismas interferences aina modulē gaismasjutīga materiāla biezumu. Ir svarīgi zināt no kādiem parametriem ir atkarīgs šis process. Parasti zila un zaļa gaisma tiek izmantota ierakstam azobenzola savienojumos, jo to absorbcijas spektriem ir maksimumi spektra zilajā un zaļajā daļā [111]. Šajā gadījumā notiek vielas *trans-cis* izomerizācija lāzera starojuma ietekmē [110, 111]. Sarkanajā spektra daļā absorbcija ir krietni mazāka, bet ieraksts vēl ir iespējams [74, 83]. Tāda ieraksta mehānisms nav pilnīgi skaidrs un tas radīja motivāciju turpināt pētījumus. Promocijas darba ietvaros tika pētīts virsmas reljefa hologrammas ieraksts azobenzola oligomēros ar toluila matricu, ierakstam izmantojot Ar⁺ lāzera zaļo 514,5 gaismu, kā arī stilbēna azobenzola savienojumos ar He-Ne lāzera 632,8 nm sarkano gaismu. Iespēja ierakstīt virsmas reljefa hologrammas azobenzola savienojumos ar sarkano gaismu ir atklāta šī promocijas darba izstrādes gaitā un to ir atzīmējusi arī Latvijas Zinātņu akadēmija 2008. gadā.

11.1. Azobenzola oligomēri toluila matricā

Divi azobenzola paraugi (apzīmēti kā T2 un T3) tika uzlieti no šķīduma uz K-8 stikla pamatni. To ķīmiskā struktūra ir parādīta 11.1. att. Abos gadījumos poliuretāna matrica tika modificēta ar toluila oligomēru (toluodiizocianātu) ($n < 500$) ar hromoforu grupām sānu ķēdēs. T2 un T3 paraugi atšķiras ar R₁ un R₂ akceptoru grupām (11.1. att. un 11.1. tabula). Eksperimenti tika veikti pie istabas temperatūras.

Caurlaidības hologrāfiskie režģi ar periodu $\Lambda \approx 360$ nm tika ierakstīti ar diviem simetriski krītošiem Ar⁺ lāzera stariem (Spectra Physics Model 171-09) ar vienādu jaudu ar lineāro TE (s-) polarizāciju pie viļņa garuma $\lambda_1 = 514,5$ nm. Ieraksta intensitāte $I = 0,6$ W/cm².

Fotoinducētas izmaiņas tika mērītas ar spektrometru (Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS) un parādīja absorbcijas samazināšanos pie 480-500 nm un absorbcijas palielināšanos 360 nm tuvumā, kas liecina par *trans-cis* transformāciju [111]. Pie tā laukums zem spektrālām līknēm samazinājās. Uzreiz pēc ieraksta tika mērīta pirmās kārtas difrakcijas efektivitāte η pie viļņa garuma $\lambda_2 = 632,8$ nm ar TM (p-) polarizāciju un pie viļņa garuma $\lambda_2 = 650$ nm ar TE (s-) polarizāciju.



11.1. att. Pētīto azobenzola savienojumu struktūras formula

Oligomera ($n < 500$) matricā ir iekļautas toluila grupas (benzola gredzens ar CH_3). T2 paraugam R_1 nav, $\text{R}_2 = \text{NO}_2$; T3 paraugam $\text{R}_1 = \text{Br}$, $\text{R}_2 = \text{NO}_2$ [84]

11.1. tabula

T2 un T3 paraugu īpašības

Parauga apzīmējums	Akceptoru grupa R_1	Akceptoru grupa R_2	Absorbcijas maksimums <i>trans</i> -formai, nm	Kārtnas biezums, μm
T2	-	NO_2	480	$3,6 \pm 1$
T3	Br	NO_2	520	$2,7 \pm 1$

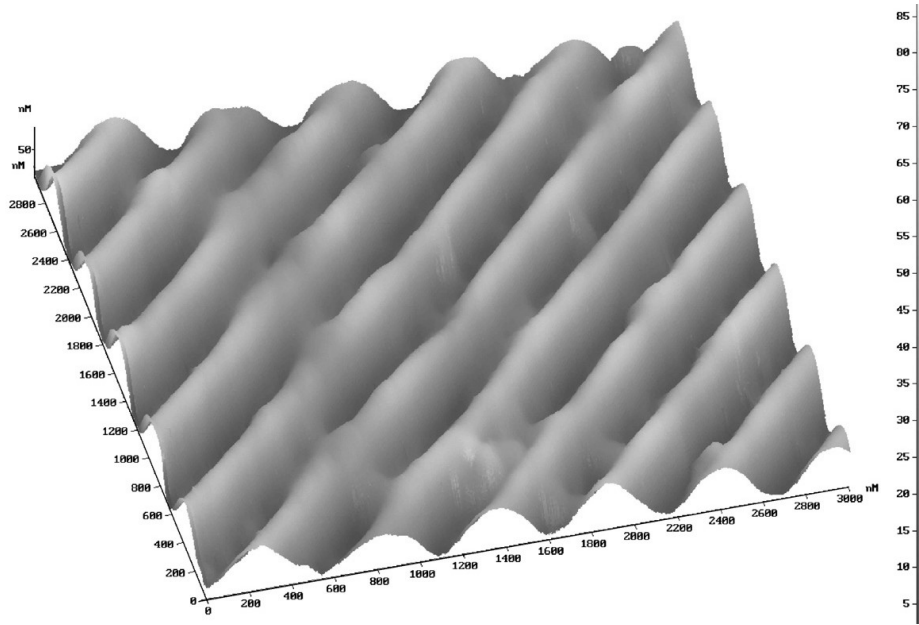
Tika noteikta arī īpatnējā ieraksta enerģija W . Paraugam T2 $\eta = 1,0\%$, $W = 0,54 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2 \%}$ pie

$\lambda_2 = 632,8 \text{ nm}$ un $\eta = 0,76\%$, $W = 0,71 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2 \%}$ pie $\lambda_2 = 650 \text{ nm}$. Atbilstoši paraugam T3

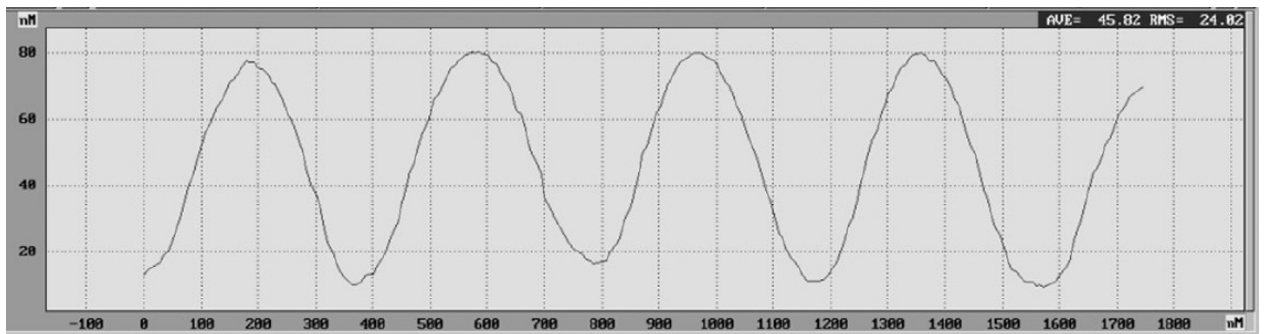
$\eta = 2,0\%$, $W = 0,45 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2 \%}$ pie $\lambda_2 = 632,8 \text{ nm}$ un $\eta = 1,5\%$, $W = 0,60 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2 \%}$ pie

$\lambda_2 = 650 \text{ nm}$. Gaismas jauda tika mērīta ar Spectra Physics 404 Power Meter. Mērījumu precizitāte bija 3% difrakcijas efektivitātei un 8% īpatnējai ieraksta enerģijai.

Atomspēka mikroskopijas mērījumi (ar mikroskopu NT-MDT Model Smena-A) parādīja, ka ieraksta apgabalā izveidojās virsmas reljefa režģi. Maksimālas virsmas reljefa modulācijas amplitūdas bija 27 nm T2 paraugam un 35 nm T3 paraugam. Virsmas reljefa piemēru un reljefa profilu var redzēt 11.2. un 11.3. att. Atkārtotie mērījumi (pēc četriem gadiem) parādīja, ka virsmas reljefs saglabājās.

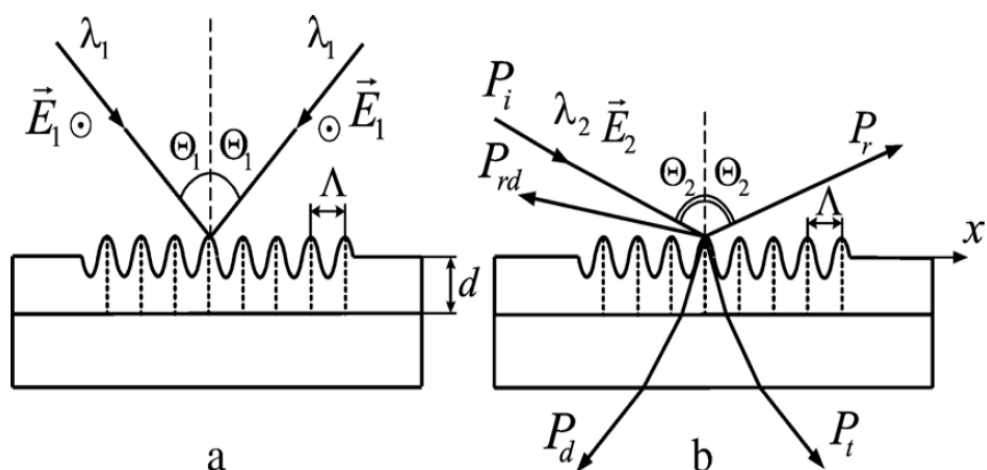


11.2. att. Virsmas reljefa režģis, ierakstīts paraugā T3 [84]



11.3. att. Virsmas reljefa režģa profils ierakstam paraugā T3 [84]

Paraugos tika arī ierakstīti hologrāfiskie režģi pie viļņa garuma 632,8 nm ar TM (p-) polarizāciju. Ieraksta un nolases shēmas ir parādītas 11.4. att. Šajā gadījumā absorbcijas spektra izmaiņas un virsmas reljefs netika konstatēti. Šie ieraksti bija efektīvāki $\eta_{max}=7,9\%$, $W_{max} = 0,42 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2 \%}$ T2 paraugam un $\eta_{max}=4,2\%$, $W_{max} = 0,086 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2 \%}$ T3 paraugam, bet mazāk stabili. Difrakcijas efektivitātes relaksācijas laiks tumsā sastādīja aptuveni 30 stundas. Acīmredzot, ka ieraksta mehānismi viļņu garumiem 514,5 nm un 632,8 nm ir dažādi [83].



11.4. att. Hologrāfiska režģa ieraksts (a) un nolase (b) azobenzola oligomēru kārtiņās \vec{E}_1 un \vec{E}_2 ir ierakstošu un nolasoša staru elektriska lauka intensitātes vektori; λ_1 un λ_2 ir ieraksta un nolases viļņu garumi; θ_1 ir ierakstošo staru krišanas leņķis; θ_2 ir pirmais nolases Brega leņķis; Λ ir režģa periods; P_i ir nolases stara jauda; P_d ir pirmajā kārtā difragēta stara jauda ejot režģim cauri; P_{rd} ir pirmajā kārtā difragēta stara jauda atstarojoties; P_t ir nulles kārtā difragēta jauda ejot režģim cauri; P_r ir nulles kārtā difragēta jauda atstarojoties no režģa; d ir kārtiņas biezums; x rāda x-ass virzienu [84].

Nolase tika veikta ar He-Ne lāzeru pie 632,8 nm ar dažādi polarizētu gaismu: lineāra TE, lineāra TM, pretējas ortogonālas cirkulāras polarizācijas (11.2. un 11.3. tabula). Tika mērītas nulles un pirmās kārtas difrakcijas efektivitātes caurejošiem un atstarotiem stariem [84].

11.2. tabula

Difrakcijas efektivitātes atkarības no polarizācijas pie 632,8 nm T2 paraugam OCP-1 un OCP-2 ir ortogonālas cirkulāras polarizācijas, η ir caurlaidības pirmās kārtas difrakcijas efektivitāte, η_r ir atstarošanas pirmās kārtas difrakcijas efektivitāte, η_{0t} ir caurlaidības nulles kārtas difrakcijas efektivitāte, η_{0r} ir atstarošanas nulles kārtas difrakcijas efektivitāte [84].

Difrakcijas efektivitāte, %	TE	TM	OCP-1	OCP-2
η	0,28	0,040	0,25	0,16
η_r	0,55	0,69	0,45	0,60
η_{0t}	39	53	50	52
η_{0r}	24	1,0	13	5,3

Difrakcijas efektivitātes atkarības no polarizācijas pie 632,8 nm T3 paraugam [84]

OCP-1 un OCP-2 ir ortogonālas cirkulāras polarizācijas.

Difrakcijas efektivitāte, %	TE	TM	OCP-1	OCP-2
η	0,45	0,20	0,22	0,32
η_r	0,96	1,4	0,76	1,2
η_{0r}	14	23	16	17
η_{0r}	25	2,9	21	8,7

Šie mērījumi tika veikti uzreiz pēc ieraksta un tika atkārtoti pēc četriem gadiem. Difrakcijas efektivitāte stipri nokrita, bet virsmas reljefa režģi saglabājās [84]. Tas liecina par to, ka paraugos tika ierakstīti arī amplitūdas un fāzes tilpuma režģi. Šis ieraksts var tikt izskaidrots ar vidējā lauka mehānismu un hromoforu fotodegradācijas mehānismu. Kovalenti piesaistīta bromā akceptoru grupa palielina ieraksta efektivitāti.

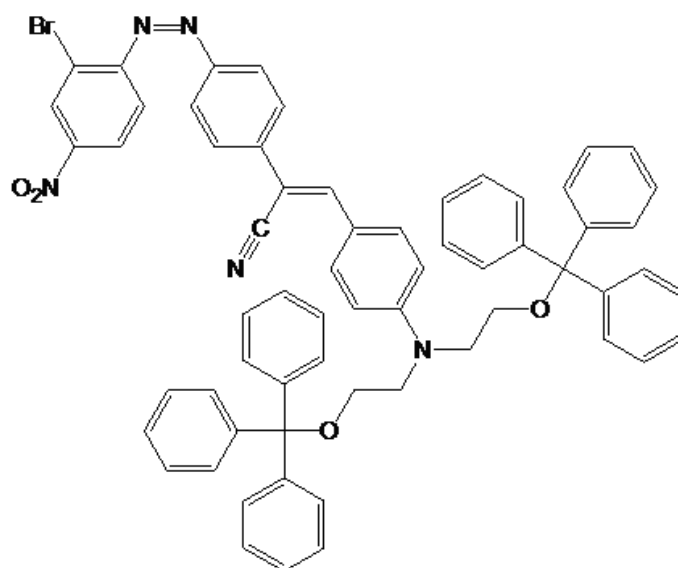
Virsmas reljefa režģi bija stabili vairāk nekā divus gadus. Ievērojama difrakcijas efektivitātes (caurejošam staram) samazināšanās mūsdiā ir saistīta ar amplitūdas un fāzes tilpuma režģiem, kuri izzuda paraugus glabājot pie istabas temperatūras [84].

Stipra difrakcijas efektivitātes atkarība no polarizācijas var tikt izskaidrota ar fotoinducētu kārtiņu materiāla anizotropiju. Vairāk efektīvs, bet nestabils ieraksts ar 632,8 nm ir acīm redzot balstīts uz azohromoforu fotoorientācijas un pārlādēšanas procesiem bez *trans-cis* transformācijām.

11.2. Stilbēna azobenzola savienojumi

Eksperimentos pētīti stilbēna azobenzola savienojumi bija azohromofora donorajā daļā stilbēna fragmentu saturoši molekulārie stikli. Visefektīvākais paraugs tika izgatavots no vielas, kuras struktūras formula un pilns nosaukums dots 11.5. att. Atšķirībā no iepriekš pētītajiem azobenzola oligomēriem, šī viela ir organiskais stikls.

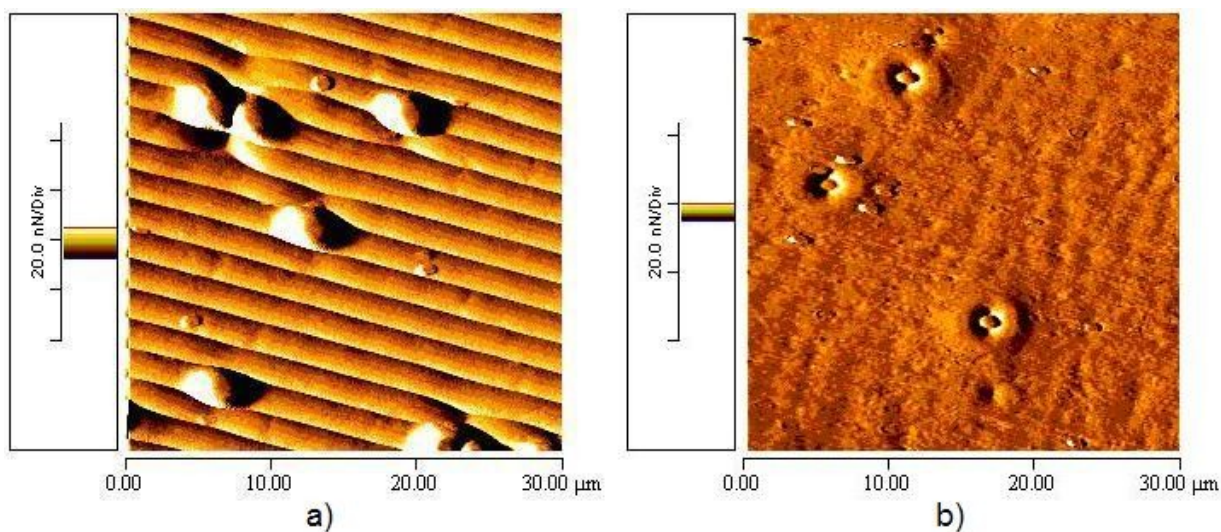
Eksperimenta gaitā tika ierakstīti hologrāfiskie režģi ar periodu 2 μm . Ieraksta intensitāte bija 0,88 W/cm^2 . Maksimālā pašdifrakcijas efektivitātes vērtība bija 17,4%. Ieraksta efektivitāte bija atkarīga no parauga vecuma. Optimālie rezultāti sasniegti ierakstot hologrāfisko režģi paraugā apmēram pēc 50 dienu no tā (parauga) izgatavošanas.



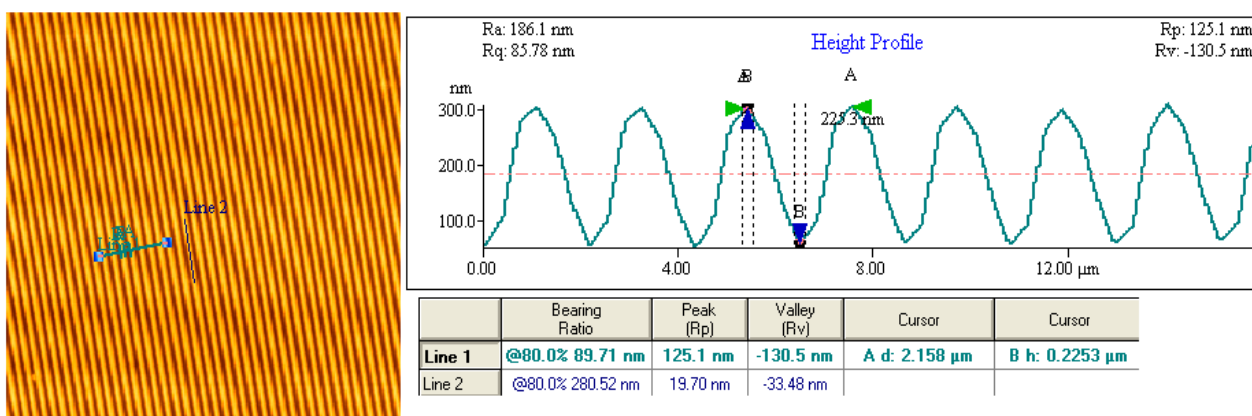
11.5. att. Molekulas struktūras formula visefektīvākajam azohromoforam (virsmas reljefa režģa ierakstam)

3-{4-[bis(2-tritiloksietil)amino]fenil}-2-{4-[(2-broms-4-nitrofenil)diazenil]fenil}akrilonitrīls (**8a**)

Atomspēka mikroskopijas mērījumi parādīja, ka ieraksta apgabalā veidojas reljefs (sk. 11.6. un 11.7. attēlu). Virsmas reljefa modulācijas amplitūda sasniedza 113 nm. Virsmas struktūra saglabājās gada laikā, kā parādīja atkārtotie mērījumi. Kopā ar hologrāfiskā režģa ierakstu palielinājās arī virsmas raupjums. Vidēja raupjuma vērtība palielinājās no 11 nm līdz 85 nm pētītājiem paraugiem. Aprēķini parādīja, ka eksistē arī tilpuma fāzes režģis, jo tīri virsmas režģa difrakcijas efektivitāte nevarētu būt tāda, kāda tika reģistrēta eksperimentos [88]. Atšķirībā no virsmas reljefa režģa, difrakcijas efektivitāte un pašdifrakcijas efektivitāte samazinājās ar laiku glabāšanas procesā. Tādēļ tika konstatēts, ka papildus tilpuma fāzes režģis ierakstījās kopā ar virsmas reljefa režģi un relaksējās pēc dažiem mēnešiem. Papildus režģa fāzes raksturu ilustrē absorbcijas spektri pirms un pēc ieraksta (sk. 11.7. att.).



11.6. att. a) virsma ieraksta apgabala centrā; b) virsma ārpus ieraksta apgabala



11.7. att. Virsmas reljefs un tas profils ieraksta apgabala centrā

Reljefa amplitūda ir 113 nm, maksimālas līmeņa izmaiņās – 226 nm.

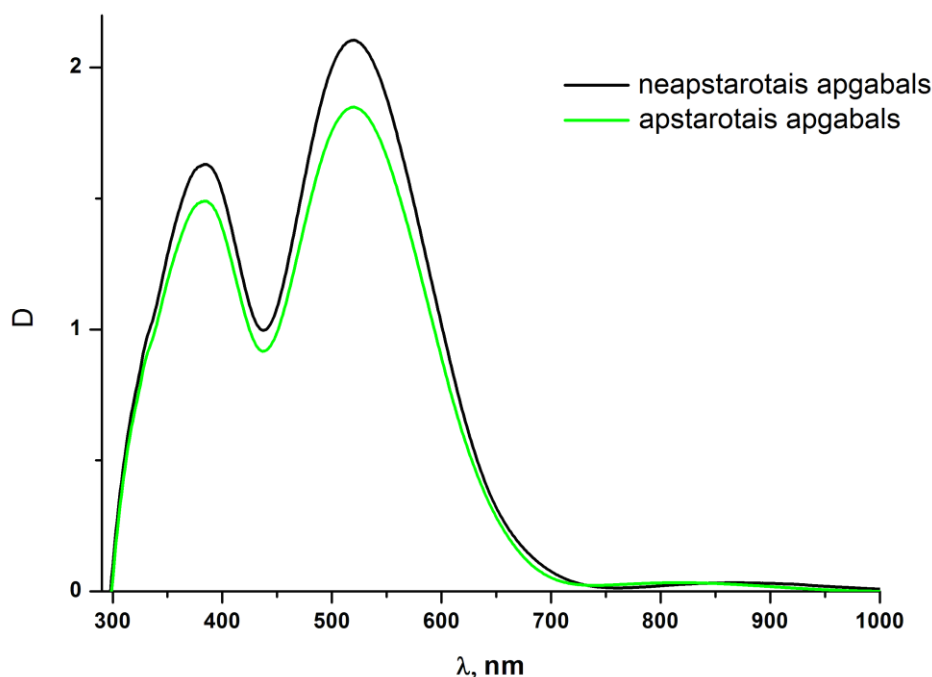
Secinājums par fāzes režģi apstiprina difrakcijas efektivitātes aprēķini virsmas reljefa režģim saskaņā ar formulu:

$$\eta = \frac{\tau}{3} \left[\frac{\pi(n-1)d_{1max}}{\lambda \cos \theta_i} \right]^2, \quad (11.1)$$

kur τ ir režģa caurlaidība, n ir vidējais laušanas koeficients, d_{1max} ir biezuma modulācijas amplitūda, λ ir nolases stara viļņa garums, θ_i ir nolases stara krišanas leņķis materiālā.

Formula tika iegūta balstoties uz plāno hologrammu teoriju [73].

Fotoinducētas absorbcijas izmaiņas ilustrē 11.8. att. Galvenokārt tiek novērota fotobalēšana. Kā var redzēt, pie 638,2 nm absorbcijas izmaiņas irniecīgas un praktiski eksistē tikai fāzes ieraksts.



11.8. att. Parauga Nr. 2 (8a) absorbcijas spektra fotoinducētas izmaiņas 628,3nm
gaismas ietekmē

No 11.8. att. ir redzams, ka optiskais blīvums samazinājās gandrīz viendabīgi visā novērojamā spektra daļā, izņemot nelielu palielināšanās apmērām pie 700 nm. Pārsvārā viendabīga absorbcijas samazināšanās pēc ieraksta var tikt skaidrota ar hromoforu fotodegradāciju, t. i. hromoforu destrukciju starojuma ietekmē ieraksta procesā. Piemēram, N-N saites var tikt sarautas ar 632,8 nm starojumu [111]. Fotoablācija arī ir iespējama, bet tai ir nepieciešamas intensitātes, kas ir daudz lielākas par 1 W/cm^2 [111].

Aprēķini rāda, ka fotodegradācija šajos eksperimentos var tikt fototermiski stimulēta. Plānas kārtiņas temperatūras palielināšanās uz pamatnes nepārtraukta lāzera starojuma ietekmē stara centrā ir [116]

$$\Delta T = \frac{A I r}{k}, \quad (11.2)$$

kur A ir kārtiņas absolūtais absorbcijas koeficients, I ir gaismas intensitāte, r ir lāzera stara rādiuss, k ir kārtiņas siltumvadāmība. Mūsu gadījumā, kad $A = 0,64$, $I = 0,88 \text{ W/cm}^2$, $r = 0,965 \text{ mm}$, $k = 0,08 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ (k tika ņemta polistirolam, tā kā kārtiņas polimēru matrica ir

polistirols) $\Delta T = 69$ K. Tad parauga temperatūra var būt tuva materiāla stiklošanās temperatūrai ($T_g = 94$ C), ja eksperiments notiek pie temperatūras 20 C.

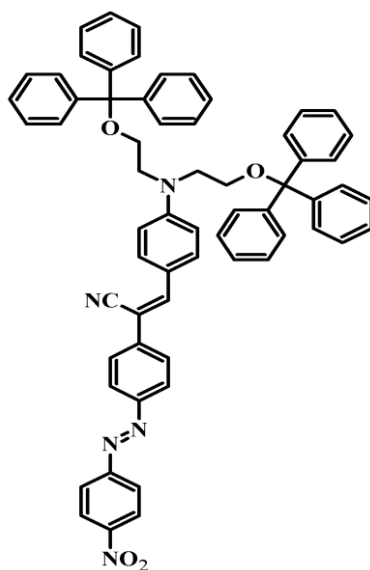
Nemot vērā aplūkotās virsmas reljefa hologrammas ieraksta īpatnības (arī to, ka ieraksts tika veikts ar He-Ne lāzera p-polarizētu 638,2 nm gaismu) un zināmos virsmas reljefa modulācijas mehānismus (6.1. sadaļa), var secināt, ka paraugos **8a** (11.5. att.) par ierakstu var būt atbildīgi gaismas elektriskā lauka gradienta, vidēja lauka, hromoforu anizotropās difūzijas modeļi, kā arī hromoforu fotodegradācijas mehānisms. Arī ir būtiskā ierakstošās gaismas p-polarizācija (TM), bet par pēdējā iespējamību liecina novērotā fotobalēšana un parauga uzsilšana. Iespējama ir arī sarkanās gaismas inducēta *trans-cis* fotoizomerizācija. Šo iespēju apstiprina tālākie RTU Tehniskās fizikas institūta Materiālu optikas laboratorijā veiktie eksperimenti [75]. Ticama ir arī vairāku mehānismu kopīga darbība. Lai precizētu virsmas reljefa režģu ieraksta mehānismus pētītajos azobenzola savienojumos ir nepieciešami tālākie detalizētākie pētījumi.

Dažādi mehānismi var būt atbildīgi arī par tilpuma fāzes režģa veidošanos. Visticamāk, galveno lomu spēlē hromoforu fotoorientācija [74, 83, 111]. Hromoforu grupas un molekulu fragmenti, kuriem ir dipolu momenti, var mainīt savas orientācijas un telpiskas pozīcijas polarizētas gaismas ietekmē. Rezultātā mainās absorbcijas un laušanas koeficientu vērtības. Iespējama ir arī *trans-cis* fotoizomerizācija sarkanās gaismas ietekmē. Periodiskā blīvuma modulācija un hromoforu fotodegradācija arī var dot savu ieguldījumu.

Praktiskā nozīme efektīvam ierakstam sarkanajā spektra daļā ir lētāka aprīkojuma pieejamība un, tā rezultātā, lētāka hologrāfisko optisko elementu, saites elementu, antirefleksijas kārtiņu u. c. veidošana.

12. STILBĒNA AZOBENZOLA SAVIENOJUMU RELAKSĀCIJAS ĪPATNĪBAS

Galvenokārt tika pētīti divi paraugi azohromofora elektrondonorajā daļā stilbēna fragmentu saturošie molekulārie stikli kārtiņu veidā: 3-(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)-2-(4-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)acrilonitrīls (paraugs Nr. 1 vai **8**) un 3-(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)-2-(4-(2-bromo-4-nitrofenil)diazenil)fenil)acrilonitrīls (Paraugs Nr. 2 vai **8a**) Ķīmiskās struktūras ir parādītas 12.1. att. un 11.5 att. Tās vielas ir visefektīvākās no materiāliem kas tika sintezētas un pētītas eksperimentu ietvaros. Abi paraugi ietver NO₂ akceptoru grupas. Vienīga starpība ir broma atoms (elektronu donors), kas ir piesaistīts fenila gredzenam parauga Nr. 2 (**8a**) gadījumā. Šī ķīmiskā struktūra bija visefektīvākā hologrāfiskajām ierakstam.

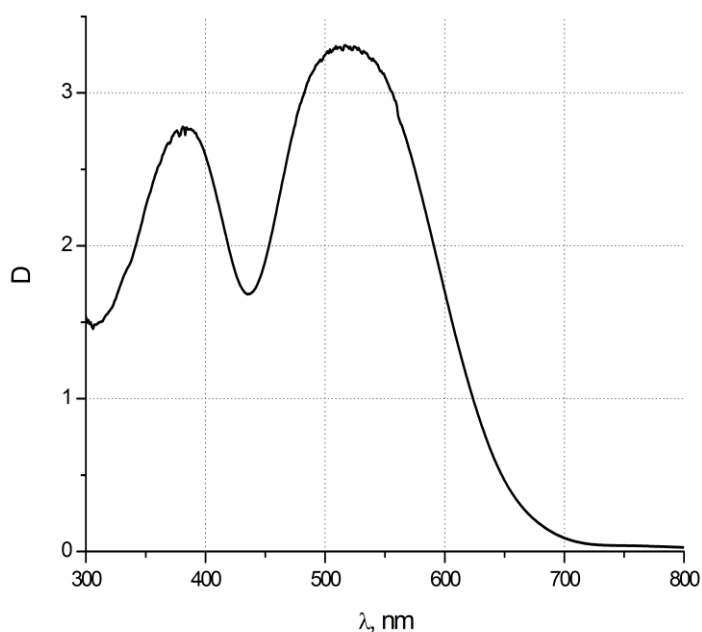


12.1. att. Pētīta parauga ķīmiskā struktūra [106]

3-(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)-2-(4-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)akrilonitrīls (**8**).

Absorbcijas spektri paraugiem tika mērīti pirms ieraksta. Parauga Nr. 1 (**8**) absorbcijas spektrs ir parādīts 12.2. att. Citu paraugu spektri bija līdzīgi un atšķīrās ar maksimālas absorbcijas pozīcijām. Otra maksimuma viļņa garums (516 nm paraugam Nr. 1 un 512 nm paraugam Nr.2) ir tuvāks eksperimentos izmantota He-Ne lāzera gaismas viļņa garumam (632,8 nm).

Ar mērķi noteikt kā hromoforu koncentrācija ietekmē parauga efektivitātei, tika pētīti arī paraugi ar hromoforu koncentrāciju mazāku par 100% (pēc masas). 12.1. tabulā var redzēt to sarakstu. Simtprocentīgas koncentrācijas gadījumā hromofori veidoja organisko stiklu. Dažiem paraugiem tas nebija iespējams un hromofori tika disperģēti polivinilpirolidona matricā bez kovalentām saitēm ar to.

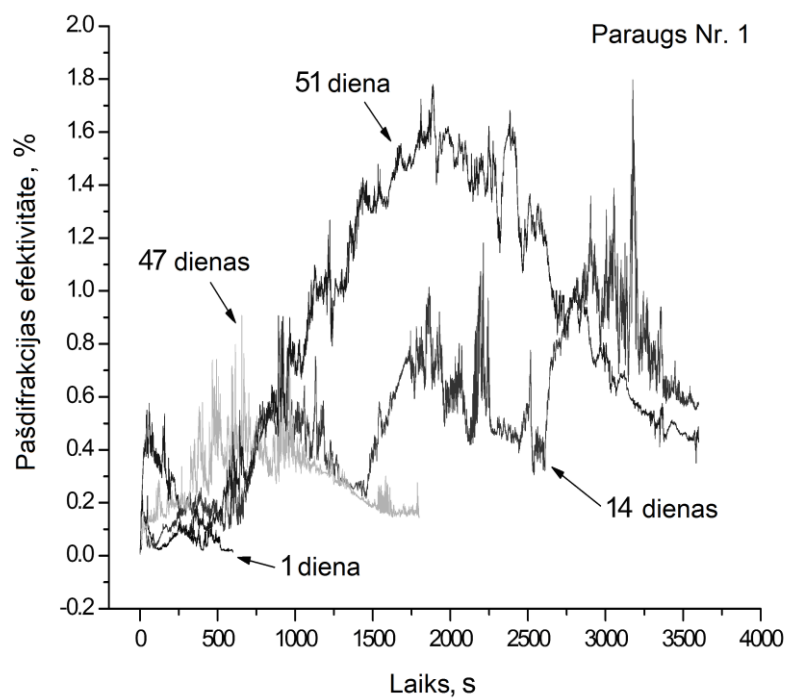


12.2. att. Parauga Nr. 1 (8) absorbcijas spektrs

Visiem pārējiem paraugiem bija līdzīgie spektri, kur absorbcijas maksimumi izvietojās tuvu ieraksta gaismas viļņa garumam (632,8 nm) [106].

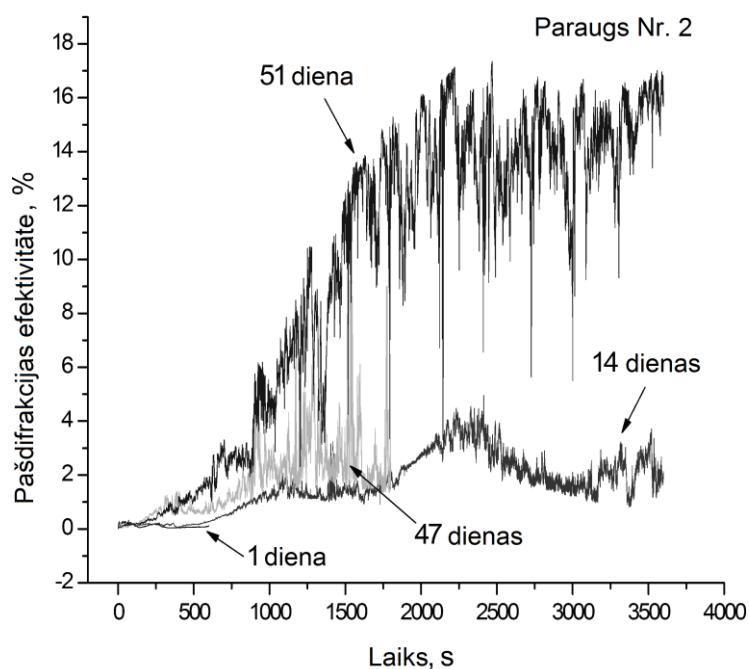
Skalārie hologrāfiskie režģi ar periodu 2 μm tika ierakstīti ar simetriski krītošiem lineāri p-polarizētiem stariem ar vienādu jaudu. Lai noteiktu atkvēlināšanas efektu materiāla relaksācijai, divi paraugi tika uzkarstēti līdz 100° C un turēti pie šīs temperatūras vienas stundas laikā. Viens no tiem pēc ķīmiska sastāva bija Nr. 2 (sk. 12.1. att.), otrs līdzīgs pēc struktūras, bet ar Br, CH₃ donoru grupām un CN, NO₂ akceptoru grupām, absorbcijas maksimums 630 nm.

Eksperimentu rezultāti ir parādīti 12.3., 12.4. attēlos un 12.1. tabulā. No tiem izriet, ka svaigie paraugi nav visefektīvākie hologrāfiskajām ierakstam, ka parasti tiek domāts [102, 110]. Visefektīvākajām ierakstam (maksimāla pašdifrakcijas efektivitāte un minimāla īpatnēja ieraksta enerģija) atbilst kaut kāds optimālais parauga glabāšanas laiks.



12.3. att. Pašdifrakcijas efektivitātes atkarība no ekspozīcijas laika dažādiem parauga Nr. 1 vecumiem

Ieraksta process bija efektīvāks vecākajam paraugam [106].



12.4. att. Pašdifrakcijas efektivitātes atkarība no ekspozīcijas laika dažādiem parauga Nr. 2 (8a) vecumiem

Ieraksta process bija efektīvāks vecākajam paraugam [106].

Šis parametrs ir atkarīgs no daudziem faktoriem un pat paraugiem ar vienādu sastāvu (piem. 6.1, 6.2 no 12.1. tabulas) tas svārstījās no 6 līdz 51 dienām. Pašdifrakcijas mērījumu rezultāti neatkvēlinātiem paraugiem pēc 50 dienām būtiski neatšķīrās no rezultātiem atkvēlinātiem paraugiem. Atkvēlināšanas process netika optimizēts.

Kā var redzēt pēc 12.1. tabulas datiem, ieraksta efektivitāte palielinās pie lielākas hromofora koncentrācijas. Eksistē koncentrācijas sliekšnis ap 70%, pēc kura eksistē stabils efektivitātes uzlabojums. Gan ieraksta efektivitāte, gan relaksācijas efekts ir vislielākie 100% hromoforu koncentrācijai. Jāatzīmē, ka paraugi, kuriem absorbcijas maksimumi izvietojās tuvu 632,8 nm (piemēram, paraugam Nr. 11 (533 nm), Nr. 12 (630 nm)) bija mazāk efektīvi nekā paraugi ar formulu Nr. 2 (512 nm). Paraugam Nr. 11 $SDE_{max}=0,08\%$, $W_{max} = 20860 \frac{J}{cm^2 \%}$ un paraugam Nr. 12 $SDE_{max}=0,04\%$, $W_{max} = 14301 \frac{J}{cm^2 \%}$. Ieraksta procesa beigās šie paraugi bija gandrīz pilnīgi izbalināti.

12.1. tabula

Hologrāfiskā ieraksta efektivitātes atkarība no hromofora koncentrācijas polivinilpirolidonā un parauga vecuma vielai 3-(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)-2-(4-(2-bromo-4-nitrofenil)diazenil)fenil)akrilonitrils (**8a**)

SDE_{max} ir pašdifrakcijas efektivitātes maksimāla vērtība, W_{max} ir īpatnējā ieraksta enerģija, kura atbilst SDE_{max} , I ir ieraksta starojuma intensitāte [106].

	6 dienas no parauga izgatavošanas				7 dienas	
Parauga apzīmējums	6,1	6,2	7,1	8	9	10
Koncentrācija (pēc masas), %	100	100	95	70	35	20
SDE_{max} , %	15,8	5,05	9,79	0,07	0,11	0,06
W_{max} , J/cm ² %	57	265	162	22651	13692	30068
I , W/cm ²	0,51	0,74	0,89	0,90	0,98	1,01
	66 dienas no parauga izgatavošanas					
SDE_{max} , %	0,23		0,35	0,04	0,03	
W_{max} , J/cm ² %	5175		4506	144	161	
I , W/cm ²	0,87		0,95	0,92	0,85	

Hologrāfiskie režģi, kas bija ierakstīti 12.1. tabulā minētajos paraugos, palika stabili vairāk nekā divu mēnešu laikā. Tika novērota neliela hologrāfiska režģa koherentā un relaksācijas pašpastiprināšanās [78] atšķirībā no iepriekš pētītajiem azobenzola oligomēriem [74, 83]. Atomspēka mikroskopijas mērījumi parādīja, ka ieraksta vietā veidojas virsmas reljefa režģi.

Mērījumi parādīja, ka ieraksta efektivitāte stilbena azobenzola paraugos ir nemonotona funkcija no parauga vecuma. Eksistē optimālais laiks, pēc kura ir iespējams hologrāfiskais ieraksts ar maksimālo efektivitāti. Šo laiku viennozīmīgi nenosaka ķīmiskais sastāvs tāpēc, ka eksperimentos šis laiks bija dažāds dažādiem paraugiem ar vienādiem hromoforiem. Visticamāk, šo efektu nosaka stilbena azobenzola atvasinājumu paraugu relaksācijas īpatnības, jo šie paraugi sastāv tikai no hromoforu molekulām starp kurām ir liels brīvais tilpums.

Hologrāfiskā ieraksta efektivitāte stilbena azobenzola atvasinājumos ir stipri atkarīga no ķīmiskā sastāva un hromofora koncentrācijas. Vislabākais paraugs bija ar Br atomu donora lomā un NO₂ grupu akceptora lomā (Nr. 2, sk. 12.1. att.). Stabila ieraksta efektivitātes palielināšanās notiek pēc 70% (pēc masas) koncentrācijas.

Visticamāk, hologrāfiskais ieraksts stilbena azobenzola atvasinājumos pie 632,8 nm notiek hromoforu orientācijas dēļ ar lineāri polarizētu gaismu kopā ar laušanas un absorbcijas koeficientu izmaiņām un ar masas pārneši. Ļoti ticama ir *trans-cis* fotoizomerizācija, kā jau aplūkots 11.2. sadaļā.

Nobeigums un secinājumi

Promocijas darbā ir izpētīts elementāro hologrammu - hologrāfisku režģu ieraksts spektra sarkanajā daļā organisko un neorganisko materiālu paraugos - azosavienojumu un arsēna sulfīda amorfās kārtiņās. Noskaidroti ieraksta raksturlielumi un ieraksta procesi, veikta materiālu salīdzināšana, kā arī novērtēta to praktiskās izmantošanas iespēja.

Hologrāfiskais ieraksts tika veikts ar fokusētu un nefokusētu He-Ne lāzera 632,8 nm gaismu. Izpētīts hologrāfiskais ieraksts dažādu azobenzola savienojumu dažādās kārtiņās – gan oligomēru kārtiņās ar kovalentām saitēm starp matricu un hromoforu grupām, gan kārtiņās ar disperģētām hromoforu grupām, gan molekulāro stiklu kārtiņās. Realizēta fokusēta četrvīļņu mijiedarbe a-As₂S₃ un azobenzola savienojumu kārtiņās, veikts to salīdzinājums. Eksperimentāli noskaidrota ieraksta efektivitātes atkarība no hromoforu koncentrācijas un to piesaistes veida matricai azobenzola savienojumos. Noskaidrota virsmas reljefa hologrammu ieraksta iespēja abās materiālu klasēs ar sarkano gaismu. Veikta pētīto materiālu salīdzināšana pēc eksperimentu datiem un literatūras kontekstā.

Kā jau bija teikts 10. nodaļā, lai novērtētu ieraksta efektivitāti ar vienu skaitli šajā darbā tika ievests parametrs – ieraksta efektivitātes faktors (REF – Recording Efficiency Factor, *angliski*), kuru aprēķina sekojoši:

$$REF = \frac{\eta_{\max}}{W_{\max}}, \quad (1)$$

kur η_{\max} ir maksimālā difrakcijas efektivitāte un W_{\max} ir īpatnējā ieraksta enerģija, kas atbilst maksimālai difrakcijas efektivitātei. 1. tabulā pētītie paraugi ir sakārtoti pēc labākajām REF vērtībām dilstošā kārtībā. Gandrīz visu organisko savienojumu paraugu aprēķiniem tika izmantota pašdifrakcijas efektivitāte, ko (kā rāda mūsu aprēķini) var uzskatīt par aptuveni vienādu difrakcijas efektivitātei (sk. nodaļu 7.3.2. "Hologrāfiskie mērījumi divu viļņu ģeometrijā").

Kā ir redzams no 1. tabulas, organiskie materiāli var būt efektīvāki par As₂S₃ pat pie mazākām ieraksta intensitātēm. Labākus rezultātus izrāda paraugi kur gaismasjutīga materiāla koncentrācija ir lielāka, bet maksimālo koncentrāciju ierobežo tehnoloģiskas problēmas, piemēram, hromofora kristalizācija.

Ir jāatzīmē, ka ieraksta mehānismi pētītiem neorganiskiem un organiskiem materiāliem ir līdzīgi. Fotoplastiskais efekts halkogenīdu pausvadītājos un masas pārnese azosavienojumos notiek ar vielas viskozitātes mazināšanos gaismas ietekmē.

Pētīto materiālu salīdzinājums pēc visaugstākajām sasniegtajām ieraksta efektivitātes faktora

(REF - Recording Efficiency Factor, *angliski*) vērtībām

Ar zvaigznīti * atzīmēta pašdifrakcijas efektivitāte. Materiāli sakārtoti REF samazināšanas secībā.

$$\lambda_1 = \lambda_2 = 633\text{nm}, \Lambda = 2\mu\text{m}, \text{ ja nav norādīts citādi.}$$

Gaismasjutīgais materiāls	Ieraksts	Difrakcijas efektivitāte, %	Īpatnēja ieraksta enerģija, J/(cm ² ·%)	REF, (cm·%) ² /J	Piezīmes
3-(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)-2-(4-(2-bromo-4-nitrofenil)diazenil)fenil)acrilonitrils (8a)	nefokusēts	15,8*	57	0,28	Koncentrācija 100%, parauga vecums 6 dienas
N,N-bis(2-tert-butildimetilsililoksi)etils)-4-((4-nitrofenils)diazenils)benzooamīns (A2)	nefokusēts	2,3	31	$7,4 \cdot 10^{-2}$	Disperģēts polistirola matricā ar koncentrāciju 0,2 mol/l
As ₂ S ₃	fokusēts	14,9	216	$6,9 \cdot 10^{-2}$	Periods 1,4μm
4-nitronaftilazobenzols	nefokusēts	2,1*	62	$3,4 \cdot 10^{-2}$	Heksametilēna matricā
β-hlors-9,10-antrahinons-α-azobenzols	nefokusēts	2,9*	260	$1,1 \cdot 10^{-2}$	Heksametilēna matricā
4-((4nitrofenils)diazenils)-N,N-bis(2-(tetrahidro-2H-pirāns-2-iloksi)etils)benzooamīns (A1)	nefokusēts	0,68*	329	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Disperģēts polistirola matricā ar koncentrāciju 0,120 mol/l
Paranitrofenilazobenzols	nefokusēts	0,8*	1071	$7,5 \cdot 10^{-4}$	Heksametilēna matricā
As ₂ S ₃ atlaidināts	fokusēts	0,92	10300	$8,9 \cdot 10^{-5}$	Periods 1,4μm
As ₂ S ₃	nefokusēts	0,11	72400	$1,5 \cdot 10^{-6}$	

Šī promocijas darba galvenos rezultātus var koncentrēti noformulēt sekojošo secinājumu veidā.

1. Eksperimentāli izpētīts hologrāfisko režģu ieraksts ar fokusētu un nefokusētu He-Ne lāzera 632,8 nm zemspraugas gaismu neatlaidinātās un atlaidinātās a-As₂S₃ kārtiņās. Konstatēts, ka fokusēts ieraksts ir daudz efektīvāks par nefokusēto (14,9% un 0,11% difrakcijas efektivitāte, 0,216 kJ/cm² un 72,4 kJ/cm² ieraksta īpatnējā enerģija), to īpašības ievērojami atšķiras (divu gadu hologrāfisko režģu dzīves laiks un pozitīvas laušanas koeficienta izmaiņas fokusētā ieraksta gadījumā, bet tikai divu dienu dzīves laiks un negatīvas laušanas koeficienta izmaiņas nefokusētā ieraksta gadījumā). Paraugu atlaidināšana samazina ieraksta efektivitāti vairāk nekā pa kārtu.

2. Zemspraugas gaismas ieraksts a-As₂S₃ kārtiņās atšķiras no spraugas un virsspraugas gaismas ieraksta. Ja pirmajā gadījumā notiek vāja fotoinducēta kārtiņas balēšana, tad otrajā – izteikta fotoinducēta nomelnošanās. Kā zināms, spraugas un virsspraugas gaismas gadījumā notiek kārtiņas struktūras fototransformācija. Fokusētas zemspraugas gaismas gadījumā iegūtos rezultātus var izskaidrot ar fotostimulētu struktūras relaksāciju un ar D-centru fotoinducētu ģenerāciju un pārlādēšanu, bet nefokusētas zemspraugas gaismas gadījumā – ar D-centru fotoorientāciju un struktūras relaksāciju.

3. Eksperimentāli izpētīts hologrāfisko režģu ieraksts dažāda sastāva azobenzola oligomēru (ABO) un stilbēna azosavienojumu molekulāro stiklu kārtiņās ar lineāri polarizētu 632,8 nm gaismu. Konstatēts, ka visos gadījumos tiek ierakstīti dinamiski tilpuma fāzes hologrāfiskie režģi ar relaksācijas laiku no pāris dienām līdz pāris gadiem. Ieraksta mehānisms galvenokārt ir hromoforu grupu dipolu momentu fotoorientācija perpendikulāri gaismas elektriskā lauka intensitātei, kas rada arī saistīto molekulāro segmentu nobīdes. Par šādu mehānismu liecina ieraksta nestabilitāte un tā fāzes raksturs, izteikta hologrāfisko režģu īpašību maiņa, ja maina gaismas polarizāciju, kā arī izteikta atkarība no hromoforu koncentrācijas.

4. Īstenots hologrāfisko režģu ieraksts ar nefokusētiem un fokusētiem stariem četru viļņu mijiedarbes ģeometrijā a-As₂S₃ un ABO [4-((4-nitrofenil)diazenil)-N,N-bis(2-(tetrahidro-2H-pirān-2-iloksi)etil)benzolanīna] kārtiņās. Fokusēts ieraksts šajā ģeometrijā, cik zināms, veikts pirmo reizi. Abos gadījumos augstāka invertētā viļņa efektivitāte tiek sasniegta fokusēta

ieraksta gadījumā. Atšķirībā no tā, jutība ir lielāka fokusēta ieraksta gadījumā a-As₂S₃ kārtiņā, bet nefokusēta ieraksta gadījumā – ABO kārtiņā. Šī atšķirība ir izskaidrojama ar dažādu temperatūras paaugstināšanās ietekmi uz ieraksta mehānismiem. Temperatūras paaugstināšanās stimulē struktūras relaksāciju a-As₂S₃ kārtiņās, bet kavē hromoforu fotoorientāciju ABO kārtiņās.

5. Eksperimentāli izpētīta hologrāfiskā ieraksta efektivitātes atkarība no ABO (toluila vai heksametilēna) hromoforu grupu piesaistes (kovalents vai disperģēts) veida matricai, jeb oligomēra pamatķēdei, un to koncentrācijas ABO kārtiņās uz poliuretāna un polistirola bāzes. Konstatēts, ka vispār kovalenta hromoforu grupu piesaiste matricai ir efektīvāka un ka ir vēlama elastīgāka matrica ar lielāku brīvo tilpumu. Tajā pat laikā hologrāfiska režģa ieraksta efektivitāte ir arī lielā mērā atkarīga no hromoforu grupu koncentrācijas, pie kam pastāv koncentrācijas sliekšnis robežās starp 0,01 un 0,04 mol/l. Pēc tā sasniegšanas ieraksta efektivitāte ievērojami un aptuveni lineāri palielinās. Sliekšņa esamību var izskaidrot ar kooperatīvu hromoforu grupu mijiedarbi (to elektrisko dipolu momentu mijiedarbes dēļ).

6. Lai gan vispār kovalenta hromoforu grupu piesaiste matricai nodrošina lielāku hologrāfiskā ieraksta efektivitāti, ABO kārtiņas ar pietiekoši lielu disperģētu hromoforu grupu koncentrāciju var būt gandrīz tikpat efektīvas. Disperģēšanas priekšrocība ir lielāks paraugu tehnoloģiskums un lielākas to standartizācijas iespējas.

7. ABO kārtiņās, kurās dialkiloazobenzola grupas tika disperģētas polistirola matricā bez kovalentas piesaistes, atrasts fotosensibilizācijas efekts. Tas izpaužas materiāla gaismasjutības pieaugumā hologrāfiskā režģa ieraksta vietā pēc tam, kad iepriekšējais hologrāfiskais režģis ir izdzisis.

8. Eksperimentāli un teorētiski izpētīts virsmas reljefa hologrāfisko režģu ieraksts kārtiņās ar azobenzola grupām kovalenti piesaistītām pie poliuretāna matricas, izmantojot 514,5 nm Ar⁺ lāzera gaismu. Virsmas reljefa hologrāfisko režģu amplitūda sasniedza 35 nm. Secināts, ka ierakstu izskaidro fotoinducēta masas pārnese saskaņā ar hromoforu fotodegradācijas vai vidējā lauka mehānismu, ko inicē *trans-cis* fotoizomerizācija.

9. Eksperimentāli noskaidrots, ka organiskie molekulārie stikli uz stilbēna azosavienojumu bāzes ir perspektīvi materiāli hologrāfiskajam informācijas ierakstam spektra sarkanajā daļā (pašdifrakcijas efektivitāte sasniedz 17%, virsmas reljefa modulācijas amplitūda – 113 nm). Cīk zināms, pirmo reizi ir veikts virsmas reljefa hologrāfisko režģu ieraksts organiskos materiālos ar gaismu spektra sarkanajā daļā. Galveno ieguldījumu difrakcijas efektivitātē tāpat kā citos pētītajos materiālos dod nestabili tilpuma amplitūdas-fāzes hologrāfiskie režģi. Virsmas reljefa hologrāfisko režģu ieraksta mehānismi stilbēna azosavienojumos visticamāk ir hromoforu fototermiskā degradācija un *trans-cis* fotoizomerizācija.

10. Noskaidrots, ka hologrāfiskā ieraksta efektivitāte stilbēna azosavienojumos ir nemonotona parauga vecuma funkcija. Pastāv optimālais vecums (ap 50 dienām), kad ir iespējams hologrāfiskā režģa ieraksts ar maksimālo efektivitāti. Šis laiks nav atkarīgs no konkrēta ķīmiskā sastāva. Visticamāk, ka šo efektu nosaka stilbēna azobenzola savienojumu kārtiņu struktūras relaksācijas īpatnības, jo tās sastāv tikai no hromoforu molekulām, starp kurām ir liels brīvais tilpums.

Izmantotie informācijas avoti

1. Ackermann G. K., Eichler J. Holography: A Practical Approach. – Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007. – 318 p.
2. Andriesh A. Chalcogenide glasses as multifunctional photonic materials// Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2005. – Volume 7. – pp. 2931-2939.
3. Andriesh A. M., Bykovskii Yu. A., Kolomeiko E. P., Makovkin A. V., Smirnov V. L., Shmal'ko A. V. Waveguide structures and functional elements of integrated optics systems based on volume holographic gratings in thin As_2S_3 films// Soviet Journal of Quantum Electronics. – 1977. – Volume 7. – pp. 347-352.
4. Andruzzi L., Altomare A., Ciardelli F., Solaro R., Hvilsted S., Ramanujam P. S. Holographic gratings in azobenzene side-chain polymethacrylates// Macromolecules. – 1999. – Volume 32. – pp. 448-454.
5. Ashkin A., Dziedzic J. M., Bjorkholm J. E., Chu S. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. Optical Letters. – 1986. – Volume 11. – pp. 288-290.
6. Babaev A. A., Kamilov I. K., Askhabov A. M., Sultanov S. B. Photoluminescence and photostructural conversion in deformed laminated crystals of As_2S_3 , $GeSe_2$, As_2Se_3 // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2003. – Volume 5. – pp. 1231-1235.
7. Babayev A. A., Zobov J. M. Photostructural changes and photoluminescence fatigue effect in As_2S_3 , $GeSe_2$, As_2Se_3 deformed crystals and powders// Inorganic Materials (Neorganicheskie Materialy). – 1996. – Volume 32. – pp. 1074-1077.
8. Baird W. E., Moharam M. G., Gaylord T. K. Diffraction characteristics of planar absorption gratings// Applied Physics B. - 1983. - Volume 32. - pp. 15-20.
9. Barrett C. J., Natansohn A. L., Rochon P. L. Mechanism of optically inscribed highefficiency diffraction gratings in azo polymer films// Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Volume 100. – pp. 8836-8842.
10. Barrett C. J., Rochon P. L., Natansohn A. L. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers// Journal of Chemical Physics. – 1998. – Volume 109. – pp. 1505-1516.

11. Bian S., He J. A., Li L., Kumar J., Tripathy, S. K. Large photoinduced birefringence in azo dye/polyion films assembled by electrostatic sequential adsorption// *Advanced Materials*. – 2000. – Volume 12. – pp. 1202-1205.
12. Bian S. P., Williams J. M., Kim D. Y., Li L. A., Balasubramanian S., Kumar J., Tripathy S. Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films// *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Volume 86. – pp. 4498-4508.
13. Born M., Wolf E. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light (7th Edition)*. – Cambridge: Cambridge University Press, 1999. – 994 p.
14. Brodsky M. H. *Amorphous Semiconductors*. – Berlin: Springer-Verlag, 1979. – 337 p.
15. Camilo C. S., Santos D. S., Rodrigues J. J., Vega M. L., Campana Filho S. P., Oliveira O. N., Mendonça C. R. Surface-Relief Gratings and Photoinduced Birefringence in Layer-by-Layer Films of Chitosan and an Azopolymer// *Biomacromolecules*. – 2003. - Volume 4. – pp. 1583-1588.
16. Chaudhari P., Herd S. R., Ast D., Brodsky M. H., Von Gutfeld R. J. The structure of laser written lines in a-Te₈₁Ge₁₅As₄ glass// *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1972. – Volume 10. – pp. 900-908.
17. Che Y., Sugihara O., Egami C., Fujimura H., Kawata Y., Okaoto N., Tsuchimori M., Watanabe O. Fabrication of Surface Relief Grating with Second-Order Nonlinearity Using Urethane-Urea Copolymer Films// *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1999. - Volume 38. – pp. 6316-6320.
18. Craft N. C., Prise M. E. Processor does light logic// *Laser Focus World*. – 1990. – May. – pp. 191-200.
19. Darracq B., Chaput F., Lahlil K., Levy Y., Boilot J. P. Photoinscription of surface relief gratings on azo-hybrid gels// *Advanced Materials*. – 1998. – Volume 10. – pp. 1133-1136.
20. Efimov O. M., Glebov L. B., Richardson K. A., Van Styrland E., Cardinal T., Park S. H., Couzi M., Brunéel J. L. Waveguide writing in chalcogenide glasses by a train of femtosecond laser pulses// *Optical Materials*. – 2001. – Volume 17. – pp. 379-386.
21. Egami C., Kawata Y., Aoshima Y., Alasfar S., Sugihara O., Fujimura H., Okamoto N. Two-stage optical data storage in azo polymers// *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2000. – Volume 39. – pp. 1558-1561.

22. Eichler H. J., Günter P., Pohl D. W. *Laser-Induced Dynamic Gratings*. – Berlin: Springer-Verlag, 1986. – 256 p.
23. Elliott S. R. A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses// *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1986. – Volume 81. – pp. 71-89.
24. Extermann R., Wannier G. *Theorie de la Diffraction de la Lumiere par les Ultrasons*// *Helvetica Physica Acta*. – 1936. – Volume 9. – pp. 520-532.
25. Feinleib J., de Neufville J., Moss S. C., Ovshinsky S. R. Rapid reversible light-induced crystallisation of amorphous semiconductors// *Applied Physics Letters*. – 1971. – Volume 18. – pp. 254-257.
26. Fritzsche H. Photo-Induced Fluidity of chalcogenide glasses// *Solid State Communications*. – 1996. – Volume 99. – pp. 153-155.
27. Frumar M., Polak Z., Cernosek Z., Frumarova B., Wagner T. Photoinduced effects in amorphous chalcogenides// *Chemical Papers*. – 1997. – Volume 51. – pp. 310-327.
28. Fukuda T., Sumaru K., Kimura T., Matsuda H., Narita Y., Inoue T., Sato F. Observation of Optical Near-Field as Photo-Induced Surface Relief Formation// *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2001. – Volume 40. – pp. L900-L902.
29. Fukuda T., Sumaru K., Yamanaka T., Matsuda H. Photo-induced formation of the surface relief grating on azobenzene polymers: Analysis based on the fluid mechanics// *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2000. – Volume 345. – pp. 263–268.
30. Gaylord T. K., Moharam M. G. Analysis and applications of optical diffraction by gratings// *Proceedings of the IEEE*. – 1985 – Volume 73. – pp. 894-937.
31. Gertners U., Teteris J. Surface relief formation in amorphous chalcogenide films during holographic recording// *Abstracts of the 25th Scientific Conference*. – Rīga: LU Cietvielas fizikas institūts, 2009. – p. 17.
32. Grzybowski B. A., Haag R., Bowden N., Whitesides G. M. Generation of micrometer-sized patterns for microanalytical applications using a laser direct-write method and microcontact printing// *Analytical Chemistry*. – 1998. – Volume 70. – pp. 4645-4652.
33. Guenter R. D. *Modern Optics*. New York: John Wiley and Sons, 1990. – 706 p.
34. He J. A., Bian S., Li L., Kumar J., Tripathy S. K. Photochemical behavior and formation of surface relief grating on self-assembled polyion/dye composite film// *Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – Volume 104. – pp. 10513-10521.

35. He J. A., Bian S. P., Li L., Kumar J., Tripathy S. K., Samuelson L. A. Surface relief gratings from electrostatically layered azo dye films. *Applied Physics Letters*. – 2000. – Volume 76. – pp. 3233-3235.
36. He S. G., Tan L.-S., Zheng Q., Prasad P. N. Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications// *Chemical Reviews*. – 2008. – No.4 – pp. 1245-1330.
37. Hisakuni H., Tanaka K. Giant photoexpansion in As_2S_3 glass// *Applied Physics Letters*. – 1994. – Volume 65. – pp. 2925-2927.
38. Hisakuni H., Tanaka K. Optical fabrication of microlenses in chalcogenide glasses// *Optics Letters*. – 1995. – Volume 20. – pp. 958-960.
39. Hisakuni H., Tanaka K. Optical microfabrication of chalcogenide glasses// *Science*. – 1995. – Volume 270. – pp. 974-975.
40. Ho M. S., Barret C., Paterson J., Esteghamatian M., Natansohn A., Rochon P. Synthesis and optical properties of poly{(4-nitrophenyl)-[3-[N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-carbazolyl]]diazene}// *Macromolecules*. – 1996. – Volume 29. – pp. 4613-4618.
41. Holme N. C. R., Nikolova L., Hvilsted S., Rasmussen P. H., Berg R. H., Ramanujam, P. S. Optically induced surface relief phenomena in azobenzene polymers// *Applied Physics Letters*. – 1999. – Volume 74. – pp. 519-521.
42. Holme N. C. R., Nikolova L., Norris T. B., Hvilsted S., Pedersen M., Berg R. H., Rasmussen P. H., Ramanujam P. S. Physical processes in azobenzene polymers on irradiation with polarized light// *Macromolecular Symposia*. – 1999. – Volume 137. – pp. 83–103.
43. Holme N. C. R., Nikolova L., Ramanujam P. S., Hvilsted S. An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester// *Applied Physics Letters*. – 1997. – Volume 70. – pp. 1518-1520.
44. Jäger C., Bieringer T., Zilker S. J. Bicolor Surface Reliefs in Azobenzene Side-Chain Polymers// *Applied Optics*. – 2001. - Volume 40. – pp. 1776-1778.
45. Janai M., Rudman P. S. The kinetics of the light-enhanced vaporization of amorphous As_2S_3 thin films// *Physica Status Solidi (a)*. – 1977. – Volume 42. – pp. 729-737.
46. Jiang X. L., Kumar J., Kim D. Y., Shivshankar V., Tripathy S. K. Polarization dependent recordings of surface relief gratings on azobenzene containing polymer films// *Applied Physics Letters*. – 1996. – Volume 68. – pp. 2618-2620.

47. Jiang X. L., Li L., Kumar J., Kim D. Y., Tripathy S. K. Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer films// *Applied Physics Letters*. – 1998. – Volume 72. – pp. 2502-2504.
48. Kawata Y., Aoshima Y., Egami C., Ishikawa M., Sugihara O., Okamoto N., Tsuchimori M., Watanabe O. Light-induced surface modification of urethane-urea copolymer film used as write-once optical memory// *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1999. – Volume 38. – pp. 1829-1831.
49. Keneman S. A. Hologram Storage in Arsenic Trisulfide Thin Films// *Applied Physics Letters*. – 1971. – Volume 19. – pp. 205-207.
50. Kim D. Y., Li L., Jiang X. L., Shivshankar V., Kumar J., Tripathy S. K. Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films// *Macromolecules*. – 1995. – Volume 28. – pp. 8835-8839.
51. Kim D. Y., Tripathy S. K., Li L., Kumar J. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films// *Applied Physics Letters*. – 1995. – Volume 66. – pp. 1166–1168.
52. Klein W. R., Cook B. D. Unified Approach to Ultrasonic Light Diffraction// *IEEE Transactions on Sonics Ultrasonics*. – 1967. – Volume 14. – pp. 123-134.
53. Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram gratings// *The Bell System Technical Journal*. - 1969. - Volume 48. - pp. 2909-2947.
54. Kumar J., Li L., Jiang X. L., Kim D. Y., Lee T. S., Tripathy S. Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers// *Applied Physics Letters*. – 1998. – Volume 72. – pp. 2096–2098.
55. Labarthe F. L., Rochon P., Natansohn A. Polarization analysis of diffracted orders from a birefringence grating recorded on azobenzene containing polymer// *Applied Physics Letters*. – 1999. – Volume 75. – pp. 1377-1379.
56. Latvijas Padomju Enciklopēdija/ Galv. red. Jērāns P. – Rīga: Galvenā enciklopēdiju redakcija, 1. sējums. – 1981. – 782 lpp.
57. Lee S. H., Balasubramanian S., Kim D. Y., Viswanathan N. K., Bian S., Kumar J., Tripathy, S. K. Azo polymer multilayer films by electrostatic self-assembly and layer-by-layer post azo functionalization// *Macromolecules*. – 2000. – Volume 33. – pp. 6534-6540.

58. Lee T. S., Kim D. Y., Jiang X. L., Li L., Kumar J., Tripathy S. Synthesis and optical properties of polyureas with azoaromatic groups in the main chain// *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1997. – Volume 198. – pp. 2279-2289.
59. Lefin P., Fiorini C., Nunzi J. M. Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes// *Optical Materials*. – 1998. – Volume 9. – pp. 323–328.
60. Mahadevan S., Giridhar A., Singh A. K. Chemical ordering and topological effects in chalcogenide glass systems// *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. – 1995. – Volume 33. – pp. 643-652.
61. Malinovsky V. K., Sokolov A. P., Zhdanov V. G. Amplitude of photostructural changes in chalcogenide vitreous semiconductors// *Solid State Communications*. – 1984. – Volume 51. – pp. 647-650.
62. Matsui T., Oaki M., Yoshino K., Kajzar F. Fabrication of Flexible Distributed Feedback Laser Using Photoinduced Surface Relief Grating on Azo-Polymer Film as a Template// *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2002. – Volume 41. – pp. L1386-L1388.
63. Matsuoka S. *Relaxation Phenomena in Polymers*. – New York: Hanser, 1992. – 144 p.
64. Meneghini Ch., Villeneuve A. As_2S_3 photosensitivity by two-photon absorption: holographic gratings and self-written channel waveguides// *Journal of Optical Society of America B*. – 1998. – Volume 15. – pp. 2946-2950.
65. Messaddeq S. H., Tikhomirov V. K., Messaddeq Y., Lezal D., Siu Li M. Light-induced relief gratings and a mechanism of metastable light-induced expansion in chalcogenide glasses// *Physical Review B*. – 2001. – Volume 63. – pp. 224203-224207.
66. Moharam M. G., Gaylord T. K., Magnusson R. Criteria for Raman-Nath regime diffraction by phase gratings// *Optics Communications*. – 1980. – Volume 32. – pp. 19-23.
67. Moharam M. G., Gaylord T. K. Diffraction analysis of dielectric surface-relief gratings// *Journal of the Optical Society of America*. – 1982. – Volume 72. – pp. 1385-1392.
68. Mott N. F., Davis E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. 2nd edition. – New York: Oxford University Press, 1979. – 604 p.
69. Nath N. S. The diffraction of light by supersonic waves// *The Proceedings of the Indian Academy of Sciences*. – 1938. – Volume A8. – pp. 499-503.
70. Neilands O. *Organiskā ķīmija*. – Rīga: Zvaigzne, 1977. – 798 lpp.

71. Noble A. Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzidins// *Annalen der Chemie und Pharmacie*. – 1856. – Volume 98. – 253-256 pp.
72. Ogusu K., Hosokawa Y., Maeda S., Minakata M., Li H. Photo-oxidation of As_2Se_3 , Ag- As_2Se_3 , and Cu- As_2Se_3 chalcogenide films// *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – Volume 351. – pp. 3132-3138.
73. Ozols A. O. Diffraction efficiency of thin amplitude-phase holograms// *Optics and Spectroscopy*. – 1977. – Volume 42. – pp. 93-96.
74. Ozols A., Kampars V., Reinfelds M., Kokars V. Hologram recording in azobenzene oligomers// *Proceedings of SPIE*. – 2003. – Volume 5123. – pp. 102-109.
75. Ozols A., Kokars V., Augustovs P., Uiska I., Traskovskis K., Mezinskis G., Pludons A., Saharov D. Polarization dependence of holographic recording in glassy azocompounds// *Lithuanian Journal of Physics*. – 2010. – Volume 50. – pp. 17-25.
76. Ozols A., Nordman N., Nordman O. Mechanisms of holographic recording in amorphous semiconductor films// *Proceedings of SPIE*. – 1998. – Volume 3347. – pp. 247-258.
77. Ozols A., Nordman N., Nordman O., Riihola P. Model of holographic recording in amorphous chalcogenide films using subband-gap light at room temperature// *Physical Review B*. – 1997. – Volume 55. – pp. 14236–14244.
78. Ozols A., Nordman N., Salminen O., Riihola P. Holographic recording in amorphous semiconductor films// *Proceedings of SPIE*. – 1997. – Volume 2968. – pp. 282-291.
79. Ozols A., Ozols K., Ivanovs G. Phase conjugation properties of a-As-S-Se films// *Proceedings of SPIE*. – 2006. – Volume 6180. – pp. 61801O.1-61801O.6.
80. Ozols A., Reinfelds M. Angular selectivity of thin gratings// *Proceedings of SPIE*. – 2006. – Volume 5946. – pp. 59461H1-59461H12.
81. Ozols A., Reinfelds M. Polarization holograms and diffraction anisotropy in amorphous chalcogenides// *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. – 2004. – Volume 6. – pp. S134-S141.
82. Ozols A., Reinfelds M. Holographic properties of dielectric crystals and amorphous semiconductor films// *Proceedings of SPIE*. – 2001. – Volume 4358. – pp. 64-75.
83. Ozols A., Reinfelds M., Kampars V., Kokars V. Structure optimization of azobenzene oligomers for holography// *Physica Status Solidi (c)*. – 2005. – Volume 2. – pp. 673-676.

84. Ozols A., Reinfeldē M., Saharov D., Kundzins K., Kampars V., Kokars V. Holographic recording of surface relief gratings in tolyle-based azobenzene oligomers// *Thin Solid Films*. - 2008. – Volume 516. – pp. 8887-8892.
85. Ozols A., Reinfeldē M., Teteris J. Effect of reflections on phase hologram recording in amorphous As-S-Se films// *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2002. - Volume 157. – pp. 1167-1171.
86. Ozols A., Saharov D. Sub-bandgap light hologram recording in amorphous chalcogenides. *Proceedings of SPIE*. – 2007. – Volume 6596. – pp. 65961C-1 - 65961C-6.
87. Ozols A., Saharov Dm., Kampars V., Kokars V., Kreicberga J. Ratyeva S. Holographic properties of azobenzene oligomers with differently bonded chromophore groups// *Physica Status Solidi (c)*. – 2007. – Volume 4. – pp. 1360-1363.
88. Ozols A., Saharov D., Kokars V., Kampars V., Maleckis A., Mezinskis G., Pludons A. Holographic recording of surface relief gratings in stilbene azobenzene derivatives at 633 nm// *Abstracts of ICDIM2008 – 16th International Conference on Defects in Insulating Materials 24 – 29 August 2008 - Aracaju, SE, Brasil*. – p. 21.
89. Ozols A., Saharovs Dm., Reinfeldē M. Holographic recording in amorphous As_2S_3 films at 633 nm// *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. - Volume 352. – pp. 2652-2656.
90. Ozols A., Salminen O., Reinfeldē M. Relaxational self-enhancement of holographic gratings in amorphous As_2S_3 films// *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Volume 75. – pp. 3326-3334.
91. Ozols A., Salminen O., Riihola P., Mönkkönen P. Nonlinear exposure dependence of the holographic recording and relaxational structural changes in amorphous As_2S_3 films// *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Volume 79. – pp. 3397-3402.
92. Paterson J., Natansohn A., Rochon P., Callender C. L., Robitaille L. Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene containing polymers for coupling light into slab waveguides// *Applied Physics Letters*. – 1996. – Volume 69. – pp. 3318-3320.
93. Pedersen T. G., Johansen P. M., Holme N. C. R., Ramanujam P. S., Hvilsted S. Mean-Field Theory of Photoinduced Formation of Surface Reliefs in Side-Chain Azobenzene Polymers// *Physical Review Letters*. – 1998. – Volume 80. – pp. 89-92.

94. Pfeiffer G., Paesler M. A., Agarwal S. C. Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens// *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1991. – Volume 130. – pp. 111-143.
95. Popescu M. A. *Non-Crystalline Chalcogenides*. – Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 388 p.
96. Rasmussen P. H. Ramanujam P. S., Hvilsted S., Berg R. H. A remarkably efficient azobenzene peptide for holographic information storage// *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Volume 121. – pp. 4738-4743.
97. Rau H. Azo compounds// *Photochromism: Molecules and Systems* (Dürr H. and Bouas-Laurent H., Eds.). – Amsterdam: Elsevier, 2006. – pp. 165-192.
98. Rau H. Photoisomerization of azobenzenes// *Photochemistry and Photophysics* (Rabek J. F., Ed.). – Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 1990. – Volume 2. – pp. 119-141.
99. Rau H. Spektroskopische Eigenschaften organischer Azoverbindungen// *Angewandte Chemie*. - 1973. - Volume 85. - pp. 248-258.
100. Rauhvargers A. *Vispārīgā ķīmija*. – Rīga: Zinātne, 1996. – 383 lpp.
101. Reinfelds M., Teteris J. Holographic recording in As-S-Se and As-S systems using $\lambda=0.632 \mu\text{m}$ laser// *Abstracts of the 25th Scientific Conference*. – Rīga: LU Cietvielas fizikas institūts, 2009. – p. 18.
102. Righini G. C., Verciani A., Pelli S., Guglielmi M., Martucci A., Fick J., Vitrant G. Sol-gel glasses for nonlinear optics// *Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A*. – 1996. – Volume 5. – pp. 655-666.
103. Rochon P., Batalla E., Natansohn A. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films// *Applied Physics Letters*. – 1995. – Volume 66. – pp. 136-138.
104. Ross D. J., Blanc J. Photochromism by cis-trans isomerization// *Photochromism in Techniques of Chemistry* (Brown, G. H., Ed.). – New York: Wiley-Interscience, 1971. – 876 p.
105. Saharov D., Ozols A. DFWM of focused laser beams in a-As₂S₃ and azobenzene oligomer films// *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. – 2009. – Volume 20. – pp. S395-S399.
106. Saharov D., Ozols A., Kokars V., Kampars V., Mezinskis G., Maleckis A., Pludons A., Jansone M. Relaxation effect of stilbene azobenzene derivatives on their holographic properties// *Journal of Physics: Conference Series*. – 2007. – Volume 93. – p. 012029.

107. Salimonia A., Galstian T. G., Villeneuve A. Optical Field-Induced Mass Transport in As_2S_3 Chalcogenide Glasses// *Physical Review Letters*. – 2000. – Volume 85. – pp. 4112-4115.
108. Salminen O., Ozols A., Riihola A., Mönkkönen, P. Intensity threshold for holographic recording in Amorphous As_2S_3 films// *Journal of Applied Physics*. – 1995. – Volume 78. – pp. 718-722.
109. Schwartz K. Real time optical recording materials: basic principles and applications// *Journal of information recording*. – 1996. – Volume 22. – pp. 289-311.
110. Schwartz K. *The Physics of Optical Recording*. – Berlin: Springer-Verlag, 1993. – 191 p.
111. Sekkat Z., Knoll W. *Photoreactive organic thin films*. – New York: Academic Press, 2002 – 560 p.
112. Shpotyuk O. I. Photostructural transformations in amorphous chalcogenide semiconductors// *Physica Status Solidi (b)*. – 1974. – Volume 183. – pp. 365-374.
113. Sriksirin T., Laschitsch A., Neher D., Johannsmann D. Light-induced softening of azobenzene dye-doped polymer films probed with quartz crystal resonators// *Applied Physics Letters*. – 2000. – Volume 77. – pp. 963–965.
114. Stracke A., Wendorff J. H., Goldmann D., Janietz D. Optical storage in a smectic mesophase: thermal amplification of light-induced chromophore orientations and surface relief gratings// *Liquid Crystals*. – 2000. – Volume 27. – pp. 1049-1057.
115. Stracke A., Wendorff J. H., Goldmann D., Janietz D., Stiller B. Gain effects in optical storage: Thermal induction of a surface relief grating in a smectic liquid crystal// *Advanced Materials*. – 2000. – Volume 12. – pp. 282–285.
116. Stradins P., Shvarts K., Teteris J. The relation of photo and thermal components of photoinduced changes in amorphous semiconductors// *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1989. – Volume 114. – pp. 79-81.
117. Suhara T., Nishihara H., Koyama J. Hologram recording in amorphous semiconductor films// *Electronics and Communications in Japan*. – 1976. – Volume J59-C. – pp. 116-122.
118. Sukwattanasinitt M., Lee D. C., Kim M., Wang X. G., Li L., Yang K., Kumar J., Tripathy S. K., Sandman, D. J. New processable, functionalizable polydiacetylenes// *Macromolecules*. – 1999. – Volume 32. – pp. 7361-7369.

119. Sumaru K., Yamanaka T., Fukuda T., Matsuda H. Photoinduced surface relief gratings on azopolymer films: Analysis by a fluid mechanics model// *Applied Physics Letters*. – 1999. – Volume 75. – pp. 1878–1880.
120. Švarcs K., Ozols A. *Hologrāfija – revolūcija optikā*. – Rīga: Zinātne, 1975. – 208 lpp.
121. Tanaka K. Photoinduced processes in chalcogenide glasses// *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1996. – Volume 1. – pp 567-571.
122. Tanaka K., Hisakuni H. Photoinduced phenomena in As_2S_3 glass under sub-bandgap excitation// *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1996. – Volumes 198-200. – pp. 714-718.
123. Tanaka K., Ohtsuka Y. Composition dependence of photo-induced refractive index changes in amorphous As-S films// *Thin Solid Films*. – 1979. – Volume 57. – pp. 59-64.
124. Teteris J. Holographic recording in amorphous chalcogenide semiconductor films// *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2002. – Volume 4. – pp. 687-697.
125. Teteris J. Holographic recording in amorphous chalcogenide thin films// *Current Opinion in Solid State&Materials Science*. – 2003. – Vol. 7. – 127-134 pp.
126. Teteris J. Lāzeru starojuma izmantošana materiālu nanostrukturēšanā// LU CFI 26. zinātniskas konferences tēzes. – Rīga: Latvijas Universitāte, 2010. – 20. lpp.
127. Tikhomirov V. Photoinduced elliptical birefringence and dichroism in glassy semiconductors// *Soviet physics. Semiconductors*. – 1992. – Volume 26. – pp. 794-800.
128. Tikhomirov V. K., Asatryan K., Galstian T. V., Vallee R., Seddon A. B. Photoinduced volume changes related to photoinduced anisotropy in chalcogenide glasses. *Philosophical Magazine Letters*. – 2003. – Volume 83. – pp. 117-124.
129. Tripathy S. K., Kumar J., Kim D. Y., Li L., Xiang X. L. Novel photoprocessing using photo-dynamic azobenzene polymers// *Naval Research Reviews*. – 1997. – Volume 2. – pp. 1-9.
130. Tripathy S. K., Viswanathan N., Balasubramanian S., Bian S., Li L., Kumar J. Polarization dependent holographic write, read and erasure of surface relief gratings on azopolymer films// *Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics: New Phenomena, Materials and Applications* (Kajzar F., Agranovich M. V., Eds.). – Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000. – 551 p.

131. Tripathy S. K., Viswanathan N. K., Balasubramanian S., Kumar, J. Holographic fabrication of polarization selective diffractive optical elements on azopolymer film// *Polymers of Advanced Technologies*. – 2000. – Volume 11. – pp. 1-5.
132. Trunov M. L., Bilanich V. S. Photoplastic Phenomena in Chalcogenide Glasses// *Journal of Optoelectronics and Avanced Materials*. – 2003. – Volume 5. – pp. 1085-1091.
133. Tsukerman V. G. Hologram recording in chalcogenide materials of the As-S system// *New Recording Media for Holography* (Barachevsky V. A., Ed.). – Moscow: Nauka, 1983. – pp. 45-64.
134. Turnbull D. Phase stability of glasses// *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1988. - Volume 102. – pp. 117-124.
135. Ueda H., Tanino T., Ando H., Nakano H., Shirota Y. Significant Effect of Molecular Structure on Surface Relief Grating Formation for Novel Azobenzene-Based Photochromic Amorphous Molecular Materials// *Chemistry Letters*. – 2004. – Volume 33. – pp. 1152-1153.
136. Valters R. Organiskā ķīmija (pamatkurss). - Rīga: RTU Izdevniecība, 2007. - 187 lpp.
137. Victor J. G., Tokelson J. M. On measuring the distribution of local free-volume in glassy polymers by photochromic and fluorescence techniques// *Macromolecules*. – 1987. – Volume 20. – pp. 2241-2250.
138. Viswanathan N. K., Balasubramanian S., Li L., Kumar J., Tripathy S. K. Surface-Initiated Mechanism for the Formation of Relief Gratings on Azo-Polymer Films// *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – Volume 102. – pp. 6064-6070.
139. Viswanathan N. K., Balasubramanian S., Li L., Tripathy S. K., Kumar J. A detailed investigation of the polarization-dependent surface-relief-grating formation process on azo polymer films// *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1999. – Volume 38. – pp. 5928-5937.
140. Viswanathan N. K., Kim D. Y., Bian S. P., Williams J., Liu W., Li L., Samuelson L., Kumar J., Tripathy S. K. Surface relief structures on azo polymer films. *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – Volume 9. – pp. 1941–1955.
141. White J. O., Yariv A. Spatial information processing and distortion correction via four-wave mixing// *Optical Engineering*. – 1982. – Volume 21. – pp. 224–230.
142. Wikipedia. Die freie Enzyklopädie: Eilhard Mitscherlich / Internet. - http://de.wikipedia.org/wiki/Eilhard_Mitscherlich

143. Wikipedia. The Free Encyclopedia: Polystyrene / Internet. - <http://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene>
144. Willard G. W. Criteria for Normal and Abnormal Ultrasonic Light Diffraction Effects// The Journal of Acoustical Society of America. – 1949. – Volume 21. – pp. 101-108.
145. Wyman G. The cis-trans isomerization of conjugated compounds// Chemical Reviews. – 1955. – Volume 55. – pp. 625-667.
146. Yariv A. Phase-conjugate optics and real time holography// IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1978. – Volume 14. – pp. 650-660.
147. Yariv A. Author's reply// IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1979. – Volume 15. – pp. 524-525.
148. Yonezawa F. Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors: proceedings of the Kyoto Summer Institute, Kyoto, Japan, September 8-11, 1980. – Berlin: Springer-Verlag, 1981. – p. 104.
149. Zhao Y., Ikeda T. Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals. - Hoboken, New Jersey, US: John Wiley and Sons, 2009. – 522 p.
150. Белоус В. М., Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Механизмы высокотемпературной голографической записи в материалах состава As-S// Физика Твёрдого Тела. – 1996. – Том 38. – с. 379-390.
151. Большая Советская Энциклопедия. 3-е изд. Гл. ред. Прохоров А. М. – Москва: Советская энциклопедия, 1972. – том 8. – 592 с.
152. Бородкин Б. Ф. Химия красителей. – Москва: Химия, 1981 – 248 с.
153. Винецкий В. Л., Кухтарев Н. В. Динамическая голография. – Киев: Наукова думка, 1983. – 127с.
154. Григорянц А. Г., Соколов А. А. Лазерная резка металлов. – Москва: Высшая школа, 1998. – 128 с.
155. Гудмен Дж. Введение в Фурье оптику. – Москва: Мир, 1970. – 364 с.
156. Клингер М. И. Низкотемпературные свойства и локализованные электронные состояния стёкол. – 1987. – Успехи Физических Наук. – Том 152. – стр. 623-652.
157. Коломиец Б. Т., Павлов Б. В. Оптические параметры стеклообразных халькогенидов мышьяка// Оптика и спектроскопия. – 1967. - т. 6, вып. 2. – 433-450 с.
158. Колфилд Г. Оптическая голография. – Москва: Мир, 1982. – т.1. – 374с.
159. Колфилд Г. Оптическая голография. – Москва: Мир, 1982. – т.2. – 736 с.

160. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. – Москва: Мир, 1973. – 686 с.
161. Лятичев И. Я., Литвак И. И., Ощепов Н. А. Приборы на аморфных полупроводниках и их применение. – Москва: Советское радио, 1976. – 127 с.
162. Сороко Л. М. Основы голографии и когерентной оптики. – Москва: Наука, 1971. – 616 с. (1.1)
163. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. – Москва, Химия, 1984 – 592 с.
164. Озолс А. О. Фотофизические процессы в неорганических материалах при записи голограмм. – Диссертация, Рига-Саласпилс, 1979. – 269с.
165. Тетерис Я. А., Скуинь Г. Я. Фото- и радиационно-индуцированные изменения оптических свойств в As_2S_3 // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. – 1991. – Volume 2. – pp. 46-50.
166. Тугов И. И., Костыркина Г. И. Химия и физика полимеров. – Москва: Химия, 1989. – 432 с.
167. Физическая Энциклопедия/ Гл. ред. Прохоров А. М. – Москва: Советская энциклопедия, т.1. – 1988. – 704 с.
168. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. 6-е изд. – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1954. – т. 1. – 797 с.
169. Шабаров Ю. С. Органическая химия: Часть 1. Нециклические соединения. Москва: Химия, 1994. – 496 с.
170. Шабаров Ю. С. Органическая химия: Часть 2. Циклические соединения. Москва: Химия, 1994. – 848 с.
171. Шварц К. К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. – Рига: Зинатне, 1986. – 232с.
172. Шварц К. К., Готлиб В. И., Кристапсон Я. Ж. Оптические регистрирующие среды. Рига: Зинатне, 1976. – 184 с.
173. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. – Москва: Высшая школа, 1981 . – 656 с.

Pateicības vārdi

Gribu izteikt pateicību manam zinātniskajam vadītājām profesoram Andrim Ozolam par viņa nenovērtējamu palīdzību promocijas darba izstrādē, kā arī profesoram Valdim Kokaram par konsultācijām un darba apspriešanu, vadošajai pētniecei no Latvijas Universitātes Mārai Reinfeldai, studentiem Kristīnei Lazdovičai, Ansim Maļeckim, Artūram Plūdonam un Sarmītei Ratjevai par palīdzību eksperimentos.

Šis darbs ir izpildīts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu.

Dmitrijs Saharovs

Rīga, 2012.